

MÉTODO PARA PREPARAR UNA SOLUCIÓN ACUOSA DE POLIACRILAMIDA

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se refiere a un método para preparar una solución acuosa de poliacrilamida.

ESTADO DE LA TÉCNICA RELACIONADO

Las poliacrilamidas y sus copolímeros con otros monómeros se utilizan en muchas aplicaciones, tales como minería, tratamiento de agua, tratamiento de aguas residuales, fabricación de papel, perforación de pozos petroleros, producción de petróleo y agricultura. Los comonómeros comunes para acrilamida son ácido acrílico y sus sales ("poliacrilamida aniónica") y éster catiónico de ácido acrílico ("acrilamida catiónica"). La utilidad de estos polímeros se relaciona de manera directa con su estructura química, funcionalidad y masa molecular. La alta polimerizabilidad de los monómeros permite la preparación de polímeros de masa molecular alta, que son útiles como floculantes y espesantes.

Las poliacrilamidas de masa molecular alta que tienen un peso molecular promedio en peso $> 10^6$ g/mol se pueden usar en la exploración y producción de aceite mineral, en particular, como modificadores de reología para fluidos de perforación acuosos o como espesantes en fluidos de inyección acuosos para recuperación mejorada de petróleo. Las técnicas de recuperación mejorada de petróleo que utilizan fluidos acuosos espesados también se denominan "inyección de polímero". Además, las poliacrilamidas de peso molecular alto también se pueden usar como agente de floculación para desechos y suspensiones en actividades de minería.

En particular, estas poliacrilamidas de peso molecular alto pueden ser elaboradas mediante polimerización de gel. En la polimerización de gel, una solución monomérica acuosa que tiene una concentración de monómeros relativamente alta, por ejemplo, de 20 % en peso a 35 % en peso, se polimeriza mediante iniciadores de polimerización adecuados, formado así un gel polimérico sólido. Los geles poliméricos formados se convierten en polvos de polímero desmenuzando el gel en partes más pequeñas mediante una o más etapas de disminución del tamaño, mediante secado de las piezas de gel, por ejemplo, en una secadora de lecho fluidizado, y luego, tamizado, trituración y envasado. En general, se utilizan lubricantes y auxiliares antiadherentes para facilitar el procesamiento del gel polimérico. Los polvos obtenidos se envasan y se envían a los clientes.

Para el uso en aplicaciones de inyección de polímero o minería, se utilizan soluciones acuosas diluidas de poliacrilamidas. Las concentraciones comunes del polímero están en el rango de 0,05 % en peso a 0,5 % en peso. Por lo tanto, para el uso, los polvos de poliacrilamidas deben ser disueltos nuevamente en fluidos acuosos. Disolver polímeros de peso molecular alto en agua es un proceso extenso y difícil de realizar sin degradar los polímeros. Es necesario que los clientes tengan en el sitio equipos adecuados para disolver los polvos de peso molecular alto de poliacrilamidas.

En general, el gel polimérico obtenido a partir de polimerización de gel comprende de 65 % a 80 % de agua. Los polvos de poliacrilamidas mencionados anteriormente aun comprenden un poco de agua residual que puede ser de 4 a 12 % en peso. Por lo tanto, secar los geles poliméricos no significa eliminar un poco de humedad residual, pero por kg de gel polimérico alrededor de 0,55 a 0,75 kg de agua deben ser retirados, o, en otras palabras, por kg de polvo de polímero producido, también se “producen” de 1,5 a 2,5 kg de agua.

Se sabe que secar los geles requiere gran energía y, por lo tanto, los costos operacionales del secado son altos. Se sabe también que se necesitan secadoras de alto rendimiento a fin de secar los geles poliméricos. Además, también son necesarios equipos para otras etapas de procesamiento posterior, reducción del tamaño, tamizado y trituración. Por lo tanto, la inversión de capital para la totalidad del procesamiento posterior, reducción del tamaño, secado, tamizado, trituración es significativa con respecto a la inversión de capital total. Además, las etapas del proceso luego de cortar el gel polimérico húmedo en general implican una gran cantidad de polvo, lo que genera etapas de procesamiento tales como secado en lecho fluidizado, trituración, molienda, transporte neumático, envasado, transporte al sitio del cliente, desempacado, dosificación en el equipo de disolución y similares. Este polvo de polímero se descarta o se trata con gran esfuerzo para mantener el polvo en el proceso mediante su incorporación en el producto final. Sin embargo, las emisiones de polvo al ambiente aún se generan, por ejemplo, en la descarga o en la etapa de disolución final del cliente. Todos los puntos mencionados anteriormente representan pérdidas de producto, exposición de los trabajadores o pérdida de energía.

Para recuperación mejorada de petróleo o aplicaciones en minería, se requieren grandes cantidades de poliacrilamidas disponibles en un sitio, en decir, en un yacimiento petrolífero o un área de minería. Por ejemplo, incluso para inyección en un yacimiento petrolífero de tamaño mediano puede ser necesario inyectar algunos miles de m³ de solución polimérica por día en la formación de aceite mineral y, en

general, el proceso de inyección de polímero continúa durante meses o incluso años. Para una concentración de polímero de sólo 0,2 % en peso y una velocidad de inyección de 5000 m³, se necesitan 10 t de polvo de polímero por día y se deben disolver en un fluido acuoso.

Se sugirió fabricar poliacrilamidas en el sitio.

ZA 8303812 describe un proceso para preparar poliacrilamidas que comprende polimerizar acrilamida y, opcionalmente, comonomeros adecuados en el sitio y transferir el polímero formado al lugar de uso deseado sin secarlo ni concentrarlo. La polimerización se puede realizar como una polimerización en emulsión, una polimerización en microesferas o como una polimerización en solución / dispersión. El polímero se puede bombear desde el reactor de polimerización hasta la posición en el sitio en donde se usa.

US 4.605.689 A describe un proceso de dos etapas para convertir gel de poliacrilamida, preferentemente, que comprende de 6 a 15 % en peso de polímero sólido en soluciones acuosas diluidas adecuadas para usar en la recuperación secundaria de petróleo. Inicialmente, el gel de poliacrilamida se convierte en una suspensión de partículas de gel pequeñas en agua, lo que forma un concentrado de solución homogéneo que luego se diluye fácilmente para obtener el fluido hidráulico final sin degradación de polímero significativa. La solución de gel se pasa a través de unidades de corte estáticas con agua disponible a fin de proporcionar una suspensión uniforme de sólidos de gel particulado que tiene un contenido de sólidos poliméricos deseado sin degradar sustancialmente el polímero, es decir, sin reducir su peso molecular.

WO 2016/006556 A1 describe un método para producir un compuesto usando un reactor de tanque continuo, que se proporciona con dos o más tanques de reacción para producir el compuesto y con una tubería de alimentación de líquido de reacción que alimenta un líquido de reacción de un tanque de reacción corriente arriba a un tanque de reacción corriente abajo, en donde el método se caracteriza porque el número de Reynold del líquido de reacción que fluye en la tubería de alimentación de líquido de reacción se configura para ser 1800-22000. El compuesto puede ser acrilamida producida mediante conversión de acrilonitrilo mediante un biocatalizador. El reactor de tanque puede estar montado en un contenedor portátil. Sin embargo, WO 2016/006556 A1 no describe ningún procesamiento adicional de la solución de acrilamida obtenida.

A pesar de las sugerencias, la mayoría de las poliacrilamidas usadas en

aplicaciones en minería y yacimientos petrolíferos en la actualidad se venden como polvos, a pesar de que esto también requiere preparación de alto costo y amplios conocimientos para disolverlo nuevamente en el sitio de aplicación.

Una de las razones de la falla son los costos de transporte de la solución acuosa de acrilamida hacia lugares alejados. En general, la acrilamida se fabrica mediante hidrólisis de acrilonitrilo en presencia de un catalizador adecuado. En el estado de la técnica se sabe usar un catalizador de cobre, tal como cobre Raney, para la hidrólisis. La hidrólisis se realiza a temperaturas de alrededor de 120 °C bajo presión. El catalizador se separa de la mezcla de reacción y se recicla, y el acrilonitrilo no hidrolizado también se debe reciclar. El proceso genera una solución acuosa que comprende alrededor de 30 a 50 % en peso de acrilamida. En el estado de la técnica también se sabe usar biocatalizadores tales como nitrilo hidratasa. Con biocatalizadores, la hidrólisis ya es posible a temperaturas y presiones bajas. El proceso también genera una solución acuosa que comprende alrededor de 30 a 50 % en peso de acrilamida. Por lo tanto, el uso de 30 a 50 % de solución acuosa de acrilamida significa transportar al menos el doble de material en comparación con transportar polvo de poliacrilamida únicamente.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para preparar una solución acuosa de poliacrilamida que es adecuada para minimizar o superar los problemas anteriores. En particular, es un objeto de la presente invención proporcionar un proceso para preparar una solución acuosa de poliacrilamida que permita la instalación compacta, transportable y que ahorre energía para la producción en el sitio de poliacrilamida o copolímeros de acrilamida.

SÍNTESIS

En la presente, se describe un método para preparar una solución acuosa de poliacrilamida.

Las formas de realización del método descrito tienen las características de la reivindicación independiente. Formas de realización particulares, que se pueden obtener de manera aislada o en cualquier combinación arbitraria, se enumeran en las reivindicaciones independientes.

Como se usa en adelante, los términos “tener”, “comprender” o “incluir” o cualquier variación gramatical arbitraria de estos, se utilizan de manera no exclusiva. Por lo tanto, estos términos se pueden referir a una situación en donde, además de la característica introducida por estos términos, no están presentes otras características en la entidad descrita en este contexto, y a una situación en donde están presentes

una o más características adicionales. A modo de ejemplo, las expresiones “A tiene B”, “A comprende B” y “A incluye B” se pueden referir a una situación en donde, además de B, no hay otro elemento presente en A (es decir, una situación en donde A consiste de manera única y exclusiva en B), y a una situación en donde, además de B, uno o más elementos adicionales están presentes en una entidad A, tal como elemento C, elementos C y D o incluso elementos adicionales.

Además, se debe tener en cuenta que las expresiones “al menos un”, “uno o más” o expresiones similares que indican que una característica o un elemento puede estar presente una o más veces, serán usadas, en general, al presentar la característica o el elemento respectivos. En adelante, en la mayoría de los casos, al referirse a la característica o el elemento respectivos, las expresiones “al menos un” o “uno o más” no se repetirán, sin importar el hecho de que la característica o el elemento respectivos pueden estar presentes una o más veces.

Además, como se usa en adelante, las expresiones "en particular", "más en particular", "específicamente", "más específicamente", "preferentemente", "con mayor preferencia" o expresiones similares se utilizan en conjunto con características opcionales, sin limitar las posibilidades alternativas. Por lo tanto, las características presentadas mediante estas expresiones son características opcionales y no pretenden limitar el alcance de las reivindicaciones de ninguna manera. La persona del oficio de nivel medio reconocerá que la invención se puede realizar usando características alternativas. De manera similar, las características presentadas por "en una forma de realización de la invención" o expresiones similares pretenden ser características opcionales, sin limitar de ninguna manera las formas de realización alternativas de la invención, sin limitar de ninguna manera el alcance de la invención, y sin limitar de ninguna manera la posibilidad de combinar las características presentadas de esta manera con otras características opcionales o no opcionales de la invención.

Un método para preparar una solución acuosa de poliacrilamida de acuerdo con la presente invención comprende las etapas siguientes, en particular, en el orden indicado:

- hidratar acrilonitrilo en agua en presencia de un biocatalizador capaz de convertir acrilonitrilo en acrilamida a fin de obtener una solución de acrilamida,
- polimerizar de manera directa la solución de acrilamida a fin de obtener un gel de poliacrilamida, y
- disolver de manera directa el gel de poliacrilamida mediante la adición de agua

para obtener una solución acuosa de poliacrilamida.

Como se usa en la presente, la expresión “de manera directa” significa que dos etapas del método de acuerdo con la presente invención se realizan inmediatamente de manera sucesiva, de manera tal que haya un proceso continuo de estas dos etapas. El procesamiento de manera directa evita cualquier demora innecesaria o técnicamente inevitable entre dos etapas sucesivas del proceso. Por lo tanto, estas dos etapas del proceso pueden ser interrumpidas solo por eventos inesperados o técnicamente inevitables a fin de que sean realizadas directamente en el sentido que se usa en la presente. Por lo tanto, un producto resultante de una etapa anterior del método no se almacena durante un tiempo determinado, se transporta mediante dispositivos externos, tales como barcos o vehículos, y se proporciona a un sitio para realizar la etapa del proceso posterior, sino que hay una conexión directa entre las dos etapas del método. En otras palabras, la expresión “de manera directa” se debe entender como “mediante una conexión directa”. Es evidente que esto no excluye ninguna etapa de proceso que se realice en línea, tal como la eliminación o separación de determinados ingredientes mediante filtración o el suministro de cualquier aditivo, tal como agua. Naturalmente, si las aplicaciones técnicas lo requieren, el producto de una etapa anterior del método se puede amortiguar temporalmente. Por ejemplo, “polimerización directa de una solución de acrilamida” significa que la solución de acrilamida resultante de la conversión de acrilonitrilo en acrilamida en el primer sitio no se almacena y/o se transporta a un segundo sitio, sino que se suministra de manera directa desde el primer sitio al segundo sitio, tal como mediante tuberías, líneas o similares, en donde las tuberías, líneas o similares conectan el primer sitio con el segundo sitio mediante un tanque amortiguador. Por lo tanto, el proceso de polimerización comienza inmediatamente cuando finaliza la conversión de acrilonitrilo en acrilamida. En consecuencia, un espacio de tiempo entre la conversión de acrilonitrilo en acrilamida y la polimerización de la acrilamida resultante disminuye a un mínimo.

El término “acrilamida” también incluye metacrilamida. Preferentemente, el término “acrilamida” significa acrilamida como tal.

La hidratación de acrilonitrilo en agua en presencia de un biocatalizador capaz de convertir acrilonitrilo en acrilamida a fin de obtener una solución de acrilamida evita el uso de cualquier catalizador potencialmente problemático, tal como cobre, que también se puede usar, en principio, para convertir acrilonitrilo en acrilamida. Por lo tanto, el uso de un biocatalizador evita problemas de pérdidas. Además, mediante el

uso de biocatalizadores para convertir acrilonitrilo en acrilamida, en lugar de otros catalizadores tales como cobre, el monómero de acrilamida se puede producir fácilmente a presión y temperatura ambiente, de forma tal que se evita el calentamiento que sería necesario de otra manera. Esto permite la producción del polímero en el sitio a partir de acrilonitrilo. Por lo tanto, se puede ahorrar energía, y la conversión se puede realizar a temperatura ambiente. Los costos de transporte de acrilonitrilo son incluso más bajos que los del polímero, ya que cada kg de acrilonitrilo genera alrededor de 1,5 kg de polímero sólido. En función del volumen, los cálculos son aun más preferibles para el acrilonitrilo debido a la baja densidad aparente del polvo de polímero.

Para la polimerización, la solución acuosa de acrilamida obtenida en la primera etapa se puede usar como tal, obteniendo así homopoliacrilamida. Preferentemente, la solución acuosa se puede mezclar con uno o más comonómeros hidrosolubles monoetilénicamente insaturados, y obtener así copolímeros que comprenden acrilamida y uno o más comonómeros. Los comonómeros monoetilénicamente insaturados adecuados se mencionan a continuación. En una forma de realización de la invención, se pueden utilizar ácido acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metilpropan sulfónico o sus sales como comonómeros. Debido a que la solución acuosa que comprende acrilamida se polimeriza de manera directa a fin de obtener un gel de poliacrilamida, se pueden evitar costos significativos de transporte de soluciones acuosas de acrilamida a lugares lejanos.

La concentración de los monómeros en la solución monomérica acuosa debe ser tal que se forme un gel polimérico acuoso después de la polimerización. Este gel acuoso se puede considerar un sistema polímero-agua en donde existe una estructura de red tridimensional compuesta por macromoléculas o sus asociados y que es capaz de retener cantidades significativas de agua. La red se forma mediante fuerzas físicas. Tal sistema mantiene su forma bajo la acción de su propio peso y difiere, en esta característica, de una solución polimérica. Se proporciona una definición adecuada de un gel polimérico en el artículo de LZ Rogovina et al, Polymer Science, Ser. C, 2008, Vol. 50, N.º 1, pp. 85–92.

El gel de poliacrilamida polimérico acuoso debe comprender al menos 10 % en peso de poliacrilamidas. El gel de poliacrilamida puede comprender de 16 % a 50 %, preferentemente, 18 % a 48 %, con mayor preferencia, 20 % a 45 %, aun con mayor preferencia, 25 % a 40 % y, aun con mayor preferencia, 32 % a 38 % en peso de sólidos de poliacrilamida.

