

УДК 620.95

Экологически чистое топливо из биомассы

**В. В. Волков, А. Г. Фадеев, В. С. Хотимский, О. И. Бузин,
М. В. Цодиков, Ф. А. Яндиева, И. И. Моисеев**

ВЛАДИМИР ВАСИЛЬЕВИЧ ВОЛКОВ — доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией полимерных мембран Института нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН (ИНХС РАН), лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники. Область научных интересов: мембраны, первапорация, мембранные реакторы, нанопористые полимерные стекла.

119991 Москва, Ленинский просп., 29, ИНХС РАН, тел. (095)955-42-93, факс (095)230-22-24, E-mail vvvolkov@ips.ac.ru

АНДРЕЙ ГЕННАДЬЕВИЧ ФАДЕЕВ — кандидат химических наук (ИНХС РАН), научный сотрудник, Santa Fe Science and Technology, Inc. Область научных интересов: мембранное разделение, половолоконные мембраны, электропроводящие полимеры.

3216 Richards Lane Santa Fe, NM 87505, USA, тел. (505)474-35-00, факс (505)474-94-89, E-mail Fadeev@sfst.net

ВАЛЕРИЙ САМУИЛОВИЧ ХОТИМСКИЙ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующий лабораторией синтеза селективно-проницаемых полимеров ИНХС РАН, лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники. Область научных интересов: синтез, структура и свойства элементоорганических полимеров, полимеры для мембранных процессов паро- и газоразделения. E-mail hotimsky@ips.ac.ru

ОЛЕГ ИГОРЕВИЧ БУЗИН — научный сотрудник лаборатории полимерных мембран ИНХС РАН. Область научных интересов: полимерные мембраны, первапорация. E-mail buzin@ips.ac.ru

МАРК ВЕНИАМИНОВИЧ ЦОДИКОВ — доктор химических наук, профессор, руководитель группы каталитических нанотехнологий ИНХС РАН. Область научных интересов: синтез и структура высокодисперсных каталитических систем, взаимосвязь между структурой и каталитическими свойствами. E-mail tsodikov@ips.ac.ru

ФАТИМА АЛИХАНОВНА ЯНДИЕВА — кандидат химических наук, научный сотрудник ИНХС РАН, докторант Института общей и неорганической химии РАН. Область научных интересов: катализ интерметаллидами, каталитические превращения органических молекул. E-mail tsodikov@ips.ac.ru

ИЛЬЯ ИОСИФОВИЧ МОИСЕЕВ — академик, доктор химических наук, лауреат Государственной премии РФ, премии А.П.Карпинского (Фонд Топфера), премии «Триумф». Область научных интересов: координационная химия, гомогенный и гетерогенный катализ.

119917, ГСП-1, Москва, Ленинский просп., 65, РХУ нефти и газа им. И.М.Губкина, тел. (095)135-73-36, E-mail iimois@igic.ras.ru.

Сырая нефть имеет низкое качество и часто требует больших энергетических затрат для переработки (до 15% используемой энергии в развитых странах). Серьезные проблемы связаны и с рядом экологических аспектов использования нефти. В связи с этим возникает важная стратегическая задача — сокращение использования нефти и продуктов на ее основе, а также другого ископаемого сырья путем привлечения альтернативных сырьевых источников.

Весьма перспективным возобновляемым сырьем является биомасса. Она может быть использована для получения этанола в качестве альтернативного топлива [1]. Подсчитано, что ежегодно выращивается человеком и вырастает в дикой природе столько биомас-

сы, что из нее можно вырабатывать энергии в восемь раз больше, чем в настоящее время дает все топливо на основе ископаемого сырья. Исследования, направленные на создание производств жидких топлив из возобновляемого сырья растительного происхождения, в последние годы расширяются.

Так, в Бразилии широко проводятся биотехнологические исследования по получению этанола путем ферментации сахарного тростника для целей удовлетворения потребностей страны в топливе. В США разработаны и реализуются финансируемые Департаментом энергетики программы совместных исследований различных промышленных компаний и национальных лабораторий, нацеленные на создание

технологии получения этанола из биомассы по цене, сопоставимой с ценой бензина.

В настоящей статье обсуждаются возможности синтеза этанола и бутанола (так называемых биоспиртов) из биомассы, а также получения на их основе экологически чистых химических продуктов и прежде всего высококачественного моторного топлива.

Биоэтанол и биобутанол в качестве альтернативного топлива

Использование биоэтанола и биобутанола можно рассматривать как шаг в сторону снижения не утилизируемой эмиссии углекислого газа. Основное количество CO_2 , выделяющееся при производстве и сжигании топливных спиртов, поглощается естественным путем при выращивании зеленой биомассы, используемой в качестве источника ферментационного получения биоэтанола и биобутанола [2].