Disolver de manera directa el gel de poliacrilamida mediante la adición de agua a fin de obtener una solución acuosa de poliacrilamida mejora la calidad del producto de la solución acuosa de poliacrilamida resultante. En particular, en procesos convencionales para preparar soluciones acuosas de poliacrilamida, se proporcionan polímeros hidrosolubles en forma de polvos de polímero seco y se convierten en soluciones poliméricas acuosas en el sitio donde se deben usar. Generalmente, esto implica dispersar los polvos de polímero seco en agua y permitir que el polvo de polímero se hidrate y, gradualmente, se disuelva. Esto se logra habitualmente usando un equipo de preparación. Los polímeros particulados hidrosolubles son, por naturaleza, higroscópicos y son considerablemente difíciles de agregar al agua a fin de mezclarlos en soluciones acuosas homogéneas. Si el polvo se agrega al agua de manera incorrecta, las partículas poliméricas hidratantes se pueden adherir al equipo de preparación y/o entre sí, lo que produciría grumos o aglomerados de polímero en la solución polimérica acuosa. Desafortunadamente, estos grumos o aglomerados no tienden a disolverse una vez que se formaron. En general, es importante que las soluciones poliméricas sean sustancialmente homogéneas, ya que, de lo contrario, en los diversos tratamientos químicos en los que se aplican estas soluciones, el equipo de dosificación se puede bloquear o los grumos/aglomerados pueden afectar de manera negativa el proceso particular. Debido a que los polímeros hidrosolubles absorben agua rápidamente y se vuelven pegajosos, se debe tener cuidado en el traslado de polvo de polímero seco al equipo de preparación. Es conveniente que las partículas de polímero permanezcan como entidades individuales y se hidraten por separado. Sin embargo, el equipo de preparación y humectación del material se pueden bloquear debido a que el material particulado se hidrata de manera prematura. Esto puede suceder si las partículas se adhieren a superficies húmedas. Con frecuencia, esto sucede en la proximidad del equipo de humectación en donde el agua se bloquea con el material particulado, por ejemplo, en donde demasiado material particulado o aglomerados de material se cargan en el equipo de mezcla. Esto suele producir que parte del equipo se bloquee con gel o con capas de concreciones que pueden detener el proceso y/o provocar el derramamiento de material particulado. En consecuencia, la operación exigirá mantenimiento frecuente. Por lo tanto, ya que la preparación de polvo se evita con el método de acuerdo con la presente invención, no solo se evitan costos significativos de secado, trituración y similares de la poliacrilamida y la preparación de polvo, sino que la solubilidad y homogeneización de la poliacrilamida son significativamente mejores.

La disolución del gel de poliacrilamida acuoso en agua se puede realizar mediante cualquier técnica.

En una forma de realización, el gel simplemente se puede mezclar con agua en un recipiente adecuado con agitación. A fin de garantizar una disolución rápida del gel de poliacrilamida, con frecuencia es conveniente reducir el tamaño del gel de poliacrilamida y obtener así partículas de gel. Por ejemplo, el gel de poliacrilamida se puede cortar en piezas que tengan un diámetro de 0,5 cm a 5 cm para ser disueltas en agua.

En una forma de realización de la invención, el gel de poliacrilamida se disuelve en agua mediante un mezclador estático. Para la disolución, se alimenta una mezcla de gel de poliacrilamida y agua al mezclador estático.

La expresión “mezclador estático” se conoce en el estado de la técnica y significa un mezclador que no comprende elementos extraíbles para mezclar. Los mezcladores estáticos sirven para mezclado continuo de materiales fluidos. La energía utilizada para mezclar proviene de una pérdida de presión a medida que los fluidos fluyen a través del mezclador estático. La mezcla se logra mediante turbulencia intensa en el flujo de fluidos a ser mezclados. La disolución del gel de poliacrilamida mediante un mezclador estático genera una solución acuosa de poliacrilamida homogénea. Cabe destacar que la expresión “mezclador estático” también abarca un ensamblaje de varios mezcladores estáticos. Por ejemplo, dos o más, tal como tres mezcladores estáticos, se pueden disponer y conectar entre sí en fila. Estos mezcladores estáticos sirven para fines de desmenuzamiento.

El gel de poliacrilamida se puede disolver con un tiempo de reposo en el mezclador estático de 0,05 s a 10 s y, preferentemente, 0,1 s a 2 s, tal como 1,0 s. Como se usa en la presente, la expresión “tiempo de reposo en el mezclador estático” significa el tiempo que tarda una partícula del gel de poliacrilamida en pasar por el mezclador, es decir, desde que ingresa al mezclador hasta ser descargada. Cabe destacar que el mezclador descarga un tipo de suspensión que se espesa y se aclara en pocos minutos, de forma tal que la suspensión se disuelve físicamente luego de pasar a través del mezclador. Por lo tanto, se puede lograr una viscosidad preferida para la solución acuosa de poliacrilamida debido a una degradación bastante menor del polímero.

Naturalmente, el gel de poliacrilamida se puede disolver mediante otros dispositivos en combinación con el mezclador estático, tales como un mezclador disponible en el comercio de Urschel Laboratories, Inc., 1200 Cutting Edge Drive,

Chesterton, Indiana 46304, Estados Unidos de América, por ejemplo, el procesador Comitrol® Modelo 1700, y/o mediante corte por chorro de agua. Por ejemplo, el gel de poliacrilamida se puede desmenuzar mediante un mezclador Urschel y/o corte por chorro de agua y, posteriormente, se puede disolver por completo mediante un mezclador estático.

La persona del oficio de nivel medio puede seleccionar la concentración final de la solución acuosa de poliacrilamida de acuerdo con la aplicación deseada. El gel de poliacrilamida se puede disolver de manera que la solución acuosa de poliacrilamida comprenda 0,03 % a 5,0 % y, preferentemente, 0,05 % a 2,0 % en peso de poliacrilamida. Por lo tanto, la solución acuosa de poliacrilamida se puede utilizar en minería y/o recuperación de petróleo.

El peso molecular promedio en peso M_w de la poliacrilamida fabricada de acuerdo con las presentes invenciones es de $1,0 \cdot 10^6$ g/mol a $50 \cdot 10^6$ g/mol, preferentemente, de $1,5 \cdot 10^6$ g/mol a $30 \cdot 10^6$ g/mol y, con mayor preferencia, $2,0 \cdot 10^6$ g/mol a $25 \cdot 10^6$ g/mol. El peso molecular se puede determinar, por ejemplo, mediante dispersión de luz estática, dispersión de neutrones de ángulo pequeño, dispersión de rayos X o velocidad de sedimentación.

Generalmente, los polímeros tienen viscosidad intrínseca (IV) de al menos 2 dl/g, por ejemplo, de 2 a 40 dl/g, generalmente, de 2 a 35 dl/g, adecuadamente, de 4 a 30 dl/g, con frecuencia, de 5 a 28 dl/g. Otro rango adecuado puede ser de 3 a 12 dl/g, por ejemplo, de 6 a 10 dl/g. Otros rangos adecuados incluyen de 10 a 25 dl/g.

La viscosidad intrínseca de los polímeros se puede determinar preparando una solución acuosa del polímero (0,5-1 % p/p) en función del contenido activo del polímero. Se diluyen 2 g de esta solución polimérica al 0,5-1% hasta 100 ml en un matraz volumétrico con 50 ml de una solución de cloruro de sodio 2 M amortiguada a pH 7,0 (usando 1,56 g de fosfato diácido de sodio y 32,26 g de fosfato ácido disódico por litro de agua desionizada), y el total se diluye hasta la marca de 100 ml con agua desionizada. La viscosidad intrínseca de los polímeros se mide usando un viscosímetro de nivel suspendido número 1 a 25 °C en una solución salina amortiguada 1 M. Los valores de viscosidad intrínseca establecidos se determinan de acuerdo con este método a menos que se indique lo contrario.

Hidratación de acrilonitrilo

El biocatalizador puede codificar la enzima nitrilo hidratasa. Al respecto, no es relevante para la presente invención si el biocatalizador codifica de manera natural

nitrilo hidratasa, o si se sometió a ingeniería genética para codificar la enzima, o si un biocatalizador que codifica de manera natural nitrilo hidratasa se modificó para que pueda producir más nitrilo hidratasa y/o nitrilo hidratasa mejorada. Como se usa en la presente, la expresión “biocatalizador que codifica la enzima nitrilo hidratasa” o similar significa generalmente que el biocatalizador puede, en general, producir y mantener de manera estable nitrilo hidratasa. Esto quiere decir que, como se usa en la presente y como la persona del oficio de nivel medio comprende fácilmente, un biocatalizador, por ejemplo, un microorganismo, que se desea usar de acuerdo con la presente invención que codifica, de manera natural o no natural, nitrilo hidratasa también es capaz en general de producir y mantener de manera estable nitrilo hidratasa. Sin embargo, de acuerdo con la presente invención, también es posible que estos biocatalizadores solo produzcan nitrilo hidratasa durante el cultivo o fermentación del biocatalizador - y así luego contengan nitrilo hidratasa - antes de que se agreguen a un reactor. Por lo tanto, en una forma de realización preferida, el biocatalizador comprende nitrilo hidratasa. En ese caso, es posible que los biocatalizadores no produzcan más nitrilo hidratasa durante los métodos descritos y proporcionados en la presente, sino que actúen solo mediante las unidades de nitrilo hidratasa que produjeron antes y que aun contienen. Como lo comprenderán fácilmente las personas del oficio de nivel medio, también es posible que algunas moléculas de nitrilo hidratasa puedan salir del biocatalizador, por ejemplo, debido a lisis del microorganismo, y actuar libremente en la solución como biocatalizador. Como tal, también es posible que el término “biocatalizador”, como se usa en la presente, abarque la enzima nitrilo hidratasa en sí misma, siempre que pueda convertir acrilonitrilo en acrilamida como se describe y se ejemplifica en la presente. En el contexto de la presente invención, también es posible utilizar directamente nitrilo hidratasa como biocatalizador.

En consecuencia, el biocatalizador puede ser, de manera alternativa o adicional, un microorganismo que produce nitrilo hidratasa. En el contexto de la presente invención, los microorganismos que codifican de manera natural nitrilo hidratasa, que se pueden usar como biocatalizadores en cualquiera de los métodos descritos en la presente, comprenden las especies que pertenecen a un género seleccionado del grupo que consiste en *Rhodococcus*, *Aspergillus*, *Acidovorax*, *Agrobacterium*, *Bacillus*, *Bradyrhizobium*, *Burkholderia*, *Escherichia*, *Geobacillus*, *Klebsiella*, *Mesorhizobium*, *Moraxella*, *Pantoea*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Serratia*, *Amycolatopsis*, *Arthrobacter*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Microbacterium*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Pseudonocardia*,

Trichoderma, *Myrothecium*, *Aureobasidium*, *Candida*, *Cryptococcus*, *Debaryomyces*, *Geotrichum*, *Hanseniaspora*, *Kluyveromyces*, *Pichia*, *Rhodotorula*, *Comomonas* y *Pyrococcus*. En formas de realización preferidas de la invención, el biocatalizador se selecciona de bacterias de los géneros *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Escherichia* y *Geobacillus*.

Los biocatalizadores preferidos que se desean usar en el contexto de cualquiera de los métodos de la presente invención comprenden representantes de los géneros *Rhodococcus*, por ejemplo, *Rhodococcus rhodochrous* (por ejemplo, NCIMB 41164, J1/FERM-BP 1478, M33 o M8), *Rhodococcus pyridinovorans*, *Rhodococcus erythropolis*, *Rhodococcus equi*, *Rhodococcus ruber* o *Rhodococcus opacus*. Otras especies adecuadas como biocatalizador que se desean usar en el contexto de cualquiera de los métodos de la presente invención son, por ejemplo, *Aspergillus niger*, *Acidovorax avenae*, *Acidovorax facilis*, *Agrobacterium tumefaciens*, *Agrobacterium radiobacter*, *Bacillus subtilis*, *Bacillus pallidus*, *Bacillus smithii*, *Bacillus* sp BR449, *Bradyrhizobium oligotrophicum*, *Bradyrhizobium diazoefficiens*, *Bradyrhizobium japonicum*, *Burkholderia cenocepacia*, *Burkholderia gladioli*, *Escherichia coli*, *Geobacillus* sp. RAPc8, *Klebsiella oxytoca*, *Klebsiella pneumonia*, *Klebsiella variicola*, *Mesorhizobium ciceri*, *Mesorhizobium opportunistum*, *Mesorhizobium* sp F28, *Moraxella*, *Pantoea endophytica*, *Pantoea agglomerans*, *Pseudomonas chlororaphis*, *Pseudomonas putida*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas palustris*, *Serratia liquefaciens*, *Serratia marcescens*, *Amycolatopsis*, *Arthrobacter*, *Brevibacterium* sp CH1, *Brevibacterium* sp CH2, *Brevibacterium* sp R312, *Brevibacterium imperiale*, *Brevibacterium casei*, *Corynebacterium nitrilophilus*, *Corynebacterium pseudodiphteriticum*, *Corynebacterium glutamicum*, *Corynebacterium hoffmanii*, *Microbacterium imperiale*, *Microbacterium smegmatis*, *Micrococcus luteus*, *Nocardia globerula*, *Nocardia rhodochrous*, *Nocardia* sp 163, *Pseudonocardia thermophila*, *Trichoderma*, *Myrothecium verrucaria*, *Aureobasidium pullulans*, *Candida famata*, *Candida guilliermondii*, *Candida tropicalis*, *Cryptococcus flavus*, *Cryptococcus* sp UFMG- Y28, *Debaryomyces hanseii*, *Geotrichum candidum*, *Geotrichum* sp JR1, *Hanseniaspora*, *Kluyveromyces thermotolerans*, *Pichia kluyveri*, *Rhodotorula glutinis*, *Comomonas testosteroni*, *Pyrococcus abyssi*, *Pyrococcus furiosus* o *Pyrococcus horikoshii*.

De acuerdo con una forma de realización de cualquiera de los métodos de la presente invención, el biocatalizador que se desea usar pertenece a la especie *Rhodococcus rhodochrous*. Los ejemplos particulares de cepas que pertenecen a

Rhodococcus rhodochrous que se pueden usar en el contexto de cualquiera de los métodos descritos en la presente comprenden NCIMB 41164, J1 (FERM-BP 1478), M33 y M8.

De manera adicional o alternativa a *Rhodococcus rhodochrous*, el biocatalizador utilizado en cualquiera de los métodos descritos en la presente puede ser *Rhodococcus pyridinovorans*.

En el contexto de la presente invención, los microorganismos que codifican nitrilo hidratasa que no codifican nitrilo hidratasa de manera natural pueden ser microorganismos modificados por ingeniería genética que no contienen de manera natural un gen que codifica nitrilo hidratasa, pero que fueron manipulados para contener un polinucleótido que codifica una nitrilo hidratasa (por ejemplo, mediante transformación, transducción, transfección, conjugación u otros métodos adecuados para transferir o insertar un polinucleótido dentro de una célula que son conocidos en el estado de la técnica; cf. Sambrook y Russell 2001, *Molecular Cloning: A Laboratory Manual*, CSH Press, Cold Spring Harbor, NY, EE. UU.), permitiendo así a los microorganismos producir y mantener de manera estable la enzima nitrilo hidratasa. Con este fin, puede ser necesario insertar polinucleótidos adicionales que pueden ser necesarios para permitir la transcripción y traducción del gen o mRNA de nitrilo hidratasa, respectivamente. Estos polinucleótidos adicionales pueden comprender, entre otros, secuencias promotoras, colas poliT o poliU, u orígenes de replicación u otras secuencias de control de plásmidos. En este contexto, los microorganismos modificados por ingeniería genética que no contienen de manera natural un gen que codifica una nitrilo hidratasa pero que fueron manipulados para contener un polinucleótido que codifica una nitrilo hidratasa pueden ser microorganismos procariotas o eucariotas. Los ejemplos de microorganismos procariotas incluyen, por ejemplo, representantes de la especie *Escherichia coli*. Los ejemplos de microorganismos eucariotas incluyen, por ejemplo, levadura (por ejemplo, *Saccharomyces cerevisiae*).

En el contexto de la presente invención, la expresión “nitrilo hidratasa” (también denominada en la presente NHasa) significa generalmente una enzima que es capaz de catalizar la conversión (es decir, hidratación) de acrilonitrilo en acrilamida. La enzima puede ser, por ejemplo, la enzima registrada con la nomenclatura IUBMB desde el 30 de septiembre de 2014: EC 4.2.1.84; N.º CAS 2391-37-5. Sin embargo, la expresión “nitrilo hidratasa”, como se usa en la presente, también abarca enzimas modificadas o mejoradas que, por ejemplo, son capaces de convertir acrilonitrilo en

acrilamida más rápidamente, o que se pueden producir en una relación rendimiento/tiempo más alta, o que son más estables, siempre que sean capaces de catalizar la conversión (es decir, hidratación) de acrilonitrilo en acrilamida. Los métodos para determinar la capacidad de un determinado biocatalizador (por ejemplo, microorganismo o enzima) de catalizar la conversión de acrilonitrilo en acrilamida se conocen en el estado de la técnica. A modo de ejemplo, en el contexto de la presente invención, la actividad de un determinado biocatalizador de actuar como una nitrilo hidratasa en el sentido de la presente invención se puede determinar de la siguiente manera: En primer lugar, haciendo reaccionar 100 μ l de una suspensión celular, un lisado celular, un polvo de enzima disuelto o cualquier otra preparación que contenga la supuesta nitrilo hidratasa con 875 μ l de un amortiguador de fosfato de potasio 50 mM y 25 μ l de acrilonitrilo a 25 °C en un agitador de tubos Eppendorf a 1.000 rpm durante 10 minutos. Después de 10 minutos de tiempo de reacción, las muestras se pueden retirar e inactivar inmediatamente agregando el mismo volumen de 1,4 % de ácido clorhídrico. Después de mezclar la muestra, las células se pueden retirar mediante centrifugación durante 1 minuto a 10.000 rpm, y la cantidad de acrilamida formada se determina analizando el sobrenadante transparente mediante HPLC. Para afirmar que una enzima es nitrilo hidratasa en el contexto de la presente invención, la concentración de acrilamida debe ser entre 0,25 y 1,25 mmol/l - de ser necesario, la muestra se debe diluir en consecuencia, y la conversión se debe repetir. La actividad enzimática luego se puede deducir de la concentración de acrilamida dividiendo la concentración de acrilamida derivada del análisis de HPLC por el tiempo de reacción, que fue de 10 minutos, y multiplicando este valor por el factor de dilución entre la muestra de HPLC y la muestra original. Las actividades >5 U/mg de peso celular seco, preferentemente, >25 U/mg de peso celular seco, con mayor preferencia, >50 U/mg de peso celular seco, con máxima preferencia, >100 U/mg de peso celular seco indican la presencia de una nitrilo hidratasa expresada funcionalmente y se consideran como nitrilo hidratasa en el contexto de la presente invención.

En el contexto de la presente invención, la nitrilo hidratasa puede ser un polipéptido codificado mediante un polinucleótido que comprende o consiste en una secuencia de nucleótidos que es al menos 70 %, preferentemente, al menos 75 %, con mayor preferencia, al menos 80 %, con mayor preferencia, al menos 85 %, con mayor preferencia, al menos 90 %, con mayor preferencia, al menos 95 %, con mayor preferencia, al menos 96 %, con mayor preferencia, al menos 97 %, con mayor preferencia, al menos 98 %, con mayor preferencia, al menos 99 %, con mayor

preferencia, al menos 99,5 % y, con máxima preferencia, 100 % idéntica a la secuencia de nucleótidos de SEQ ID NO: 1 (subunidad alfa de nitrilo hidratasa de *R. rhodochrous*):

5'-
gtgagcgcgacgtcaataagtacacggagtagcaggcacgtaccaaggcgatcgaaaccttgctgtacgagcgag
ggctcatcacgcccgcgcggcgaccgagtcgttctgactacgagaacgagatcgggccgatgggcggtgccaagg
tcgtggccaagtctgggtggaccctgagtaccgcaagtggctcgaagaggacgcgacggccgcgatggcggtcattgg
gctatgccggtgagcaggcacaccaaatttcggcggtcttcaacgactcccaaacgcacgtgggtggtgcactctg
tggtcgtgctatccgtggccggtgcttggtctccgcccgcctggtacaagagcatggagtaccggtcccgagtggtagcg
gacctctggtgagtgctcaagcgcgatttcggttcgacatccccgatgaggtggaggtcaggggttggtgacagcagctc
cgaaatccgctacatcgatcatcccgaacggccggccggcaccgacggttggtccgaggaggagctgacgaagctg
gtgagccgggactgatgatcggtgtcagtaatgcgctcacaccgcaggaagtgatcgatga-3') y/o a la
secuencia de nucleótidos de SEQ ID NO: 3 (subunidad beta de nitrilo hidratasa de *R. rhodochrous*):

5'-
atggatggtatccacgacacaggcggcatgaccggatacggaccggtcccctatcagaaggacgagcccttctccact
acgagtgggagggcgaccctgtcaattctgacttgatgatctcaagggcatatcggtgggacaagtcgcggttct
tccgggagtcgatggggaacgaaaactacgtcaacgagattcgaaactgtactacaccactggctgagtgccgcag
aacgtatcctcgctcgccgacaagatcatcaccgaagaagagcgaaagcaccgtgtgcaagagatccttgagggcggt
acacggacaggaagccgtcgcggaagtgcgatccggcccagatcgagaaggcgatcgaacggcttcacgagcccc
actccctagcgctccaggagcggagccgagtttctctcgggtgacaagatcaaagtgaagagtatgaacccgctggg
acacacacgggtgcccgaaatatgtcggaacaagatcggggaaatcgctgcctaccacggctgccagatctatcccg
agagcagctccgcccgcctcggcgacgatcctcgccgctctacacggctcgcggtttccgcccaggaactgtggggcg
cgacggaaacgggaaagacgtagtgtcgctgatctctgggaaccgtacctgatctctcgctga-3'), siempre que
el polipéptido codificado mediante el polinucleótido sea capaz de catalizar la
hidratación de acrilonitrilo para obtener acrilamida (es decir, tiene actividad de nitrilo
hidratasa) como se describe y ejemplifica en la presente. También en el contexto de la
presente invención, la nitrilo hidratasa puede ser un polipéptido que comprende o
consiste en una secuencia de aminoácidos que es al menos 70 %, preferentemente, al
menos 75 %, con mayor preferencia, al menos 80 %, con mayor preferencia, al menos
85 %, con mayor preferencia, al menos 90 %, con mayor preferencia, al menos 95 %,
con mayor preferencia, al menos 96 %, con mayor preferencia, al menos 97 %, con
mayor preferencia, al menos 98 %, con mayor preferencia, al menos 99 %, con mayor
preferencia, al menos 99,5 % y, con máxima preferencia, 100 % idéntica a la
secuencia de aminoácidos de SEQ ID NO: 2 (subunidad alfa de nitrilo hidratasa de *R. rhodochrous*: vsehvnkyte yeartkaiet llyerglipt aavdrvvsyy eneigpmgga kvvakswvdp
eyrkwleeda taamaslgya geqahqisav fndsqthhvv vctlcscypw pvlglppawy ksmeyrsrvv

adprgvlkrd fgfdipdeve vrvwdsssei ryiviperpa gtdgwseeel tklsrdsmi gvsnaltpqe viv, preferably: msehvnkyte yeartkaiet llyerglitp aavdrvsyy eneigpmgga kvvakswvdp eyrkweeda taamaslgya geqahqisav fndsqthhv vctlcscypw pvlglppawy ksmeyrsrvv adprgvlkrd fgfdipdeve vrvwdsssei ryiviperpa gtdgwseeel tklsrdsmi gvsnaltpqe viv (SEQ ID NO:5)) y/o a la secuencia de aminoácidos de SEQ ID NO: 4 (subunidad beta de nitrilo hidratasa de *R. rhodochrous*: mdgihtdggm tgygpvpyqk depffhyewe grtlsiltwm hlkgiswwdk Srfresmgm enyvneirnsy ythwlsaae rilvadkiit eerkhvrqe ilegrytdrk psrkfdpaqi ekaierllep hslalpgaep sflsgdkikv ksmnplghtr cpykvrnkig eivayhgcqi ypesssaglg ddrplytva fsaqelwgdd gngkdvvcd lwepylisa), siempre que el polipéptido sea capaz de catalizar la hidratación de acrilonitrilo para obtener acrilamida como se describe y ejemplifica en la presente.

El nivel de identidad entre dos o más secuencias (por ejemplo, secuencias de ácido nucleicos o secuencias de aminoácidos) se puede determinar fácilmente mediante métodos conocidos en el estado de la técnica, por ejemplo, mediante análisis BLAST. En general, en el contexto de la presente invención, si dos secuencias (por ejemplo, secuencias de polinucleótidos o secuencias de aminoácidos) que se deben comparar mediante, por ejemplo, comparaciones de secuencia, difieren en identidad, entonces el término "identidad" se puede referir a la secuencia más corta y a la parte de la secuencia más larga que coincide con la secuencia más corta. Por lo tanto, cuando las secuencias que se comparan no tienen la misma longitud, el grado de identidad se puede referir, preferentemente, al porcentaje de residuos de nucleótidos en la secuencia más corta que son idénticos a los residuos de nucleótidos en la secuencia más larga o al porcentaje de nucleótidos en la secuencia más larga que son idénticos a la secuencia de nucleótidos en la secuencia más corta. En este contexto, la persona del oficio de nivel medio puede determinar fácilmente la parte de una secuencia más larga que coincide con la secuencia más corta. Además, como se usa en la presente, los niveles de identidad de las secuencias de ácidos nucleicos o secuencias de aminoácidos se pueden referir a la longitud total de la secuencia respectiva y, preferentemente, se evalúan en pares, en donde cada espacio se debe contar como un error de apareamiento. Estas definiciones para comparaciones de secuencias (por ejemplo, establecimiento de valores de "identidad") se deben aplicar a todas las secuencias descritas en la presente.

Asimismo, el término "identidad", como se usa en la presente, significa que existe una equivalencia funcional y/o estructural entre las secuencias correspondientes. Las secuencias de ácidos nucleicos/aminoácidos que tienen los

niveles de identidad determinados con las secuencias de ácidos nucleicos/aminoácidos particulares descritas en la presente pueden representar derivados/variantes de estas secuencias que, preferentemente, tienen la misma función biológica. Pueden ser variaciones naturales, por ejemplo, secuencias de otras variedades, especies, etc., o mutaciones, y dichas mutaciones se pueden haber formado naturalmente o pueden haber sido producidas mediante mutagénesis deliberada. Además, las variaciones pueden ser secuencias producidas sintéticamente. Las variantes pueden ser variantes naturales o variantes producidas sintéticamente o variantes producidas mediante técnicas de ADN recombinante. Las desviaciones de las secuencias de ácidos nucleicos descritas anteriormente se pueden haber producido, por ejemplo, mediante eliminación, sustitución, adición, inserción y/o recombinación. El término "adición" se refiere a agregar al menos un residuo de ácido nucleico/aminoácido al extremo de la secuencia determinada, mientras que "inserción" se refiere a insertar al menos un residuo de ácido nucleico/aminoácido dentro de una secuencia determinada. El término "eliminación" se refiere a eliminar o retirar al menos un residuo de ácido nucleico o un residuo de aminoácido en una secuencia determinada. El término "sustitución" se refiere al reemplazo de al menos un residuo de ácido nucleico/residuo de aminoácido en una secuencia determinada. De nuevo, estas definiciones como se usan en la presente aplican, *mutatis mutandis*, para todas las secuencias proporcionadas y descritas en la presente.

En general, como se usan en la presente, los términos "polinucleótido" y "ácido nucleico" o "molécula de ácido nucleico" se deben interpretar como sinónimos. En general, las moléculas de ácido nucleico pueden comprender, entre otros, moléculas de ADN, moléculas de ARN, tiofosfatos de oligonucleótido, ribo-oligonucleótidos sustituidos o moléculas de APN. Asimismo, la expresión "molécula de ácido nucleico" se puede referir a ADN o ARN, o híbridos de estos o cualquier modificación de estos que se conoce en el estado de la técnica (véanse, por ejemplo, US 5525711, US 471 1955, US 5792608 o EP 302175 para ejemplos de modificaciones). La secuencia de polinucleótidos puede ser monocatenaria o bicatenaria, lineal o circular, natural o sintética, y sin limitación de tamaño. Por ejemplo, la secuencia de polinucleótidos puede ser ADN genómico, cADN, ADN mitocondrial, mARN, ARN antisentido, ARN ribosómico o un ADN que codifica tales ARN o quimeroplastos (Gamper, *Nucleic Acids Research*, 2000, 28, 4332 - 4339). Esta secuencia de polinucleótidos puede ser en forma de vector, plásmido o de ADN o ARN virales. En la presente también se

describen moléculas de ácido nucleico que son complementarias a las moléculas de ácido nucleico descritas anteriormente y moléculas de ácido nucleico que se pueden hibridar con moléculas de ácido nucleico descritas en la presente. Una molécula de ácido nucleico descrita en la presente también puede ser un fragmento de las moléculas de ácido nucleico en el contexto de la presente invención. En particular, tal fragmento es un fragmento funcional. Los ejemplos de tales fragmentos funcionales son moléculas de ácido nucleico que pueden funcionar como cebadores.

Como se especificó anteriormente en la presente, en una forma de realización preferida, la expresión "nitrilo hidratasa" incluye variantes de los polinucleótidos indicados de manera específica que codifican al menos una subunidad de una nitrilo hidratasa. Como se usa en la presente, la expresión "variante de polinucleótidos" se refiere a una variante de un polinucleótido mencionada en la presente que comprende una secuencia de ácidos nucleicos caracterizada porque la secuencia se puede derivar a partir de la secuencia de ácidos nucleicos específica antes mencionada mediante al menos una sustitución, adición y/o eliminación de nucleótido, en donde la variante de polinucleótido tiene la actividad especificada para el polinucleótido específico. Preferentemente, la variante de polinucleótido es un ortólogo, un parálogo u otro homólogo del polinucleótido específico. También preferentemente, la variante de polinucleótido es un alelo natural del polinucleótido específico. Las variantes de polinucleótidos también abarcan polinucleótidos que comprenden una secuencia de ácidos nucleicos capaz de hibridarse a los polinucleótidos específicos mencionados anteriormente, preferentemente, en condiciones de hibridación rigurosas. Las condiciones rigurosas son conocidas por las personas del oficio de nivel medio y se pueden encontrar en Current Protocols in Molecular Biology, John Wiley & Sons, N. Y. (1989), 6.3.1-6.3.6. Un ejemplo preferido de condiciones de hibridación rigurosas son las condiciones de hibridación en 6 x cloruro de sodio/citrato de sodio (= SSC) a aproximadamente 45 °C, seguidas de una o más etapas de lavado en 0,2 x SSC, 0,1 % de SDS a 50 a 65 °C. La persona del oficio de nivel medio sabe que estas condiciones de hibridación difieren según el tipo de ácido nucleico y, por ejemplo, en presencia de solventes orgánicos, con respecto de la temperatura y la concentración del amortiguador. Por ejemplo, en "condiciones de hibridación estándares" la temperatura difiere según el tipo de ácido nucleico entre 42 °C y 58 °C en amortiguador acuoso con una concentración de 0,1 x a 5 x SSC (pH 7,2). Si hay solvente orgánico presente en el amortiguador antes mencionado, por ejemplo, 50 % de formamida, la temperatura en condiciones estándares es de aproximadamente 42

°C. Las condiciones de hibridación para los híbridos de ADN:ADN son, preferentemente, por ejemplo 0,1 x SSC y de 20 °C a 45 °C, preferentemente, entre 30 °C y 45 °C. Las condiciones de hibridación para los híbridos de ADN:ARN son, preferentemente, por ejemplo 0,1 x SSC y de 30 °C a 55 °C, preferentemente, entre 45 °C y 55 °C. Las temperaturas de hibridación antes mencionadas se determinan, por ejemplo, para un ácido nucleico de aproximadamente 100 bp (= pares de bases) de longitud y un contenido de G + C de 50 % en ausencia de formamida. La persona del oficio de nivel medio sabe cómo determinar las condiciones de hibridación necesarias mediante consulta de manuales, por ejemplo, los mencionados con anterioridad, o los siguientes textos: Sambrook et al., "Molecular Cloning", Cold Spring Harbor Laboratory, 1989; Hames and Higgins (Ed.) 1985, "Nucleic Acids Hybridization: A Practical Approach", IRL Press at Oxford University Press, Oxford; Brown (Ed.) 1991, "Essential Molecular Biology: A Practical Approach", IRL Press at Oxford University Press, Oxford. De manera alternativa, las variantes de polinucleótidos se pueden obtener mediante técnicas en función de PCR, tales como amplificación de ADN en función de cebadores de oligonucleótidos mezclados, es decir, usando cebadores degenerados con dominios conservados de un polipéptido de la presente invención. Los dominios conservados de un polipéptido se pueden identificar mediante una comparación de secuencias de la secuencia de ácidos nucleicos del polinucleótido o la secuencia de aminoácidos del polipéptido de la presente invención con secuencias de otros organismos. Se puede utilizar como molde ADN o cADN de bacterias, hongos o plantas, preferentemente, de animales. Además, las variantes incluyen polinucleótidos que comprenden secuencias de ácidos nucleicos que son al menos 70 %, al menos 75 %, al menos 80 %, al menos 85 %, al menos 90 %, al menos 95 %, al menos 98 % o al menos 99 % idénticas a las secuencias de ácidos nucleicos indicadas específicamente. Además, también se incluyen polinucleótidos que comprenden secuencias de ácidos nucleicos que codifican secuencias de aminoácidos que son al menos 70 %, al menos 75 %, al menos 80 %, al menos 85 %, al menos 90 %, al menos 95 %, al menos 98 % o al menos 99 % idénticas a las secuencias de aminoácidos indicadas específicamente. Los valores de porcentaje de identidad se calculan, preferentemente, sobre la totalidad de la región de secuencia de aminoácidos o ácidos nucleicos. Una serie de programas basados en una variedad de algoritmos están disponibles para las personas del oficio de nivel medio para comparar secuencias distintas. En este contexto, los algoritmos de Needleman y Wunsch o Smith y Waterman generan resultados particularmente confiables. Para realizar las

alineaciones de secuencias, se puede usar el programa PileUp (J. Mol. Evolution., 25, 351-360, 1987, Higgins et al., CABIOS, 5 1989: 151-153) o los programas Gap y BestFit (Needleman y Wunsch (J. Mol. Biol. 48; 443-453 (1970)) y Smith y Waterman (Adv. Appl. Math. 2; 482-489 (1981))), que son parte del paquete de software GCG (Genetics Computer Group, 575 Science Drive, Madison, Wisconsin, EE. UU. 53711 (1991)). Los valores de identidad de secuencia mencionados anteriormente en porcentaje (%) se deben determinar, preferentemente, usando el programa GAP sobre la totalidad de la región de secuencia con los siguientes parámetros: Peso de espacio: 50, peso de longitud: 3, coincidencia promedio: 10.000 y error de apareamiento promedio: 0.000, que, a menos que se especifique lo contrario, se deben utilizar siempre como parámetros estándares para la alineación de secuencias.