В качестве сырья для ферментации может быть использован широкий набор углеводных материалов: сахара, крахмал, целлюлоза и др. Основу производства биоэтанола из крахмала составляют две стадии: гидролиз крахмала до глюкозы под действием ферментов и ферментация глюкозы до этанола. Существенный недостаток этой технологии связан с тем, что при повышении концентрации этанола в реакционной смеси выше определенного уровня он начинает оказывать ингибирующее действие на процесс ферментации [2, 3]. Кроме того, ферментация обычно приводит к образованию ряда метаболитов, которые при повышенных концентрациях также снижают эффективность процесса.

Современные исследования по совершенствованию существующих процессов получения биоэтанола ведутся в основном по двум направлениям: разработка ферментационных систем, работающих в непрерывном режиме, и повышение производительности методов извлечения и очистки этанола с целью снижения энергозатрат на производство топливного спирта.

Одним из интенсивно разрабатываемых подходов к проведению непрерывной ферментации является интегрирование стадии выделения этанола с процессом ферментации — так называемая экстрактивная ферментация. Проведение процесса по такой технологии позволяет минимизировать ингибирующее действие этанола, повысить производительность реактора и снизить энергозатраты на последующее концентрирование целевого продукта. В результате стоимость биоэтанола, получаемого в режиме экстрактивной ферментации, может существенно снизиться.

Что касается получения биобутанола, то ацетон-бутанол-этанольная (АБЭ) ферментация (название по основным продуктам, получаемым при брожении в производстве бутылочного спирта) является более сложным процессом по сравнению с этанольной ферментацией. Здесь ингибирующее действие конечного продукта составляет серьезную проблему. Следует отметить, что до 1950-х годов весь бутанол получали именно ферментационным способом. Однако создание эффективного производства бутанола на основе нефтехимического сырья и высокая стоимость растительных углеводных субстратов привели к тому, что к началу 1960-х годов практически все мировое произ-

водство бутанола было переведено на ископаемое сырье [4, 5]. Нефтяной кризис 1970-х годов стал причиной возобновления исследований АБЭ-ферментации.

В начале 1980-х годов были разработаны ферментационные процессы высокой производительности. Однако достигаемое по этим процессам общее содержание низкомолекулярных органических соединений (бутанола, ацетона и этанола) в ферментационной смеси обычно не превышает 20 г/л [6]. Для того чтобы производство биоспиртов путем ферментации биомассы стало экономически выгодным, требуется разработка эффективных методов извлечения органических продуктов из ферментационной смеси, а также перевод процесса экстрактивной ферментации на непрерывный режим.

Экстрактивная ферментация. Первапорационный мембранный биореактор

В научно-технической литературе первапорацией называют процесс испарения через мембрану* [7]. На этом процессе основан мембранный способ разделения жидкостей, суть которого заключается в том, что жидкая смесь (питающий поток) приводится в контакт с одной стороной непористой мембраны, а проникший через мембрану пермеат — продукт, обогащенный целевым компонентом разделяемой смеси, удаляется в виде пара с обратной стороны мембраны.

Использование первапорационного мембранного биореактора открывает перспективный путь получения топливных биоэтанола и биобутанола. К такому выводу, в частности, пришли авторы работы [9], которые первыми предложили проводить первапорацию в мембранном биореакторе (рис. 1). По этому варианту ферментер и мембранный модуль объединяются в единый контур и ферментационная смесь непрерывно прокачивается через мембранный модуль. Обогащенная по органическим компонентам ферментационная смесь возвращается в ферментер, а пермеат, обогащенный целевыми компонентами, постоянно отводится из системы [10]. Микроорганизмы и неконвертированный субстрат не проходят через мембрану и возвращаются в ферментер.

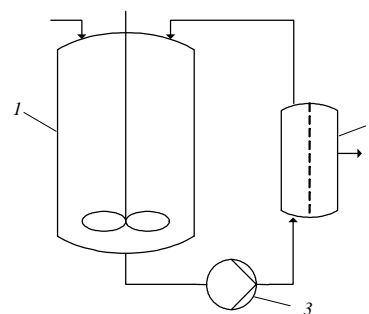


Рис. 1. Принципиальная схема первапорационного мембранного биореактора:

1 — ферментер; 2 — мембранный модуль; 3 — насос

* Термин «первапорация», представляющий собой русифицированный вариант английского термина «per vaporation» (permeation + evaporation), был впервые введен Кобером в 1917 г. [8].