También se incluye un polinucleótido que comprende un fragmento de cualquiera de las secuencias de ácidos nucleicos indicadas específicamente como una variante de polinucleótido de la presente invención. El fragmento debe codificar un polipéptido o polipéptido de fusión que aún tiene la actividad especificada. En consecuencia, el polipéptido codificado puede comprender o consistir en los dominios del polipéptido de la presente invención que confieren esa actividad biológica. En la presente, un fragmento preferentemente comprende al menos 50, al menos 100, al menos 250 o al menos 450 nucleótidos consecutivos de cualquiera de las secuencias de ácidos nucleicos específicas o codifica una secuencia de aminoácidos que comprende al menos 20, al menos 30, al menos 50, al menos 80, al menos 100 o al menos 150 aminoácidos consecutivos de cualquiera de las secuencias de aminoácidos específicas. Los polinucleótidos de la presente invención consisten en, o consisten esencialmente en, o comprenden las secuencias de ácidos nucleicos antes mencionadas. Por lo tanto, también pueden contener secuencias de ácidos nucleicos adicionales. De manera específica, los polinucleótidos de la presente invención pueden codificar proteínas de fusión, en donde un componente de la proteína de fusión es un polipéptido codificado por una secuencia de ácidos nucleicos mencionada anteriormente. Estas proteínas de fusión pueden comprender, como partes adicionales, polipéptidos para monitorear la expresión (por ejemplo, proteínas fluorescentes verdes, amarillas, azules o rojas, fosfatasa alcalina y similares) o las denominadas "etiquetas" que pueden servir como un marcador detectable o como una medida auxiliar para fines de purificación. Las etiquetas para los distintos fines son conocidas en el estado de la técnica y se describen en otra parte de la presente. El polinucleótido de la presente invención se debe proporcionar, preferentemente, como

un polinucleótido aislado (es decir, aislado de su contexto natural) o en forma modificada por ingeniería genética. Preferentemente, el polinucleótido es ADN, que incluye cADN, o ARN. El término abarca polinucleótidos monocatenarios y bicatenarios. Además, preferentemente, también abarca polinucleótidos modificados químicamente, que incluyen polinucleótidos modificados naturalmente, tales como polinucleótidos glicosilados o metilados, o modificados artificialmente, tales como polinucleótidos biotinilados.

Como se especifica anteriormente en la presente, en una forma de realización preferida, la expresión "nitrilo hidratasa" incluye variantes de nitrilo hidratasa. Como se usa en la presente, la expresión "variante de polipéptido" se refiere a cualquier molécula química que comprende una secuencia de polipéptidos de al menos una subunidad de una nitrilo hidratasa, preferentemente, como se especifica en otra parte de la presente, en donde la variante del polipéptido tiene la actividad indicada, pero difiere en la estructura primaria de la nitrilo hidratasa indicada anteriormente. Por lo tanto, la variante de polipéptido, preferentemente, es una muteína que tiene la actividad indicada. Preferentemente, la variante de polipéptido comprende un polipéptido que tiene una secuencia de aminoácidos que corresponde a una secuencia de aminoácidos de 50 a 200, con mayor preferencia, 60 a 175, aun con mayor preferencia, 70 a 150 o, con máxima preferencia, 80 a 130 aminoácidos consecutivos comprendidos en un polipéptido como se especificó anteriormente. Además, también se incluyen otras variantes de polipéptidos de los polipéptidos mencionados anteriormente. Estas variantes de polipéptidos tienen al menos esencialmente la misma actividad biológica que los polipéptidos específicos. Además, se debe entender que una variante de polipéptido, como se usa de acuerdo con la presente invención, debe tener una secuencia de aminoácidos que difiere en al menos una sustitución, eliminación y/o adición de aminoácidos, en donde la secuencia de aminoácidos de la variante es aún, preferentemente, al menos 50 %, 60 %, 70 %, 80 %, 85 %, 90 %, 92 %, 95 %, 97 %, 98 % o 99 % idéntica a la secuencia de aminoácidos del polipéptido específico. El grado de identidad entre dos secuencias de aminoácidos se puede determinar mediante algoritmos conocidos en el estado de la técnica. Preferentemente, el grado de identidad se determina mediante comparación de dos secuencias alineadas óptimamente en una ventana de comparación, en donde el fragmento de la secuencia de aminoácidos en la ventana de comparación puede comprender adiciones o eliminaciones (por ejemplo, espacios o prolongaciones) en comparación con la secuencia con la que se compara para alineación óptima. El

porcentaje se calcula determinando, preferentemente sobre el largo completo del polipéptido, la cantidad de posiciones en las que el residuo de aminoácido idéntico aparece en ambas secuencias para obtener la cantidad de posiciones coincidentes, dividiendo la cantidad de posiciones coincidentes por la cantidad total de posiciones en la ventana de comparación y multiplicando el resultado por 100 para obtener el porcentaje de identidad de secuencia. La alineación óptima de las secuencias para la comparación se puede realizar mediante el algoritmo de homología local de Smith y Waterman (1981), el algoritmo de alineación de homología de Needleman y Wunsch (1970), la búsqueda del método de similitud de Pearson y Lipman (1988), implementaciones computarizadas de estos algoritmos (GAP, BESTFIT, BLAST, PASTA y TFASTA en el Wisconsin Genetics Software Package, Genetics Computer Group (GCG), 575 Science Dr., Madison, WI) o mediante inspección visual. Dado que se identificaron dos secuencias para la comparación, GAP y BESTFIT se utilizan, preferentemente, para determinar la alineación óptima y, por lo tanto, el grado de identidad. Preferentemente, se utilizan los valores predeterminados de 5,00 para peso de espacio y 0,30 para peso de longitud de espacio. Las variantes de polipéptidos mencionadas en la presente pueden ser variantes alélicas o cualquier otro homólogo específico de una especie, preferentemente, un homólogo de uno de los microorganismos especificados anteriormente, parálogos u ortólogos. Además, las variantes de polipéptidos mencionadas en la presente incluyen fragmentos de polipéptidos específicos o los tipos de variantes de polipéptidos mencionados anteriormente, siempre que estos fragmentos y/o variantes tengan actividad biológica como se menciona anteriormente. Estos fragmentos pueden ser, o derivar de, por ejemplo, productos de degradación o variantes de empalme de los polipéptidos. Además se incluyen variantes que difieren debido a modificaciones posteriores a la traducción, tales como fosforilación, glucosilación, ubiquitinilación, sumoilación o miristilación, mediante la inclusión de aminoácidos no naturales y/o al ser peptidomiméticos.

Cuando se agrega el biocatalizador al reactor en cualquiera de los métodos de la presente invención, el biocatalizador se puede tomar directamente del caldo de fermentación. También se prevé que el biocatalizador se puede usar en forma de un caldo de fermentación en los métodos descritos en la presente. Por ende, el biocatalizador no necesita aislarse del caldo de fermentación, y se puede usar un caldo de fermentación que comprende el biocatalizador para la bioconversión. Por ejemplo, un caldo de fermentación que comprende el biocatalizador se puede agregar

al reactor de los métodos de la presente invención. De manera alternativa, de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos en la presente, el biocatalizador se puede haber secado antes de agregarlo al reactor. En este contexto, el término “antes” no necesariamente significa que el biocatalizador se secó y luego se agregó directamente al reactor. Basta con que el biocatalizador se haya sometido a una etapa de secado en cualquier momento antes de agregarlo al reactor, independientemente de que se realicen o no etapas adicionales entre el secado y la adición. Como ejemplos no limitativos, tales etapas adicionales entre la etapa de secado y la adición al reactor pueden ser almacenamiento o reconstitución. Sin embargo, también es posible agregar el biocatalizador al reactor directamente después del secado. Sorprendentemente, los inventores descubrieron que, usando un biocatalizador que se sometió a una etapa de secado, la concentración de ácido acrílico en una solución acuosa de acrilamida obtenida mediante cualquiera de los métodos descritos en la presente se reduce aún más en comparación con el caso en que se usa un biocatalizador que no se sometió a secado antes de usarse en la bioconversión.

Con respecto al método de secado, en cualquiera de los métodos descritos y proporcionados en la presente, se puede usar un biocatalizador que se secó usando liofilización, secado por pulverización, secado por calor, secado al vacío, secado en lecho fluidizado y/o granulación por pulverización. Con respecto a esto, se prefieren el secado por pulverización y la liofilización, dado que, en general, usando un biocatalizador que se sometió a secado por pulverización o liofilización, se logra una mayor reducción de la concentración de ácido acrílico en las soluciones acuosas de acrilamida obtenidas en comparación con el uso de un biocatalizador que se secó usando otros métodos.

Una conversión de acrilonitrilo en acrilamida se puede realizar a fin de obtener una solución de acrilamida con una concentración de 25 % a 45 % en peso de monómeros de acrilamida. Preferentemente, la concentración de acrilamida en la solución obtenida está en el rango de 20 % a 80 %, con mayor preferencia, en el rango de 30 % a 70 %, con máxima preferencia, en el rango de 40 % a 60 % en peso de monómeros de acrilamida.

El biocatalizador se puede retirar antes de que se realice la polimerización de la solución de acrilamida en gel de poli(acrilamida). Por ejemplo, el biocatalizador se puede retirar mediante filtración. Así, se evita cualquier deterioro de la poli(acrilamida) debido a la encapsulación del biocatalizador. La separación del biocatalizador se puede realizar, por ejemplo, mediante filtración o centrifugación. También es preferible

el uso de carbón activo para los fines de separación. Esta etapa de proceso de eliminación o separación se realiza fuera de línea. Por ejemplo, se puede proporcionar un filtro en una línea o tubería que conecta un primer reactor para realizar la conversión de acrilonitrilo en acrilamida y un segundo reactor para realizar la polimerización de la solución de acrilamida.

Una conversión de acrilonitrilo en acrilamida se puede realizar a una temperatura inicial de 15 °C a 30 ° y, preferentemente, de 20 °C a 25 °C. La polimerización de la solución de acrilamida en gel de poliacrilamida se puede realizar a una temperatura de 0 °C a 20 ° y, preferentemente, de 2 °C a 5 °C. Cabe destacar que la conversión de acrilonitrilo en acrilamida es un proceso adiabático, en donde la temperatura durante el proceso se eleva hasta 100 °C y, en particular, de 80 °C a 95 °C.

Polimerización de gel

La polimerización de la solución monomérica acuosa que comprende acrilamida y, opcionalmente, monómeros hidrosolubles monoetilénicamente insaturados adicionales se realiza mediante polimerización de radicales mediante la técnica de polimerización de gel, preferentemente, polimerización de gel adiabática. En la polimerización de gel, una solución relativamente concentrada de monómeros en un solvente acuoso se polimeriza y se obtiene así un gel polimérico. La mezcla de polimerización no se agita durante la polimerización ya que el agitador se adhiere durante la polimerización.

La solución monomérica acuosa que se debe polimerizar debe comprender al menos 10 % en peso de acrilamida y, opcionalmente, monómeros hidrosolubles adicionales. La solución monomérica acuosa puede comprender de 16 % a 50 %, preferentemente, 18 % a 48 %, con mayor preferencia, 20 % a 45 %, aun con mayor preferencia, 25 % a 40 % y, aun con mayor preferencia, 32 % a 38 % en peso de monómeros.

En una forma de realización, ácido acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico y/o sus sales están presentes, para obtener una solución de poliacrilamida que comprende de 25 % a 40 % en peso, preferentemente, 26 % a 39 % en peso y, con mayor preferencia, 27 % a 38 % en peso de ácido acrílico y/o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico.

En particular, la polimerización de la acrilamida se puede iniciar mediante la adición de un iniciador para la polimerización de radicales.

El iniciador de polimerización de radicales se puede agregar con una concentración de 0,01 % a 5,0 % en peso y, preferentemente, de 0,02 % a 2,0 % en peso con respecto al peso total de su solución.

El iniciador de polimerización de radicales se puede seleccionar del grupo de peróxidos, persulfatos, compuestos azo, pares de redox y mezclas de estos.

Los ejemplos de peróxidos son peróxido de hidrógeno, peróxido de potasio, peróxido de *ter*-butilo, hidroperóxido de *ter*-butilo, hidroperóxido de cumeno y peróxido de benzoílo. Los ejemplos de persulfatos son persulfato de amonio, sodio o potasio. Los ejemplos de compuestos azo son 2,2-azobisisobutironitrilo, 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) y 2,2'-azobis(*N,N'*-dimetilenisobutiramidina) diclorhidrato, 1,1'-azobis(ciclohexancarbonitrilo) y 2,2'-azobis(2-amidinopropano) diclorhidrato. Los pares redox consisten en un agente oxidante y un agente reductor. El agente oxidante puede ser uno de los peróxidos, persulfatos enumerados anteriormente, o un clorato o bromato de metal álcali. Los agentes reductores son ácido ascórbico, glucosa o hidrogenosulfito, sulfito, tiosulfato o sulfuro de amonio o metal álcali, o sulfato de amonio ferroso. Los iniciadores redox son capaces de iniciar la polimerización de radicales ya a temperaturas bajas, por ejemplo, a temperaturas de 5 °C o menos.

Preferentemente, el iniciador de polimerización de radicales es una mezcla de un par redox con uno o más iniciadores de polimerización de radicales diferentes de pares redox, preferentemente, compuestos azo.

Con mayor preferencia, el iniciador es una mezcla de un par redox, en donde el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en peróxidos y bromatos de metales álcali, y el agente reductor se selecciona del grupo que consiste en hidrogenosulfito, sulfito, tiosulfato o sulfuro de metal álcali o amonio, o sulfato de amonio ferroso, con uno o más iniciadores de compuestos azo.

Aun con mayor preferencia, el iniciador es una mezcla de un par redox, en donde el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en peróxido de hidrógeno y bromatos de metal álcali, y el agente reductor es un hidrogenosulfito o sulfito de metal álcali, con uno o más iniciadores de compuestos azo.

Con máxima preferencia, el iniciador es una mezcla de un par redox, en donde el agente oxidante se selecciona del grupo que consiste en *ter*-butilhidroperóxido y bromato de potasio, y el agente reductor es sulfito de sodio, con uno o más iniciadores de compuestos azo seleccionados del grupo que consiste en 2,2-azobisisobutironitrilo, 4,4'-azobis(ácido 4-cianoaléxico) y 2,2'-azobis(*N,N'*-dimetilenisobutiramidina).

Los iniciadores redox pueden ser a base de $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} - \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+} -$

alquilhidroperóxido, alquilhidroperóxidos - sulfito, por ejemplo, t-butilhidroperóxido - sulfito de sodio, peróxidos - tiosulfato o alquilhidroperóxido – sulfonatos, por ejemplo, alquilhidroperóxido / hidroximetansulfínatos, por ejemplo, t-butilhidroperóxido - sodiohidroximetansulfínato.

La adición de los iniciadores de polimerización de radicales se realiza inmediatamente antes de la polimerización. Preferentemente, se utiliza una solución tal como una solución acuosa del iniciador de polimerización de radicales. Esta solución se puede proporcionar durante o después de llenar el reactor de polimerización. Preferentemente, la solución se proporciona a los monómeros durante el llenado del reactor de polimerización. A fin de acelerar la mezcla de los iniciadores de polimerización de radicales y la solución monomérica acuosa, el suministro de monómeros puede estar equipado con un mezclador estático.

Preferentemente, la polimerización se realiza en condiciones adiabáticas. Las personas del oficio de nivel medio entenderán que “adiabático” significa que no hay intercambio de calor con el ambiente. Esta situación ideal es normalmente difícil de lograr en ingeniería química práctica. Por lo tanto, en el contexto de esta invención, “adiabático” debe entenderse como “esencialmente adiabático”, que significa que no se proporciona al reactor calor desde el exterior durante la polimerización, es decir, no se calienta, y el reactor no se enfría durante la polimerización. Sin embargo, resultará evidente para la persona del oficio de nivel medio que, de acuerdo con la temperatura interna del reactor y la temperatura ambiente, determinadas cantidades de calor pueden ser liberadas o absorbidas a través de la pared del reactor debido a gradientes de temperatura, pero naturalmente este efecto cumple un papel aun menor en el aumento del tamaño del reactor.

La polimerización de gel adiabática se comienza a temperatura ambiente o menor. La temperatura de inicio de la polimerización es menor de 5 °C, preferentemente, de -4 °C a +4 °C, con mayor preferencia, -4 °C a 0 °C. Para alcanzar estas temperaturas, la solución monomérica se debe enfriar. Preferentemente, el enfriamiento se realiza antes de que la solución monomérica acuosa que comprende acrilamida y, opcionalmente, monómeros hidrosolubles monoetilénicamente insaturados adicionales, se coloque en el reactor de polimerización. Se utiliza al menos un iniciador redox para iniciar la polimerización. Preferentemente, una solución del iniciador redox se alimenta a la línea de suministro del monómero que comprende la solución monomérica enfriada directamente antes de que la línea de suministro entre al reactor. El mezclado se puede lograr mediante un mezclador estático.

La polimerización comienza incluso a estas temperaturas bajas debido a los iniciadores redox agregados. El calor liberado por la polimerización calienta la mezcla. Por influencia del calor de la polimerización, la mezcla de polimerización se calienta hasta una temperatura de 60 °C a 100 °C.

Preferentemente, se utiliza una mezcla de al menos un iniciador redox y un iniciador azo. Las mezclas adecuadas y las mezclas preferidas ya se mencionaron anteriormente. La polimerización comienza al agregar el iniciador redox. Al alcanzar una temperatura suficiente, los iniciadores azo también comienzan a descomponerse y, de forma similar, inician la polimerización.

Después de la polimerización, el gel polimérico formado se puede retirar del reactor. Esto se puede realizar mediante auxiliares mecánicos, por ejemplo, con la ayuda de un pistón en el caso de un reactor tubular. Además, el reactor puede tener válvulas de salida dispuestas en la base, y el gel de poliacrilamida se puede expulsar del reactor con la ayuda de gases, tales como aire comprimido o nitrógeno.

El método se puede monitorear en línea. Por lo tanto, el proceso completo de la preparación de la solución acuosa de poliacrilamida se puede supervisar. Por lo tanto, se puede garantizar una calidad deseada de la solución acuosa de poliacrilamida.

El método se puede realizar en el sitio. Como se usa en la presente, la expresión “en el sitio” significa un sitio real en donde la solución de poliacrilamida se debe usar o un sitio cercano a este. Por lo tanto, en lugar de preparación costosa de poliacrilamida seca y transporte al sitio real de uso, en donde la poliacrilamida se debe disolver y diluir, se pueden evitar costos significativos con el método de acuerdo con la presente invención.

En una forma de realización de la invención, el método se realiza en un yacimiento petrolífero, y la solución de poliacrilamida fabricada se utiliza para aplicaciones en yacimientos petrolíferos, en particular, para recuperación mejorada de petróleo.

En otra forma de realización de la invención, el método se realiza en un área de minería, y la solución de poliacrilamida fabricada se utiliza para aplicaciones en minería.

El método se puede realizar en al menos un reactor móvil. Por lo tanto, la solución de poliacrilamida se puede producir exactamente con cantidades según se requiera. Además, la solución acuosa de poliacrilamida se puede transferir luego de ser disuelta a la posición en el sitio en donde se debe usar. Por lo tanto, se puede evitar el uso de bombas y tuberías largas, pero el método completo se puede realizar

en donde se requiera de manera flexible.

El método se puede realizar en un tiempo de 12 h a 72 h y, preferentemente, de 15 h a 60 h. Por lo tanto, la solución acuosa de poliacrilamida preparada está lista para ser usada en poco tiempo.

La solución acuosa de poliacrilamida se puede preparar para que sea adecuada en la recuperación de petróleo y en minería. Por lo tanto, el método de acuerdo con la presente invención se puede realizar de manera flexible de acuerdo con el sitio de preparación y la cantidad de la solución acuosa de poliacrilamida.

En resumen, el método de acuerdo con la presente invención proporciona ventajas ya que está configurado para una instalación compacta, transportable y que permite el ahorro de energía para la producción en el sitio de poliacrilamida o copolímeros de acrilamida mediante polimerización de radicales libres en gel a partir de acrilonitrilo como materia prima. Todas las etapas del proceso se ejecutan a temperaturas ambiente sin ningún calentamiento y sin la necesidad de etapas de procesamiento con mayor consumo de energía, tales como granulación, trituración, secado, concentración, evaporación y sin adición de ningún producto químico para el procesamiento, tales como lubricantes, materiales antiadherentes o similares, y sin generación de polvo. En especial, la practica actual en la industria de eliminar primero el agua presente en el gel polimérico a fin de ahorrar en costos de transporte y de agregar luego agua nuevamente para disolver el polímero se supera completamente mediante un método de producción de soluciones poliméricas en el sitio expansible y con ese fin.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS:

Características y formas de realización adicionales de la invención se describen en más detalle en la siguiente descripción de las formas de realización, en particular, en combinación con las reivindicaciones dependientes. La persona del oficio de nivel medio reconocerá que, en la presente, las características respectivas se pueden obtener de manera aislada así como en cualquier combinación arbitraria posible. El alcance de la invención no está limitado por las formas de realización. Las formas de realización se ilustran esquemáticamente en las figuras. Por lo tanto, los números de referencia idénticos en estas figuras se refieren a elementos idénticos o con funciones comparables.

En las figuras:

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques de una instalación para la preparación de una solución de poliacrilamida.

La Figura 2 muestra esquemáticamente un reactor de polimerización que tiene una parte tubular y un estrechamiento cónico en su parte inferior.

La Figura 3 muestra esquemáticamente un reactor de polimerización que tiene una parte cónica y un segundo estrechamiento cónico en su parte inferior.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS FORMAS DE REALIZACIÓN

La Figura 1 muestra un diagrama de bloques de una instalación 10 para preparar una solución de poliacrilamida. La instalación 10 comprende básicamente al menos un reactor para preparar acrilamida a partir de acrilonitrilo, un reactor para polimerizar la solución monomérica acuosa que comprende acrilamida y, opcionalmente, otros monómeros hidrosolubles monoetilénicamente insaturados y un dispositivo para disolver el gel de poliacrilamida en una solución acuosa de poliacrilamida, como se explicará con mayor detalle a continuación.

De acuerdo con la forma de realización de ejemplo que se muestra en la Figura 1, la instalación 10 comprende un primer reactor 12, un segundo reactor 14 y un mezclador estático 16. El primer reactor 12 está conectado al segundo reactor 14 mediante una tubería 18. El segundo reactor 14 está conectado al mezclador estático 16 mediante una tubería 20. La instalación 10 se configura para que se pueda usar con un método para preparar una solución acuosa de poliacrilamida, como se explicará con mayor detalle a continuación.

El primer reactor 12 comprende al menos un dispositivo de alimentación 22. Mediante el dispositivo de alimentación 22, agua y acrilonitrilo se suministran al primer reactor 12. Asimismo, un biocatalizador se suministra al primer reactor 12. El acrilonitrilo se hidrata en el agua en presencia del biocatalizador. El biocatalizador es capaz de convertir acrilonitrilo en acrilamida a fin de obtener una solución de acrilamida. El biocatalizador codifica la enzima nitrilo hidratasa. Para este fin, el biocatalizador es un microorganismo que produce nitrilo hidratasa. Por ejemplo, el microorganismo que produce nitrilo hidratasa es una especie que pertenece al género seleccionado del grupo que consiste en *Rhodococcus*, *Aspergillus*, *Acidovorax*, *Agrobacterium*, *Bacillus*, *Bradyrhizobium*, *Burkholderia*, *Escherichia*, *Geobacillus*, *Klebsiella*, *Mesorhizobium*, *Moraxella*, *Pantoea*, *Pseudomonas*, *Rhizobium*, *Rhodopseudomonas*, *Serratia*, *Amycolatopsis*, *Arthrobacter*, *Brevibacterium*, *Corynebacterium*, *Microbacterium*, *Micrococcus*, *Nocardia*, *Pseudonocardia*, *Trichoderma*, *Myrothecium*, *Aureobasidium*, *Candida*, *Cryptococcus*, *Debaryomyces*, *Geotrichum*, *Hanseniaspora*, *Kluyveromyces*, *Pichia*, *Rhodotorula*, *Comomonas* y *Pyrococcus*. En formas de realización preferidas de la invención, el biocatalizador se

selecciona de bacterias de los géneros *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Escherichia* y *Geobacillus*. Los biocatalizadores preferidos que se desean usar en el contexto del método de la presente invención comprenden representantes del género *Rhodococcus*. Las especies adecuadas como biocatalizadores que se desean utilizar en el contexto de cualquiera de los métodos de la presente invención pueden comprender, por ejemplo, *Rhodococcus rhodochrous*. A fin de aumentar el contacto entre el acrilonitrilo y el biocatalizador, un agitador (no se muestra en detalle) puede estar presente dentro del primer reactor 12. Dado que un biocatalizador se usa para convertir acrilonitrilo en acrilamida, la conversión se lleva a cabo a una temperatura de 15 °C a 30 ° y, preferentemente, de 20 °C a 25 °C. Por lo tanto, no es necesario un calentamiento para iniciar la conversión. En cambio, la conversión se puede llevar a cabo a temperatura ambiente. Por ejemplo, la conversión se lleva a cabo a una temperatura de 22 °C. La cantidad de biocatalizador que se utiliza para el proceso de conversión depende de la concentración de la solución de acrilamida que se desea producir dentro de un tiempo objetivo. Por lo tanto, cuanto mayor sea la concentración objetivo de la solución de acrilamida, mayor será la cantidad de biocatalizador que se utiliza para producir esta cantidad de acrilamida en el mismo tiempo que con una concentración menor.

La solución de acrilamida así formada se suministra directamente al segundo reactor 14. Por ejemplo, la solución de acrilamida se puede descargar del primer reactor 12 a través de una salida 24 y se suministra al segundo reactor 14 a través de la tubería 18 y un dispositivo de alimentación 26 del segundo reactor 14. Cabe destacar que un tanque amortiguador (no se muestra en detalle) se puede disponer entre el primer reactor 12 y el segundo reactor 14 para amortiguar la solución de acrilamida antes de que se suministre al segundo reactor 14, en caso de que se necesite técnicamente. Por ejemplo, un tanque amortiguador, que se configura para contener una cantidad o un volumen correspondiente a al menos la cantidad objetivo o el volumen objetivo de la solución de acrilamida suministrada al segundo reactor 14, se puede disponer entre el primer reactor 12 y el segundo reactor 14. Por lo tanto, el tanque amortiguador puede amortiguar una cantidad o un volumen de llenado del segundo reactor 14. El biocatalizador se puede retirar de la solución de acrilamida. Por ejemplo, un filtro (no se muestra en detalle) puede estar presente dentro de la tubería 18 que se configura para retener el biocatalizador. En el segundo reactor 14, la solución de acrilamida se polimeriza directamente para obtener un gel de poliacrilamida. La polimerización de la acrilamida se inicia mediante la adición de un

iniciador de polimerización de radicales. El iniciador de polimerización de radicales se puede agregar con una concentración de 0,01 % a 5,0 % en peso y, preferentemente, de 0,02 % a 2,0 % en peso con respecto al peso total de su solución, tal como 0,1 %. El iniciador de polimerización de radicales se puede seleccionar del grupo de peróxidos, persulfatos, compuestos azo, pares de redox y mezclas de estos. Los ejemplos adecuados ya se proporcionaron anteriormente.

Preferentemente, la polimerización de la solución de acrilamida en gel de poliacrilamida se puede llevar a cabo en condiciones adiabáticas. Los detalles ya se mencionaron anteriormente.

La polimerización se puede realizar en cualquier clase de reactor adecuado para la polimerización de gel. La persona del oficio de nivel medio conoce básicamente estos reactores. De manera particularmente ventajosa, es posible usar reactores cónicos para este fin, como se describe, por ejemplo, en US 5.633.329 o US 7.619.046 B2.

La Figura 2 muestra de manera esquemática un reactor tubular vertical (1) que se angosta de manera cónica (2) en el extremo inferior. La capacidad de los reactores es elegida por la persona del oficio de nivel medio de acuerdo con la capacidad de producción deseada, y puede ser de 1 a 100 m³, por ejemplo, de 5 a 50 m³, sin ninguna intención de limitar la invención a tales capacidades. Preferentemente, se proporcionó un recubrimiento a la superficie interna del reactor, a fin de reducir la adhesión de la mezcla de reacción a la pared del reactor, por ejemplo, con un recubrimiento de Teflon. En el extremo inferior, el reactor tiene un dispositivo de cierre (3). El reactor también comprende al menos un dispositivo de alimentación (4). A través de este dispositivo de alimentación (4), se pueden introducir en el reactor la solución monomérica acuosa y/o gases y/o componentes adicionales. Los gases pueden ser, en especial, gases inertes, tales como nitrógeno, argón o CO₂. Se pueden usar gases inertes para purgar el reactor para inertización. Naturalmente, también es posible que haya diferentes dispositivos de alimentación para diferentes componentes, por ejemplo, distintos dispositivos de alimentación para la solución de reacción acuosa y gases. Al menos un dispositivo de alimentación (4) puede estar preferentemente montado en la parte superior del reactor o al costado en la región superior del reactor, aunque otras disposiciones también son posibles.

El dispositivo de cierre (3) está cerrado durante la polimerización. Para retirar el gel polimérico del reactor, se abre el dispositivo de cierre (3). En general, el gel polimérico obtenido tiene tal viscosidad que no fluye hacia afuera del reactor sin

medidas adicionales. Para retirar el gel de poliacrilamida (5), un gas, tal como nitrógeno, aire presurizado o dióxido de carbono, o un líquido, en particular agua, se inyecta en la parte superior del reactor tubular mediante el dispositivo de alimentación (4) u otro dispositivo de alimentación, y así el gel de poliacrilamida se presiona hacia fuera. El dispositivo de cierre puede estar conectado a un transportador helicoidal o algún otro transportador que transfiere el gel de poliacrilamida al dispositivo para que se disuelva. El transportador helicoidal también puede soportar la eliminación del gel del reactor de polimerización. Asimismo, ya produce un poco de trituración del gel de poliacrilamida.

La Figura 3 muestra otra forma de realización de un reactor cónico. En esta forma de realización, la parte superior no es tubular sino que es levemente cónica, es decir, el reactor comprende dos secciones cónicas diferentes. La función del reactor es la misma.

En la forma de realización de ejemplo de acuerdo con la Figura 1, el gel de poliacrilamida así formado se suministra directamente al mezclador estático 16. Por ejemplo, el gel de poliacrilamida se puede descargar del segundo reactor 14 a través de una salida 28 (por ejemplo, la salida inferior indicada en las Figuras 1 o 2) y se suministra al mezclador estático 16 a través de la tubería 20 y una alimentación 30 del mezclador estático 16. El gel de poliacrilamida se disuelve directamente mediante la adición de agua para obtener una solución acuosa de poliacrilamida mediante el mezclador estático. El agua se puede agregar a través de un dispositivo de alimentación separado 32 del mezclador estático 16. El gel de poliacrilamida se disuelve con un tiempo de reposo en el mezclador de 0,05 s a 10 s y, preferentemente, 0,1 s a 2 s, por ejemplo, 1,0 s. La solución acuosa de poliacrilamida se puede descargar del mezclador estático 16 a través de una salida 34. El gel de poliacrilamida se disuelve de manera que la solución acuosa de poliacrilamida comprenda 0,03 % a 5,0 % y, preferentemente, 0,05 % a 2,0 % en peso de poliacrilamida, por ejemplo, 1,0 %. Por lo tanto, la solución acuosa de poliacrilamida es adecuada en minería y/o recuperación de petróleo.

En otra forma de realización, el mezclador estático puede triturar el gel y disolverlo en parte, para así obtener una mezcla de agua, poliacrilamida ya disuelta y partículas de gel de poliacrilamida aun no disueltas. El proceso de disolución se puede finalizar en un recipiente, por ejemplo, un recipiente agitado, o haciendo pasar la mezcla a través de un segundo mezclador estático.

El método se lleva a cabo en un tiempo de 12 h a 72 h y, preferentemente, de

15 h a 60 h, por ejemplo, 20 h. Por ejemplo, la etapa de conversión de acrilonitrilo en acrilamida se puede llevar a cabo de manera que lleve 4 h a 8 h y, preferentemente, 6 h a 7 h a fin de proporcionar una solución de acrilamida que comprenda 50 % de acrilamida. A fin de producir 1 t de solución de acrilamida con una concentración de 50 % en peso de acrilamida, se usan 0,1 kg a 1,0 kg, preferentemente, 0,16 kg a 0,75 kg y, con mayor preferencia, 0,2 kg a 0,6 kg de biocatalizador. El biocatalizador se puede usar como polvo seco, por ejemplo, secado mediante secado por pulverización. Si la concentración objetivo dentro del mismo tiempo es menor, la cantidad de biocatalizador se puede reducir de manera lineal. Por ejemplo, si la concentración objetivo de la solución de acrilamida es 30 % en peso de acrilamida, se usan 0,06 kg a 0,6 kg, preferentemente, 0,10 kg a 0,45 kg y, con mayor preferencia, 0,13 kg a 0,36 kg de biocatalizador por tonelada de solución de acrilamida. Si la concentración objetivo de la solución de acrilamida es 35 % en peso de acrilamida, se usan 0,07 kg a 0,7 kg, preferentemente, 0,11 kg a 0,53 kg y, con mayor preferencia, 0,15 kg a 0,42 kg de biocatalizador por tonelada de solución de acrilamida. Si la concentración objetivo de la solución de acrilamida es 40 % en peso de acrilamida, se usan 0,08 kg a 0,8 kg, preferentemente, 0,13 kg a 0,60 kg y, con mayor preferencia, 0,17 kg a 0,48 kg de biocatalizador por tonelada de solución de acrilamida.

Evidentemente, la etapa de conversión de acrilonitrilo en acrilamida se lleva a cabo con una velocidad que se adapta a la velocidad de la etapa de polimerización. Por lo tanto, se garantiza que en la etapa de polimerización se introduzca la cantidad exacta de acrilamida que se puede formar mediante la conversión de acrilonitrilo en acrilamida. Esto evita la proporción de tanques de almacenamiento para almacenar acrilamida, y el método se puede llevar a cabo de manera continua. Por ejemplo, la etapa de polimerización de acrilamida en poliacrilamida se puede llevar a cabo de manera que lleve 4 h a 8 h y, preferentemente, 6 h a 7 h proporcionar un gel de poliacrilamida con una concentración de 25 % a 40 % en peso, preferentemente, de 26 % a 39 % en peso y, con mayor preferencia, 27 % a 38 % en peso de acrilamida dentro del gel de poliacrilamida en agua, por ejemplo, 30 %.

El método se puede monitorear en línea. Asimismo, se puede realizar en el sitio. Por ende, la instalación 10 se puede disponer en un sitio en donde la solución de poliacrilamida realmente se use, por ejemplo, en un yacimiento petrolífero o un área de minería. Al menos un reactor puede ser móvil. Por ejemplo, el primer y segundo reactores 12, 14 anteriormente descritos pueden ser móviles y estar dispuestos en un vehículo. Naturalmente, el mezclador estático 16 también puede ser móvil, de manera

que toda la instalación 10 puede ser móvil.

Básicamente, mediante el método descrito, los homo- o copolímeros hidrosolubles de (met)acrilamida mediante polimerización de radicales libres se proporcionan como una solución acuosa. En este proceso, la acrilamida o metacrilamida se obtiene de acrilonitrilo o metacrilonitrilo e incluye monómeros en solución acuosa en una concentración comparativamente alta, a saber, 25 a 45 % en peso. Debido a la alta concentración, la mezcla no permanece líquida durante la polimerización; en su lugar, se obtiene un gel polimérico sólido que contiene agua.

Homo- y copolímeros de acrilamida que se desean fabricar

En consecuencia, mediante el proceso de acuerdo con la invención, es posible preparar homo- o copolímeros hidrosolubles de (met)acrilamida. Comprenden monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados (A1), en donde al menos uno de los monómeros es (met)acrilamida. De manera opcional, pueden estar presentes los monómeros anfífilos monoetilénicamente insaturados (A2) que no son los monómeros hidrófilos (A1) y otros monómeros etilénicamente insaturados (A3).