Для реализации такого процесса требуются органотфильные мембраны с повышенным сродством к органическим веществам, т.е. более проницаемые по целевым органическим компонентам, чем по воде. В последние годы ведется активный поиск полимерных материалов для изготовления органотфильных первапорационных мембран, способных эффективно функционировать в реальных условиях разделения реальных ферментационных смесей. Наиболее перспективными для целей получения биоэтанола и биобутанола представляются полидиметилсилоксан и политриметилсилпропин.

Экстрактивная ферментация с использованием мембран на основе полидиметилсилоксана

Полидиметилсилоксан и мембраны на основе силиконовых каучуков наиболее изучены в качестве органоселективных материалов. Именно из силиконовых каучуков изготовлены все имеющиеся на рынке органотфильные мембраны (плоские, трубчатые, капиллярные и поволоконные композиционные). Поэтому подавляющая часть исследований процесса получения этанола и бутанола в мембранном биореакторе выполнена с использованием коммерческих и лабораторных образцов мембран из полидиметилсилоксана [5, 11–26].

Получение биоэтанола

Первые экспериментальные исследования процесса получения этанола в первапорационном мембранном биореакторе относятся к началу 1990-х годов. Мори и Инаба [1] использовали мембраны из пористого политетрафторэтилена, импрегнированного силиконовым каучуком. Рабочий объем мембранного реактора составлял 2,2 л, а эффективная площадь мембраны — 153 см². Благодаря непрерывной экстракции этанола из ферментационной смеси методом первапорации, удалось поддерживать содержание этанола в ферментере на низком уровне, а именно 0,85–0,9% (масс). Общий поток пермеата составил 0,76 кг/(м²·ч).

Эффективное удаление этанола в первапорационном мембранном режиме работы реактора улучшало условия этанольной ферментации по сравнению с традиционным (не экстрактивным) режимом. В результате были достигнуты высокие показатели. Так, производительность по сырью (крахмалу) возросла в 3,1 раза, а общее количество получаемого этанола — в 3,4 раза, производительность по этанолу увеличилась в 2,2 раза, число живых клеток в 1 мл ферментационной смеси возросло с $8,9 \cdot 10^9$ до $9,1 \cdot 10^9$ и оставалось на этом высоком уровне до окончания эксперимента (156 часов). В пермеате не обнаруживалось ни лактоз, ни ацетатов. Эти метаболиты накапливались в ферментере и их концентрация в конечном ферментационном растворе составляла, соответственно, 17,5 и 6,6 г/л.

Для достижения высокой производительности ферментера должны быть созданы технологические условия, при которых обеспечивается максимальная конверсия субстрата. Показано [12], что непрерывное первапорационное извлечение этанола через поволоконные композиционные мембраны с селективным слоем на основе силиконового каучука

позволяет снижать концентрацию этанола в ферментационной смеси и подавлять эффект ингибирования. В результате возрастает скорость потребления субстрата и увеличивается производительность реактора. В частности, в таких системах ферментационная смесь, содержащая 360 кг/м³ глюкозы, может почти полностью превращаться в спирт. Это соответствует в три раза более высокому расходу субстрата, чем в процессе без постоянного извлечения этанола. Кроме того, прошедший через мембрану пермеат оказывается существенно обогащенным по этанолу, что значительно облегчает дальнейшее концентрирование спирта.

Один из путей повышения производительности процесса получения биоэтанола — сочетание нескольких мембранных методов в биореакторе [12]. Так, дополнительные возможности появляются, если в ферментер непосредственно встраиваются микрофилтратационный и первапорационный блоки [12]. В этом случае, например, после очистки ферментационной смеси от биомассы в микрофилтратационном блоке, извлечение этанола в первапорационном блоке можно проводить при более высокой температуре, так как разделяемая смесь не будет содержать живых микроорганизмов. С повышением температуры первапорационный поток увеличивается, следовательно, можно уменьшить требуемую площадь мембраны.

Проведены лабораторные испытания первапорационного мембранного биореактора, в котором осуществляли непрерывный процесс получения биоэтанола путем дрожжевой ферментации [26]. Условия реализации процесса: объем ферментера 3 л, первапорационный модуль с коммерческими композиционными мембранами MPF-50, мембрана — селективный слой полидиметилсилоксана, нанесенный на пористую подложку из полисульфона, рабочая толщина 2 мкм, площадь мембраны 0,1 м².

Испытания показали, что в ходе ферментации концентрация этанола в ферментере поддерживается на уровне 4–6% (масс.), а содержание спирта в пермеате достигает 20–23%. Отмечена хорошая стабильность рабочих параметров процесса во времени. Производительность по этанолу составила 4,9–7,8 г/(л·ч) при плотности клеточной культуры в ферментере 15–23 г/л (269–619 г/л глюкозы в питающем потоке).