Los monómeros monoetilénicos (A1) son hidrófilos. En el contexto de la presente invención, el término “hidrófilo” significa que los monómeros (A) son solubles en la solución acuosa de acrilamida que se desea usar para la polimerización, es decir, una solución que comprende 25 a 45 % en peso de monómeros (A1), en la concentración de uso deseada. Por ende, no es absolutamente necesario que los monómeros (A) que se desean usar sean miscibles con agua sin ningún espacio; en cambio, es suficiente si cumplen con el requisito mínimo mencionado. En general, la solubilidad de los monómeros hidrófilos (A) en agua a temperatura ambiente debería ser de al menos 50 g/l, preferentemente, al menos 100 g/l y, con mayor preferencia, al menos 150 g/l.

Los monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados (A1) pueden ser monómeros no cargados (A1a). Los monómeros (A1a) comprenden grupos hidrófilos que imparten al menos una determinada solubilidad en agua a los monómeros. La (met)acrilamida es un monómero (A1a). Los ejemplos de otros monómeros (A1a) incluyen derivados de (met)acrilamida, tales como N-metil(met)acrilamida, N,N'-dimetil(met)acrilamida o N-metilol(met)acrilamida.

Otros ejemplos incluyen monómeros que comprenden grupos hidroxilo y/o éter, por ejemplo, hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato, alcohol alílico, hidroxiviniléter, hidroxivinilpropiléter, hidroxivinilbutiléter, polietilenglicol

(met)acrilato,

N-vinilformamida, N-vinilacetamida, N-vinilpirrolidona o N-vinilcaprolactama y ésteres de vinilo, por ejemplo, formiato de vinilo o acetato de vinilo. Los derivados de N-vinilo se pueden hidrolizar después de la polimerización para obtener unidades de vinilamina, y ésteres de vinilo para obtener unidades de alcohol de vinilo.

Los monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados (A1) pueden ser monómeros aniónicos hidrófilos (A1b) que comprenden al menos un grupo ácido o sales de este.

Preferentemente, los grupos ácidos son grupos ácidos seleccionados del grupo de $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ y $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o sales de estos. Se prefieren los monómeros que comprenden grupos COOH y/o $-\text{SO}_3\text{H}$, con particular preferencia, los monómeros que comprenden grupos $-\text{SO}_3\text{H}$. Las sales de los monómeros ácidos también se pueden utilizar. Los contraiones adecuados incluyen, en especial, iones de metal alcali, tales como Li^+ , Na^+ o K^+ , y también iones de amonio, tales como NH_4^+ , o iones de amonio que tienen radicales orgánicos. Los ejemplos de iones de amonio que tienen radicales orgánicos incluyen $[\text{NH}(\text{CH}_3)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_3)]^+$, $[\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]^+$, $[\text{NH}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_2]^+$, $[\text{NH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)]^+$, $[\text{NH}_3(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})]^+$, $[\text{H}_3\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_3]^{2+}$ o $[\text{H}(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_3]^{2+}$.

Los ejemplos de monómeros (A1b) que comprenden grupos COOH incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico o ácido fumárico. Se prefiere el ácido acrílico.

Los ejemplos de monómeros (A1b) que comprenden grupos sulfo incluyen ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropansulfónico, ácido 2-acrilamidobutansulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutansulfónico o ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentansulfónico. Se prefieren ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico o ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico, y se prefiere, en particular, el ácido 2-acrilamido-2-metilpropansulfónico (APMS) o las sales de este.

Los ejemplos de monómeros (A1b) que comprenden grupos de ácido fosfónico incluyen ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos o (met)acriloiloxialquilfosfónicos, preferentemente, ácido vinilfosfónico.

Preferentemente, el monómero (A1b) se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-

metilpropan-sulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropan-sulfónico, ácido 2-acrilamidobutansulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutan-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentansulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos y ácidos (met)acrilolioxialquil-fosfónicos, con mayor preferencia, del ácido acrílico y/o APMS o las sales de estos.

Asimismo, los monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados pueden ser monómeros catiónicos hidrófilos (A1c). Los monómeros catiónicos (A1c) adecuados incluyen, en especial, monómeros que tienen grupos amonio, en especial, derivados de amonio de N-(ω -aminoalquil)(met)acrilamidas o ω -aminoalquil (met)acrilatos.

Más en particular, los monómeros (A1c) que tienen grupos amonio pueden ser compuestos de las Fórmulas generales $H_2C=C(R^1)-CO-NR^2-R^3-N(R^4)_3^+ X^-$ (Ia) y/o $H_2C=C(R^1)-COO-R^3-N(R^4)_3^+ X^-$ (Ib). En estas fórmulas, R^1 es H o metilo, R^2 es H o un grupo C_1 - a C_4 -alquilo, preferentemente, H o metilo, y R^4 es un grupo C_1 - a C_4 -alquileo, preferentemente lineal, por ejemplo, un grupo 1,2-etileno $-CH_2-CH_2-$ o un grupo 1,3-propileno $-CH_2-CH_2-CH_2-$. Los radicales R^4 son, cada uno independientemente, radicales C_1 - a C_4 -alquilo, preferentemente, metilo o un grupo de la fórmula general $-R^5-SO_3H$, en donde R^5 es un grupo C_1 - a C_4 -alquileo, preferentemente lineal, o un grupo fenilo, siempre que, en general, no más de uno de los sustituyentes R^4 sea un sustituyente que tiene grupos sulfo. Con mayor preferencia, los tres sustituyentes R^4 son grupos metilo, lo que significa que el monómero tiene un grupo $-N(CH_3)_3^+$. X^- , en la fórmula anterior, es un anión monovalente, por ejemplo, Cl^- . Por supuesto, X^- también puede ser una fracción correspondiente de un anión polivalente, aunque esto no se prefiera. Los ejemplos de monómeros preferidos (A1c) de las Fórmulas generales (Ia) o (Ib) incluyen sales de 3-trimetilamonio-propil(met)acrilamidas o (met)acrilatos de 2-trimetilamonioetilo, por ejemplo, los cloruros correspondientes, tales como cloruro de 3-trimetilamonio-propilacrilamida (DIMAPAQUAT) y cloruro de metacrilato de 2-trimetilamonioetilo (MADAME-QUAT).

Los monómeros anfífilos (A2) son monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen al menos un grupo hidrófilo y al menos un grupo hidrófobo, preferentemente, terminal. Los monómeros de esta clase sirven para impartir propiedades de asociación hidrófoba a los copolímeros que comprenden (met)acrilamida.

La persona del oficio de nivel medio comprende que los "copolímeros de

asociación hidrófoba" son copolímeros hidrosolubles que, además de unidades hidrófilas (en cantidad suficiente para asegurar la solubilidad en agua), tienen grupos hidrófobos en posiciones laterales o terminales. En soluciones acuosas, los grupos hidrófobos se pueden asociar entre sí. Debido a esta interacción asociativa, hay un aumento en la viscosidad de la solución acuosa del polímero en comparación con un polímero de la misma clase que simplemente no tiene ningún grupo asociativo.

Los monómeros (A2) adecuados tienen, en especial, la Fórmula general $H_2C=C(R^5)-R^6-R^7$ (IIa), en donde R^5 es H o metilo, R^6 es un grupo hidrófilo de enlace, y R^7 es un grupo hidrófobo terminal. En otra forma de realización, el monómero (A2) puede tener la Fórmula general $H_2C=C(R^5)-R^6-R^7-R^8$ (IIb), en donde R^5 , R^6 y R^7 son, cada uno, como se definieron anteriormente, y R^8 es un grupo hidrófilo.

El grupo de enlace hidrófilo R^6 puede ser un grupo que comprende unidades de óxido de alquileo, por ejemplo, un grupo que comprende de 5 a 50 unidades de óxido de alquileo, que se une al grupo $H_2C=C(R^5)$ de una manera adecuada, por ejemplo, mediante un enlace simple o un grupo de enlace adecuado, en donde al menos 70 % molar, preferentemente, al menos 90 % molar, de las unidades de óxido de alquileo son unidades de óxido de etileno. Además, el grupo puede ser un grupo que comprende grupos amonio cuaternarios.

En una forma de realización de la invención, el grupo hidrófobo R^7 comprende radicales R^{7a} C_{8-40} -hidrocarbilo alifáticos y/o aromáticos ramificados o lineales, preferentemente, radicales C_{12-32} -hidrocarbilo. En otra forma de realización, el grupo hidrófobo R^7 puede ser un grupo R^{7b} que comprende unidades de óxido de alquileo que tienen al menos 3 átomos de carbono, preferentemente, al menos 4 átomos de carbono.

En una forma de realización de la invención, los monómeros (A2) son los monómeros de la Fórmula general $H_2C=C(R^5)-O-(-CH_2-CH(R^8)-O-)_k-R^{7a}$ (IIc) o $H_2C=C(R^5)-(C=O)-O-(-CH_2-CH(R^8)-O-)_k-R^{7a}$ (IIId).

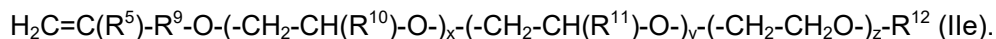
En las Fórmulas (IIc) y (IIId), R^5 es como se definió anteriormente, y los grupos $-O-(-CH_2-CH(R^8)-O-)_k-$ y $-(C=O)-O-(-CH_2-CH(R^8)-O-)_k-$ son, cada uno, grupos R^6 de enlace específicos, lo cual significa que (IIc) es un éter de vinilo y (IIId) es un éster acrílico.

La cantidad de unidades k de óxido de alquileo es un número de 10 a 80, preferentemente, de 12 a 60, con mayor preferencia, de 15 a 50 y, por ejemplo, de 20 a 40. Será evidente para la persona del oficio de nivel medio en el campo de los óxidos de alquileo que los valores indicados son valores medios.

Los radicales R^8 son cada uno independientemente H, metilo o etilo, preferentemente, H o metilo, siempre que al menos 70 % molar de los radicales R^8 sean H. Preferentemente, al menos 80 % molar de los radicales R^8 son H, con mayor preferencia, al menos 90 % molar, y, con máxima preferencia, son exclusivamente H. Por lo tanto, el bloque mencionado es un bloque de polioxietileno que también puede tener opcionalmente algunas proporciones de unidades de óxido de propileno y/u óxido butileno, preferentemente, un bloque de polioxietileno puro.

R^{7a} es un radical hidrocarbilo alifático y/o aromático de cadena lineal o ramificada que tiene de 8 a 40 átomos de carbono, preferentemente, de 12 a 32 átomos de carbono. En una forma de realización, los grupos hidrocarbilos alifáticos tienen de 8 a 22, preferentemente, de 12 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de estos grupos incluyen grupos n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo. En otra forma de realización, los grupos son grupos aromáticos, en especial, radicales fenilos sustituidos, en especial, grupos distirilfenílicos y/o grupos tristirilfenílicos.

En otra forma de realización de la invención, los monómeros (A2) son monómeros de la Fórmula general



En los monómeros (A2) de la Fórmula (Ile), un grupo etilénico $H_2C=C(R^5)-$ está unido mediante un grupo $-R^9-O-$ de enlace divalente a un radical polioxialquileo que tiene estructura de bloque, en donde los bloques $-(-CH_2-CH(R^{10})-O-)_x-$, $-(-CH_2-CH(R^{11})-O-)_y-$ y, opcionalmente, $-(-CH_2-CH_2O-)_z-R^{12}$ están dispuestos en el orden mostrado en la Fórmula (Ile). La transición entre los dos bloques puede ser abrupta o también continua.

En la Fórmula (Ile), R^5 es como ya se definió, es decir, R^5 es H o un grupo metilo.

R^9 es un enlace simple o un grupo de enlace divalente seleccionado del grupo que consiste en $-(C_nH_{2n})-$ [grupo R^{9a}], $-O-(C_nH_{2n})-$ [grupo R^{9b}] y $-C(O)-O-(C_nH_{2n'})-$ [grupo R^{9c}]. En las fórmulas indicadas, cada n es un número natural de 1 a 6; n' y n'' son cada uno un número natural de 2 a 6. En otras palabras, el grupo de enlace comprende grupos hidrocarbilo alifáticos de cadena lineal o ramificada que tienen 1 a 6 átomos de hidrocarburo, que están unidos directamente al grupo etilénico $H_2C=C(R^5)-$, mediante un grupo éter $-O-$ o mediante un grupo éster $-C(O)-O-$. Preferentemente, los grupos $-(C_nH_{2n})-$, $-(C_nH_{2n'})-$ y $-(C_nH_{2n''})-$ son grupos hidrocarbilo alifáticos lineales.

Preferentemente, el grupo R^{9a} es un grupo seleccionado de $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ y $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, con particular preferencia, un grupo metileno $-\text{CH}_2-$.

Preferentemente, el grupo R^{9b} es un grupo seleccionado de $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ y $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, con mayor preferencia, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$.

Preferentemente, el grupo R^{9c} es un grupo seleccionado de $-\text{C(O)-O-CH}_2\text{-CH}_2-$, $-\text{C(O)O-CH(CH}_3\text{)-CH}_2-$, $-\text{C(O)O-CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $-\text{C(O)O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ y $-\text{C(O)O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$, con mayor preferencia, $-\text{C(O)-O-CH}_2\text{-CH}_2-$ y $-\text{C(O)O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ y, con máxima preferencia, $-\text{C(O)-O-CH}_2\text{-CH}_2-$.

Con mayor preferencia, el grupo R^9 es un grupo R^{9b} , con máxima preferencia, $-\text{O-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$.

En el bloque $-(\text{CH}_2\text{-CH(R}^{10}\text{)-O})_x$, los radicales R^{10} radicales son independientemente H, metilo o etilo, preferentemente, H o metilo, siempre que al menos 70 % molar de los radicales R^{10} sean H. Preferentemente, al menos 80 % molar de los radicales R^{10} son H, con mayor preferencia, al menos 90 % molar y, con máxima preferencia, exclusivamente H. Por lo tanto, el bloque mencionado es un bloque de polioxietileno que puede tener opcionalmente algunas proporciones de unidades de óxido de propileno y/u óxido butileno, preferentemente, un bloque de polioxietileno puro.

La cantidad de unidades de óxido de alquileo x es un número de 10 a 50, preferentemente, de 12 a 40, con mayor preferencia, de 15 a 35, aun con mayor preferencia, de 20 a 30, y es, por ejemplo, alrededor de 22 a 25. Será evidente para la persona del oficio de nivel medio en el campo de los óxidos de polialquileo que los valores indicados son valores medios de distribución.

En el segundo bloque $-(\text{CH}_2\text{-CH(R}^{11}\text{)-O})_y$, los radicales R^{11} son, cada uno independientemente, radicales hidrocarbilo de al menos 2 átomos de carbono, por ejemplo de 2 a 10 átomos de carbono, preferentemente, de 2 o 3 átomos de carbono. Este radical puede ser un radical de carbono alifático y/o aromático lineal o ramificado. Se prefieren los radicales alifáticos.

Los ejemplos de radicales R^{11} adecuados incluyen etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo o n-decilo y fenilo. Los ejemplos de radicales preferidos incluyen etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo, y se prefieren en particular radicales etilo y/o n-propilo. El bloque $-(\text{CH}_2\text{-CH(R}^{11}\text{)-O})_y-$ es, por lo tanto, un bloque que consiste en unidades de óxido de alquileo que tienen al menos 4 átomos de carbono.

La cantidad de unidades de óxido de alquileo y es un número de 5 a 30, preferentemente, de 8 a 25.

En la Fórmula (Ile), z es un número de 0 a 5, por ejemplo, de 1 a 4, es decir, el bloque terminal de unidades de óxido de etileno, por lo tanto, está simplemente presente de manera opcional. En una forma de realización preferida de la invención, es posible usar una mezcla de al menos dos monómeros (A2) de la Fórmula (Ile), en donde los radicales R^5 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y los índices x e y son, cada uno, los mismos, pero en uno de los monómeros $z = 0$ mientras que $z > 0$ en el otro, preferentemente, 1 a 4.

El radical R^{12} es H o, preferentemente, un radical hidrocarbilo alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono, preferentemente, de 1 a 10 y, con mayor preferencia, de 1 a 5 átomos de carbono. Preferentemente, R^{12} es H, metilo o etilo, con mayor preferencia, H o metilo y, con máxima preferencia, H.

Los monómeros de asociación hidrófoba (A2) de las Fórmulas (IIc), (IIId) y (Ile), los copolímeros de acrilamida que comprenden estos monómeros y la preparación de estos son conocidos en principio por las personas del oficio de nivel medio, por ejemplo, de WO 2010/133527 y WO 2012/069478.

En otra forma de realización, el monómero asociativo (A2) es un monómero catiónico de la Fórmula general $H_2C=C(R^5)-C(=O)O-R^{13}-N^+(R^{14})(R^{15})(R^{16}) X^-$ (IIIf) o $H_2C=C(R^5)-C(=O)N(R^{17})-R^{13}-N^+(R^{14})(R^{15})(R^{16}) X^-$ (IIg).

En las Fórmulas (IIIf) y (IIg), R^5 es como se definió anteriormente.

R^{13} es un radical alquileo, en especial, un radical 1, ω -alquileo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, preferentemente, de 2 a 4 átomos de carbono y, en especial, de 2 o 3 átomos de carbono. Los ejemplos incluyen $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$. En particular, se prefieren $-CH_2CH_2-$ y $-CH_2CH_2CH_2-$.

R^{13} , R^{14} y R^{15} son, cada uno independientemente, H o un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono, preferentemente, H o metilo. Preferentemente, R^{13} es H, y R^{14} y R^{15} son, cada uno preferentemente, metilo. X^- es un contraión de carga negativa, en especial, un ion de haluro seleccionado de F^- , Cl^- , Br^- e I^- , preferentemente, Cl^- y/o Br^- .

R^{16} es un grupo hidrocarbilo alifático y/o aromático lineal o ramificado que tiene de 8 a 30 átomos de carbono, preferentemente, de 12 a 18 átomos de carbono. En especial, R^{16} puede comprender radicales hidrocarbilo alifáticos que tienen de 8 a 18, preferentemente, de 12 a 18 átomos de carbono. Los ejemplos de estos grupos incluyen grupos n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-

octadecilo, se prefieren los grupos n-dodecilo, n-tetradecilo, n-hexadecilo o n-octadecilo.

Se prefiere un monómero de la Fórmula general (IIg). Los ejemplos de estos monómeros incluyen cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-dodecilamonio, cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-tetradecilamonio, cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-hexadecilamonio o cloruro de N-(met)acrilamidopropil-N,N-dimetil-N-octadecilamonio, o los bromuros correspondientes. Los monómeros de esta clase y los copolímeros de acrilamida que tienen monómeros de esta clase son conocidos y descritos en, por ejemplo, US 7.700.702 B2.

Así como los monómeros hidrófilos (A1) y/o los monómeros asociativos (A2), los copolímeros de acrilamida pueden comprender opcionalmente monómeros etilénicamente insaturados que no son los monómeros (A1) y (A2), preferentemente, monómeros monoetilénicamente insaturados (A3). También es posible usar mezclas de diversos monómeros (A3). Los monómeros de esta clase se pueden usar para el control minucioso de las propiedades de los copolímeros de acrilamida.

Por ejemplo, los monómeros (A3) pueden ser monómeros monoetilénicamente insaturados que tienen un carácter más hidrófobo que los monómeros hidrófilos (A1) y que son correspondientemente hidrosolubles solo a un pequeño grado. En general, la solubilidad de los monómeros (A3) en agua a temperatura ambiente es de menos de 50 g/l, en especial, menos de 30 g/l. Los ejemplos de monómeros de esta clase incluyen N-alquil- y N,N'-dialquil(met)acrilamidas, en donde la cantidad de átomos de carbono en los radicales alquilo juntos es al menos 3, preferentemente, al menos 4. Los ejemplos de monómeros de esta clase incluyen N-butil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida y N-bencil(met)acrilamida.

Asimismo, los monómeros (A3) también pueden ser monómeros etilénicamente insaturados que tienen más de un grupo etilénico. Los monómeros de esta clase se pueden usar en casos especiales a fin de lograr la fácil reticulación de los polímeros de acrilamida. En general, la cantidad no debería exceder el 2 % en peso, preferentemente, 1 % en peso y, en especial, 0,5 % en peso, en función de la suma total de todos los monómeros. Con mayor preferencia, los monómeros (A3) son exclusivamente monómeros monoetilénicamente insaturados.

Una forma de realización de la invención incluye un homopolímero de metacrilamida o de acrilamida, preferentemente, un homopolímero de acrilamida. El término "homopolímero" también incluye copolímeros de acrilamida y metacrilamida

Los copolímeros de (met)acrilamida comprenden, así como (met)acrilamida,

preferentemente acrilamida, al menos otro monómero monoetilénicamente insaturado que no es (met)acrilamida. Este es al menos un monómero seleccionado del grupo de monómeros hidrófilos distintos de (met)acrilamida (A1), monómeros anfifílicos (A2) u otros monómeros (A3). Los copolímeros de (met)acrilamida preferidos comprenden, así como (met)acrilamida, al menos otro monómero hidrófilo (A1) diferente. Otros copolímeros de (met)acrilamida preferidos comprenden, así como (met)acrilamida, al menos otro monómero hidrófilo (A1) diferente y al menos un monómero hidrófilo (A2).

La cantidad de todos los monómeros hidrófilos (A1) juntos, es decir, que incluyen (met)acrilamida, es de al menos 70 % en peso en función de la cantidad de todos los monómeros, preferentemente, al menos 80 % en peso y, con mayor preferencia, al menos 90 % en peso.

En los copolímeros de (met)acrilamida, en general, al menos 20 % en peso, en especial, al menos 30 % en peso, preferentemente, al menos 50 % en peso, con mayor preferencia, al menos 60 % en peso y, por ejemplo, al menos 70 % en peso de los monómeros monoetilénicamente insaturados (A) es (met)acrilamida, en donde la cantidad indicada se basa en la suma total de todos los monómeros.

Si están presentes, la cantidad de monómeros anfifílicos (A2) puede ser de hasta 15 % en peso, en función de la cantidad total de todos los monómeros en los copolímeros de acrilamida, por ejemplo, 0,1 a 15 % en peso, en especial, 0,2 a 10 % en peso, preferentemente, 0,5 a 5 % en peso y, por ejemplo, 0,5 a 2 % en peso.

Si acaso están presentes, la cantidad de monómeros (A3) opcionalmente presentes puede ser de hasta 15 % en peso, preferentemente, hasta 10 % en peso, con mayor preferencia, hasta 5 % en peso, en función, en cada caso, de la cantidad total de todos los monómeros. Ya se proporcionó un límite superior para monómeros etilénicamente insaturados que tienen más de un grupo etilénico. Con máxima preferencia, ningún monómero (A3) está presente.

Además de los monómeros (A1), (A2) y (A3), en general, ningún otro monómero está presente, es decir, la suma total de los monómeros (A1), (A2) y (A3) es generalmente 100 %.

En una forma de realización de la invención, el copolímero es un copolímero que comprende de 85 % en peso a 99,9 % en peso de monómeros hidrófilos (A1) que incluyen al menos (met)acrilamida, preferentemente, de 90 % en peso a 99,8 % en peso, con mayor preferencia, 95 % en peso a 99,5, y de 0,1 % en peso a 15 % en peso de monómeros anfifílicos (A2), preferentemente, 0,2 % en peso a 10 % en peso, con mayor preferencia, 0,5 % en peso a 5 % en peso, en donde la suma de todos los

monómeros (A1) y (A2) es 100 % en peso.

En una forma de realización preferida, el polímero de (met)acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida y al menos un monómero hidrófilo aniónico monoetilénicamente insaturado (A1b). Más en particular, el monómero (A1b) es un monómero que comprende al menos un grupo ácido seleccionado del grupo de $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o sales de estos, preferentemente, $-\text{COOH}$ y/o $-\text{SO}_3\text{H}$ o sales de estos.

En una forma de realización preferida, el polímero de acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida y ácido acrílico o sales de estos. Este puede ser especialmente un copolímero que comprende de 60 a 80 % en peso de (met)acrilamida y de 20 a 40 % en peso de ácido acrílico. De manera opcional, el copolímero puede comprender al menos un copolímero anfifílico (A2) en una cantidad de hasta 15 % en peso, preferentemente, 0,2 a 10 % en peso. Con mayor preferencia, este es un monómero anfifílico de la Fórmula general (Ile) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{R}^9-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{O})_x-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{11})-\text{O})_y-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_z-\text{R}^{12}$. Los radicales e índices y los rangos preferidos de estos ya se definieron anteriormente.

En otra forma de realización preferida, el polímero de acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida y ATBS (ácido 2-acrilamido-2-metilpropan-1-sulfónico, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3\text{H}$ o sales de estos. Este puede ser especialmente un copolímero que comprende de 40 a 60 % en peso de (met)acrilamida y de 40 a 60 % en peso de AMPS. De manera opcional, el copolímero puede comprender al menos un comonómero anfifílico (A2) en una cantidad de hasta 15 % en peso, preferentemente, de 0,2 a 10 % en peso. Con mayor preferencia, este es un monómero anfifílico de la Fórmula general (Ile) $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{R}^5)-\text{R}^9-\text{O}-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{10})-\text{O})_x-(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^{11})-\text{O})_y-(-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O})_z-\text{R}^{12}$. Los radicales e índices y los rangos preferidos de estos ya se definieron anteriormente.

En otra forma de realización preferida, el polímero de (met)acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida y al menos dos monómeros hidrófilos aniónicos monoetilénicamente insaturados (A1b).

Más en particular, los monómeros (A1b) son monómeros que comprenden al menos un grupo ácido seleccionado del grupo de $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{PO}_3\text{H}_2$ o sales de estos, preferentemente, $-\text{COOH}$ y/o $-\text{SO}_3\text{H}$ o sales de estos. Preferentemente, un polímero de acrilamida de esta clase es un copolímero que comprende (met)acrilamida, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanosulfónico (AMPS) y ácido acrílico. Este puede ser especialmente un copolímero que comprende de 40 a 60 % en peso

de (met)acrilamida y de 20 a 30 % en peso de ácido acrílico y de 20 a 30 % en peso de AMPS. De manera opcional, el copolímero puede comprender al menos un comonomero anfifílico (A2) en una cantidad de hasta 15 % en peso, preferentemente, de 0,2 a 10 % en peso. Con mayor preferencia, este es un monómero anfifílico de la Fórmula general (Ile) $H_2C=C(R^5)-R^9-O-(-CH_2-CH(R^{10})-O)_x-(-CH_2-CH(R^{11})-O)_y-(-CH_2-CH_2O)_z-R^{12}$. Los radicales e índices y los rangos preferidos de estos ya se definieron.

En otra forma de realización preferida, el polímero de (met)acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida y al menos un monómero hidrófilo catiónico monoetilénicamente insaturado (A1c). Los monómeros (A1c) pueden ser especialmente los monómeros $H_2C=C(R^1)-CO-NR^2-R^3-N(R^4)_3^+ X^-$ (Ia) y/o $H_2C=C(R^1)-COO-R^3-N(R^4)_3^+ X^-$ (Ib). Los radicales e índices y los rangos preferidos de estos ya se definieron anteriormente. Este puede ser especialmente un copolímero que comprende de 60 a 80 % en peso de (met)acrilamida y de 20 a 40 % en peso de monómeros catiónicos (A1c). De manera opcional, el copolímero puede comprender al menos un comonomero anfifílico (A2) en una cantidad de hasta 15 % en peso, preferentemente, de 0,2 a 10 % en peso.

En otra forma de realización preferida, el polímero de (met)acrilamida es un copolímero que comprende (met)acrilamida, al menos un monómero hidrófilo aniónico monoetilénicamente insaturado (A1b) y al menos un monómero anfifílico (A2) de la Fórmula general $H_2C=C(R^5)-C(=O)O-R^{13}-N^+(R^{14})(R^{15})(R^{16}) X^-$ (IIf) o $H_2C=C(R^5)-C(=O)N(R^{17})-R^{13}-N^+(R^{14})(R^{15})(R^{16}) X^-$ (IIg). Es preferentemente un monómero de la Fórmula general (IIg). Los radicales e índices y los rangos preferidos de estos ya se definieron anteriormente. Este puede ser especialmente un copolímero que comprende de 60 a 80 % en peso de (met)acrilamida y de 10 a 40 % en peso de monómeros aniónicos (A1b) y de 0,1 a 10 % en peso del monómero (A2) de la Fórmula (IIf) y/o (IIg), preferentemente (IIg).

Uso de las soluciones acuosas de poliacrilamida

Las soluciones acuosas de poliacrilamida fabricadas de acuerdo con la presente invención se pueden usar para diversos fines, por ejemplo, para aplicaciones en minería, aplicaciones en yacimientos petrolíferos, que incluyen, entre otras, la aplicación en recuperación mejorada de petróleo, la perforación de pozos petroleros o como reductor de la fricción, o la limpieza de aguas residuales, el tratamiento de agua, la fabricación de papel o las aplicaciones agrícolas. La composición de la solución de poliacrilamidas es seleccionada por la persona del oficio de nivel medio de acuerdo

con el uso previsto de la solución de poliacrilamida.

Recuperación mejorada de petróleo

En una forma de realización de la invención, el método para fabricar soluciones acuosas de poliacrilamida de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en un yacimiento petrolífero, y la solución de poliacrilamida así fabricada se usa para la recuperación mejorada de petróleo.

En consecuencia, la presente invención también se refiere al uso de soluciones acuosas de poliacrilamida para producir aceite mineral de depósitos subterráneos de aceite mineral inyectando un fluido acuoso que comprende al menos una solución acuosa de poliacrilamida en un depósito de aceite mineral a través de al menos un pozo de inyección y retirando el petróleo crudo del depósito a través de al menos un pozo de producción, en donde la solución acuosa de poliacrilamida se prepara en el yacimiento petrolífero usando un proceso que comprende las siguientes etapas, particularmente en el orden indicado:

- hidratar acrilonitrilo en agua en presencia de un biocatalizador capaz de convertir acrilonitrilo en acrilamida a fin de obtener una solución de acrilamida,
- polimerizar de manera directa la solución de acrilamida a fin de obtener un gel de poliacrilamida, y
- disolver de manera directa el gel de poliacrilamida mediante la adición de agua para obtener una solución acuosa de poliacrilamida.

Para el uso inventivo, al menos un pozo de producción y al menos un pozo de inyección se hunden en el depósito de petróleo mineral. En general, un depósito proporcionará una pluralidad de pozos de inyección y una pluralidad de pozos de producción. Un fluido acuoso se inyecta en el depósito de aceite mineral a través de al menos un pozo de inyección, y el aceite mineral se retira del depósito a través de al menos un pozo de producción. En virtud de la presión generada por el fluido acuoso inyectado, denominada “inyección de polímero”, el aceite mineral fluye en dirección al pozo de producción y se produce a través del pozo de producción. En este contexto, la expresión “aceite mineral” no solo significa petróleo monofásico; la expresión también comprende las emulsiones habituales de petróleo crudo-agua.

El fluido acuoso para inyección comprende la solución acuosa de poliacrilamida preparada de acuerdo con el proceso de acuerdo con la presente invención. Los detalles del proceso se describieron anteriormente. La solución acuosa de acrilamida obtenida se puede usar como tal o se puede mezclar con otros componentes. Los

otros componentes para los fluidos de recuperación mejorada de petróleo pueden ser seleccionados por la persona del oficio de nivel medio de acuerdo con sus necesidades.

Para la recuperación mejorada de petróleo, se puede usar un homopolímero de acrilamida, sin embargo, se usan preferentemente copolímeros de acrilamida y uno o más monómeros hidrófilos monoetilénicamente insaturados adicionales.

En una forma de realización, los copolímeros de acrilamida comprenden al menos un monómero aniónico hidrófilo (A1b) que comprende al menos un grupo ácido o sales de este. Los ejemplos de los monómeros (A1b) se describieron anteriormente.

Preferentemente, el monómero (A1b) se puede seleccionar del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido vinilsulfónico, ácido alilsulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropan-sulfónico (AMPS), ácido 2-metacrilamido-2-metilpropan-sulfónico, ácido 2-acrilamidobutansulfónico, ácido 3-acrilamido-3-metilbutan-sulfónico, ácido 2-acrilamido-2,4,4-trimetilpentansulfónico, ácido vinilfosfónico, ácido alilfosfónico, ácidos N-(met)acrilamidoalquilfosfónicos y ácidos (met)acrilolioxialquil-fosfónicos, con mayor preferencia, del ácido acrílico y/o APMS o las sales de estos.

En estos copolímeros que comprenden acrilamida y monómeros (A1b), preferentemente, ácido acrílico y/o APMS o sales de estos, la cantidad de acrilamida es, en general, de 40 % en peso a 90 % en peso, y la cantidad de monómeros (A1b) es de 10 % en peso a 60 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros en el copolímero. Preferentemente, la cantidad de acrilamida es de 60 % en peso a 80 % en peso, y la cantidad de monómeros (A1b) es de 20 % en peso a 40 % en peso.

En otra forma de realización, los copolímeros de acrilamida comprenden al menos un monómero aniónico hidrófilo (A1b) que comprende al menos un grupo ácido o sales de este, preferentemente, ácido acrílico y/o APMS o sales de estos, y al menos un monómero anfifílico (A2). Los ejemplos de monómeros anfifílicos (A2) se describieron anteriormente.

Preferentemente, los monómeros (A2) son monómeros de la Fórmula general $H_2C=C(R^5)-R^9-O-(-CH_2-CH(R^{10})-O-)_x-(-CH_2-CH(R^{11})-O-)_y-(-CH_2-CH_2O-)_z-R^{12}$ (Ile).

Las definiciones de R^5 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} y x , y , z en (Ile) se describieron anteriormente, y en la presente se hace referencia a esas definiciones, que incluyen las formas de realización preferidas.

La cantidad de monómeros anfifílicos (A2), en particular aquellos de la Fórmula

(Ile) puede ser de hasta 15 % en peso, en función de la cantidad total de todos los monómeros en los copolímeros de acrilamida, por ejemplo, de 0,1 a 15 % en peso, en especial, 0,2 a 10 % en peso, preferentemente, 0,5 a 5 % en peso y, por ejemplo, 0,5 a 2 % en peso.

En estos copolímeros que comprenden acrilamida, monómeros (A1b), preferentemente ácido acrílico y/o APMS o sales de estos, y monómeros (A2), preferentemente de la Fórmula (Ile), en general, la cantidad de acrilamida es de 40 % en peso a 89,9 % en peso, la cantidad de monómeros (A1b) es de 10 % en peso a 59,9 % en peso, y la cantidad de monómeros anfifílicos (A2) es de 0,1 a 15 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los monómeros en el copolímero. Preferentemente, la cantidad de acrilamida es de 40 % en peso a 59,5 % en peso, la cantidad de monómeros (A1b) es de 40 % en peso a 59,5 % en peso, y la cantidad de monómeros anfifílicos (A2) es de 0,5 a 2 % en peso.

El fluido acuoso para inyección se puede preparar en agua dulce o sino en agua que comprende sales, tal como agua de mar o agua de formación. El agua que comprende sales ya se puede usar para disolver el gel de poliacrilamida. De manera alternativa, el gel de poliacrilamida se puede disolver en agua dulce, y la solución obtenida se puede diluir hasta obtener la concentración de uso deseada con agua que comprende sales.

Por supuesto, el fluido acuoso para inyección puede comprender opcionalmente otros componentes. Los ejemplos de componentes adicionales incluyen biocidas, estabilizantes, barredores de radicales libres, iniciadores, tensioactivos, cosolventes, bases y agentes formadores de complejos.

La concentración del copolímero en el fluido de inyección se fija de manera que la formulación acuosa tenga la viscosidad deseada para el uso final. La viscosidad de la formulación debería ser, en general, al menos 5 mPas (medida a 25 °C y una velocidad de cizallamiento de 7 s^{-1}), preferentemente, al menos 10 mPas.

En general, la concentración de la poliacrilamida en el fluido de inyección es de 0,02 a 2 % en peso, en función de la suma total de todos los componentes en la formulación acuosa. La cantidad es, preferentemente, de 0,05 a 0,5 % en peso, con mayor preferencia, 0,1 a 0,3 % en peso y, por ejemplo, 0,1 a 0,2 % en peso.

Aplicaciones en minería

En una forma de realización, el método para preparar una solución acuosa de poliacrilamida de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo en áreas donde se

realizan actividades de minería, procesamiento de minerales y/o metalurgia. En consecuencia, la solución acuosa de poliacrilamida como producto obtenido mediante el método de la presente invención se usa preferentemente para aplicaciones en el campo de la minería, el procesamiento de minerales y/o la metalurgia, y el método para preparar la solución acuosa de poliacrilamida se usa preferentemente en la planta de la respectiva industria.

Preferentemente, las actividades de minería comprenden la extracción de minerales valiosos u otros materiales geológicos de determinados depósitos. Los depósitos pueden contener menas, por ejemplo, menas que contienen metales, menas sulfúricas y/o menas no sulfúricas. Las menas pueden comprender metales, carbón, piedras preciosas, piedra caliza u otro material mineral. En general, la minería se necesita para obtener cualquier material, en particular, material mineral que no se puede desarrollar a través de procesos agrícolas o crear de manera artificial en un laboratorio o fábrica. La solución acuosa de poliacrilamida de acuerdo con la presente invención se usa preferentemente para facilitar la recuperación de material mineral, para el beneficio de menas y para procesar adicionalmente las menas a fin de obtener los minerales o metales deseados.

En general, las industrias de minería, las industrias de procesamiento de minerales y/o las industrias metalúrgicas son activas en el procesamiento de menas y en la producción de, por ejemplo, alúmina, carbón, hierro, acero, metales básicos, metales preciosos, diamantes, minerales no metálicos y/o áreas en donde los agregados cumplen una función importante. En estas industrias, el método de la presente invención y el homo- o copolímero de acrilamida obtenido se pueden usar, por ejemplo,

- en plantas para la producción de alúmina, en donde la alúmina se extrae de la bauxita mineral usando el proceso de lixiviación cáustica de Bayer,
- en plantas en donde el proceso de lavado de carbón exige un circuito de agua cerrado y una eficiente eliminación de desechos a fin de satisfacer las exigencias económicas y ambientales,
- en plantas para la producción de hierro y acero, en donde la aglomeración de concentrados de hierro fino para producir pelets de alta calidad es un gran desafío para la industria de las menas de hierro,
- en plantas para la producción de metales básicos, en donde los floculantes encuentran diversos usos en la producción de metales básicos,
- en plantas para la producción de metales preciosos, en donde los reactivos se

usan para mejorar el proceso de clarificación de desechos, lo que permite la reutilización de agua limpia,

- en plantas de diamantes, en donde la recuperación eficaz de agua es primordial en las áreas áridas donde los diamantes se suelen encontrar,
- en plantas para la producción de minerales no metálicos, en donde los reactivos mejoran la recuperación de agua o asisten en los procesos de filtración a fin de maximizar la eficacia del proceso,
- en plantas en donde los agregados se tienen que producir y se necesitan floculantes y coadyuvantes de filtración para mejorar la separación sólida/líquida.

En consecuencia, la presente invención se refiere al uso de una solución acuosa de poliacrilamida para actividades de minería, procesamiento de minerales y/o metalurgia que comprenden el uso para la separación sólida/líquida, para la eliminación de desechos, para la eliminación de desechos modificados por polímeros, para el manejo de desechos, como modificador de la densidad y/o reología, como coadyuvante de la aglomeración, como aglutinante y/o para la manipulación de materiales, en donde la solución acuosa de poliacrilamida se prepara en la planta de la respectiva industria, que comprende las siguientes etapas en el orden indicado:

- hidratar acrilonitrilo en agua en presencia de un biocatalizador capaz de convertir acrilonitrilo en acrilamida a fin de obtener una solución de acrilamida,
- polimerizar de manera directa la solución de acrilamida a fin de obtener un gel de poliacrilamida, y
- disolver de manera directa el gel de poliacrilamida mediante la adición de agua para obtener una solución acuosa de poliacrilamida.

Para las actividades de minería, procesamiento de minerales y/o metalurgia, se puede usar, por ejemplo, un homopolímero de acrilamida. También se prefieren copolímeros de acrilamida. Los copolímeros de acrilamida pueden ser aniónicos, catiónicos o no iónicos. Por ejemplo, los copolímeros aniónicos son copolímeros de acrilamida con proporciones crecientes de grupos acrilato, que le dan a los polímeros cargas negativas y, por lo tanto, carácter activo aniónico, en una solución acuosa. En particular, los copolímeros aniónicos de acrilamida se pueden usar para el tratamiento de aguas residuales en la metalurgia, como plantas de menas de hierro, plantas de acero, plantas para galvanoplastia, para el lavado de carbón o como floculantes. Por ejemplo, los polímeros no iónicos y/o los copolímeros de acrilamida se pueden usar como floculantes no iónicos adecuados como coadyuvantes de sedimentación en

muchas aplicaciones de procesamiento de minerales diferentes y son particularmente eficaces en condiciones de pH muy bajas, como se encuentran, por ejemplo, en operaciones de lixiviación ácida. En particular, los copolímeros catiónicos de acrilamida tienen una proporción creciente de monómeros catiónicos. Los grupos catiónicos, que entonces se introducen en el polímero, tienen cargas positivas en la solución acuosa.

Se prefiere que el polímero obtenido del método de la presente invención se use como floculante en un proceso en el cual las partículas individuales de una suspensión formen agregados. Por ejemplo, los materiales poliméricos de la presente invención forman puentes entre las partículas individuales de manera que los segmentos de la cadena polimérica adsorban en diferentes partículas y ayuden a las partículas a agregar. En consecuencia, los polímeros de la presente invención actúan como coadyuvante de aglomeración, que puede ser un floculante que tiene grupos activos con una carga y que puede contrarrestar la carga de las partículas individuales de una suspensión. El floculante polimérico también puede adsorber en partículas y puede causar desestabilización ya sea por la formación de puentes o por la neutralización de carga. En caso de que el polímero sea un floculante aniónico, puede reaccionar con una suspensión de carga positiva (potencial zeta positivo) en presencia de, por ejemplo, sales e hidróxidos metálicos como partículas de suspensión. En caso de que el polímero de la presente invención sea, por ejemplo, un floculante catiónico, puede reaccionar con una suspensión de carga negativa (potencial zeta negativo) como en presencia de, por ejemplo, sílice o sustancias orgánicas como partículas de suspensión. Por ejemplo, el polímero obtenido del método de la presente invención puede ser un floculante aniónico que aglomera arcilla que es electronegativa.

Preferentemente, el método de la presente invención y el polímero y/o copolímero de acrilamida (poliacrilamida) obtenidos se usan, por ejemplo, en el proceso de Bayer para la producción de alúmina. En particular, la poliacrilamida se puede usar como floculante en la primera etapa del proceso de Bayer, en donde la mena de aluminio (bauxita) se lava con NaOH, y se obtiene aluminato de sodio soluble y barro rojo. De manera ventajosa, se mejora la floculación de barro rojo y se logra una velocidad de sedimentación más rápida cuando los polímeros y/o copolímeros de acrilamida se agregan. Como floculantes de sedimentación de barro rojo, la poliacrilamida se puede usar para sedimentar suspensiones de barro rojo de aluminio en plantas de alúmina, proporcionar altas velocidades de sedimentación, ofrecer un mejor rendimiento de separación y reducir los sólidos suspendidos de manera

significativa. Asimismo, se mejoran las operaciones de filtración de licor y, gracias a esto, el procesamiento es más eficaz desde el punto de vista económico. También se prefiere que las poliacrilamidas se usen en decantadores, en lavadoras, para el espesamiento de hidratos, para la filtración de licor verde, como modificadores del crecimiento de cristales, como agentes espesantes y/o como modificadores de la reología.

También se prefiere que el método de la presente invención y los polímeros de acrilamida se usen en proceso para la separación sólida/líquida como floculantes o coadyuvantes de deshidratación, que facilitan el espesamiento, clarificación, filtración y centrifugación a fin de mejorar las velocidades de sedimentación, mejorar las claridades y reducir los volúmenes de subflujo. En particular, en los procesos de filtración, el homo- o copolímero de poliacrilamida de la presente invención aumenta las velocidades y los rendimientos de filtración y reduce los contenidos de humedad de torta.

También se prefiere el uso del método y la poliacrilamida obtenida de la presente invención, en particular, para la manipulación de materiales y como aglutinante. En la industria de la minería, se necesita el movimiento de grandes volúmenes de material para procesar la roca y/o las menas que se extrajeron de los depósitos. Por ejemplo, el procesamiento típico de la roca y/o mena comienza con la extracción de la mena, la posterior trituración y molienda de la mena, el posterior procesamiento de minerales (procesamiento del material mineral deseado/valioso), luego, por ejemplo, la producción de metales y finalmente la eliminación de residuos o desechos. Fue sorprendente que, con el método de la presente invención y, en particular, la poliacrilamida obtenida, la manipulación del material mineral se puede mejorar aumentando la eficacia y el rendimiento, mejorando la calidad del producto y minimizando los costos operativos. En particular, la presente invención se puede usar para un ambiente de trabajo más seguro en el sitio de la mina y para la reducción de descargas ambientales.

Preferentemente, el método y la poliacrilamida obtenida de la presente invención se pueden usar como, por ejemplo, aglutinantes, modificadores de la densidad y/o reología, y para el manejo de desechos. El polímero de poliacrilamida obtenido puede modificar el comportamiento de los desechos mediante, por ejemplo, ajuste reológico. Los polímeros de poliacrilamida obtenidos pueden volver rígidos los desechos al momento de su eliminación iniciando la liberación de agua instantánea de la suspensión tratada. Esto acelera el tiempo de secado de los desechos, da como

resultado una menor huella de desechos y permite que el agua liberada regrese al proceso más rápido. Este tratamiento es eficaz para mejorar las propiedades de los desechos en las industrias que producen, por ejemplo, alúmina, níquel, oro, mena de hierro, arenas minerales, arenas petrolíferas o cobre. Otros beneficios de los polímeros obtenidos de acuerdo con la presente invención son, por ejemplo, vida útil maximizada del área de eliminación, control de colocación de la suspensión, no necesidad de volver a trabajar el depósito, eliminación conjunta de material grueso y fino, superficie transitable más rápida, pérdidas de evaporación reducidas, mayor volumen para reciclaje, contaminación de finos eliminada, requisito de agua dulce reducido, menores costos de manejo de tierras, menos equipos móviles, menores costos de rehabilitación, tiempo más rápido de rehabilitación, menor consumo de energía, liberación de agua total acelerada y aumentada, velocidad de consolidación mejorada, velocidad de aumento reducida, cantidad de reposo reducida después de la deposición.

Preferentemente, el producto obtenido del método de la presente invención se usa para aglomeración de materia de partículas finas y para la supresión del polvo. En particular, los polímeros o copolímeros de poliacrilamida se usan como aglutinantes orgánicos para aglomerar una amplia variedad de sustratos minerales. Por ejemplo, los polímeros o copolímeros de poliacrilamida se usan para la peletización del mineral de hierro como un reemplazo total o parcial de bentonita. El producto del método de la presente invención se puede usar como aglutinante, en particular, como aglutinantes orgánicos sólidos y líquidos en aplicaciones de briqueteado, extrusión, peletización, esferonización y/o granulación, y proporciona, por ejemplo, excelentes propiedades de lubricación, moldeado y/o fijación para procesos, tales como briqueteado de finos de carbón, extrusión de carbón, extrusión de grafito y/o briqueteado de níquel.

Es preferible que el método de la presente invención y, en particular, la solución acuosa de poliacrilamida obtenida mediante el método, se usen para el beneficio de menas que comprenden, por ejemplo, carbón, cobre, alúmina, oro, plata, plomo, zinc, fosfato, potasio, níquel, hierro, manganeso u otros minerales.

El método de acuerdo con la presente invención se describirá en mayor detalle sobre la base del siguiente ejemplo.

Ejemplo 1

El método se lleva a cabo en el sitio. En particular, el método se lleva a cabo en al menos un reactor móvil. Por ejemplo, la instalación 10 se proporciona en un

vehículo. Al primer reactor 12, se proporcionan 1554,18 g de acrilonitrilo, 2609,24 g de agua y 1,67 g de biocatalizador capaz de convertir acrilonitrilo en acrilamida. El biocatalizador es *rhodococcus rhodochrous*. El biocatalizador se proporciona como un polvo. Dentro del primer reactor 12, el acrilonitrilo se hidrata en agua en presencia del biocatalizador para obtener una solución de acrilamida. La hidratación se lleva a cabo a temperatura ambiente, es decir, 25 °C, y a presión atmosférica. La hidratación demora 7 h. Así, la solución de acrilamida comprende una concentración de 50 % en peso de monómeros de acrilamida. La solución de acrilamida así obtenida es suministrada, directa e inmediatamente después de su preparación, al segundo reactor 14, en donde el biocatalizador es eliminado, por ejemplo, mediante el filtro dentro de la tubería 18.

La solución de acrilamida se enfría hasta una temperatura de 4 °C antes de ingresar en el segundo reactor 14. Para esto, hay un intercambiador de calor dentro de la tubería 18. Al segundo reactor 14 no se proporciona únicamente la solución de acrilamida, sino también 2622,9 g de solución de acrilato de sodio (35 % en agua), 2966 g de agua, 50 g de una suspensión de azobisisobutironitrilo (AIBN) en agua (4 % de contenido activo) y 75 g de una solución de ácido 4,4'-azobis(4-cianoaléico) (ACVA) en solución de NaOH 1N (4 % de contenido activo de ACVA) y un sistema iniciador redox que comprende tBHP y sulfito de sodio, que se agrega a la solución de acrilamida para iniciar un proceso de polimerización. El iniciador redox se agrega en una concentración de 1 % en peso en agua, y se establece una concentración final de los iniciadores redox en 2,4 ppm para sulfito de sodio y 4,8 ppm para tBHP (en toda la mezcla de reacción). Por ende, la solución de acrilamida se polimeriza directamente para obtener un gel de poliacrilamida. La polimerización se lleva a cabo a presión atmosférica. El gel de poliacrilamida comprende 30 % de sólidos de poliacrilamida (mediante un copolímero que comprende 75 % molar de acrilamida). La polimerización demora 7 h.

Por lo tanto, se obtiene aproximadamente 10 kg gel de poliacrilamida. El gel de poliacrilamida así obtenido se suministra, directa e inmediatamente después de su preparación, al mezclador estático 16. Los mezcladores estáticos 16 son de mezcla Fluitec + soluciones de reacción AG, Seuzachstrasse 40, 8413 Neftenbach, Suiza. Se usó, en particular, un primer subtubo que tiene un diámetro interno de 36 mm, una longitud de 1000 mm y que está equipado con un mezclador estático del tipo CSE-W. Un segundo subtubo que tiene un diámetro interno de 36 mm, una longitud de 270 mm y que está equipado con un mezclador estático del tipo CSE-W. Además, se usó un

tercer subtubo que tiene un diámetro interno de 36 mm, una longitud de 1000 mm y que está equipado con un mezclador estático del tipo CSE-X. Los subtubos se conectaron en serie hasta lograr una forma de U, en donde el primer subtubo y el tercer subtubo son paralelos entre sí y perpendiculares al segundo subtubo. El gel de poliacrilamida se suministra con kg/h. Se agrega agua al gel de poliacrilamida con 25 kg/h para disolverlo mediante el mezclador estático 16, a fin de obtener una solución acuosa de poliacrilamida. El gel de poliacrilamida se disuelve con un tiempo de reposo dentro de los mezcladores 16 de 0,05 s a 10 s y, preferentemente, 0,1 s a 2 s. La suspensión resultante de partículas de gel con un tamaño de 1 – 2 mm se diluyó posteriormente con 272 kg de agua para obtener un contenido activo de 1 % en peso de poliacrilamida. Esta suspensión se convirtió en una solución discreta en 1 h mientras se agitaba lentamente. La viscosidad intrínseca de la solución fue 24 dl/g.

Así, la solución acuosa de poliacrilamida se prepara para que sea adecuada en la recuperación de petróleo y/o en minería. De acuerdo con los tiempos descritos anteriormente, el método completo se lleva a cabo en un tiempo de 15 h. El método se monitorea en línea mediante una pluralidad de sensores proporcionados dentro de las tuberías 18, 20 y los reactores 12, 14.