Получение биобутанола

Уже первые исследования по использованию силиконовых мембран для экстрактивной АБЭ-ферментации в первапорационном мембранном биореакторе продемонстрировали эффективность этого технологического подхода [21, 22, 27]. Так, в работе [27] было показано, что первапорационный метод разделения превосходит методы удаления легколетучих веществ в потоке инертного газа в 3–4 раза как по селективности, так и по скорости удаления из ферментационной смеси органических растворителей. При этом не наблюдалось загрязнения мембраны и соответствующего снижения ее производительности. Детальный анализ результатов экспериментов позволил установить, что первапорация снижает ингибирующее действие бутанола на бактерии *Clostridium acetobutylicum* ATCC 824 при непрерывной его экстракции в режиме мембран-

ного биореактора, что приводит к увеличению конверсии глюкозы в органические продукты (бутанол, этанол, ацетон) [22]. Сконденсированный пермеат имеет высокое содержание бутанола, что существенно снижает затраты на последующее разделение. Полученные результаты дают основание заключить, что первапорационная экстракция продуктов из АБЭ-ферментационной смеси является многообещающей технологией, перспективной для использования в промышленности [22].

Первапорационный мембранный биореактор, снабженный силиконовыми трубчатыми мембранами, позволяет проводить процесс АБЭ-ферментации (*Clostridium beijerinckii* BA 101) до полного исчерпывания глюкозы [5], в то время как без выделения продукта процесс ферментации замедляется и через 75 ч полностью останавливается. Следует отметить также, что на заключительной стадии ферментации не наблюдается аккумуляции кислот. По данным о производительности ферментационной системы при различных условиях проведения процесса было установлено, что при начальном содержании глюкозы выше 100 г/л рост культуры ингибируется и производительность реактора по бутанолу снижается. Содержание глюкозы более 200 г/л приводит к полной остановке роста клеток. При переходе к реальной ферментационной смеси наблюдалось снижение селективности по бутанолу в два раза (по сравнению с модельными смесями) [5].

В работе [20] для проведения АБЭ-ферментации были использованы бактерии *Clostridium acetobutylicum* B18. Первапорационный модуль (площадь мембраны 0,17 м²), снабженный силиконовыми трубчатыми мембранами, позволял поддерживать концентрацию бутанола в ферментере ниже 4,5 г/л, при этом скорость потребления глюкозы возрастала до 160 г/л в течение 80 часов. Несмотря на то, что первапорация через силиконовые мембраны не обеспечивает эффективное удаление органических кислот из ферментационной смеси, они не накапливаются в ферментере, так как использованный вид штаммов (*Clostridium acetobutylicum* B18) продуцирует органические кислоты лишь в небольших количествах.

В последнее время применительно к задачам АБЭ-ферментации появился интерес к мембранам из полидиметилсилоксана, наполненного гидрофобным цеолитом (силикалитом) [24, 25]. Использование таких мембран позволяет заметно улучшить извлечение бутанола из АБЭ-ферментационной смеси (*Clostridium acetobutylicum* ATCC 824) [24]. Так, плоская мембрана толщиной 306 мкм состава полидиметилсилоксан/силикалит 1,5/1 г/г демонстрировала следующие показатели: селективность по бутанолу 100–108, поток 89 г/(м²·ч) в области концентраций бутанола в разделяемой смеси 5–9 г/л при температуре 78 °С. При использовании мембраны из чистого полидиметилсилоксана толщиной 170 мкм в аналогичных условиях селективность достигала 30, а поток 84 г/(м²·ч). Уменьшение толщины наполненной силикалитом мембраны с целью повышения производительности приводит к существенному снижению селективности. В работе [24] делается вывод, что хотя с помощью наполненных силикалитом полидиметилсилоксановых мембран могут быть достигнуты достаточно высокие

факторы разделения (более 100), однако потоки пермеата через мембрану нуждаются в улучшении.

Оценивая в целом опыт применения мембран на основе полидиметилсилоксана положительно, следует отметить, что, несмотря на вполне обнадеживающие результаты лабораторных испытаний, производство топливного этанола в мембранном биореакторе с использованием имеющихся на рынке органофильных силиконовых мембран пока недостаточно конкурентоспособно [19]. В оценку были, в частности, заложены следующие параметры:

- производительность завода 200 млн. л этанола в год;
- селективность мембраны 10,3, что позволяет концентрировать этанол с содержанием его 65 г/л в питающей ферментационной смеси до 329 г/л в пермеате (приблизительно с 6,5 до 33%, соответственно);
- общий поток пермеата через мембрану 0,15 кг/(м²·ч) при 34 °С (температура ферментера);
- стоимость мембраны в модуле 200 долл./м²;
- время жизни мембраны 5 лет;
- стоимость замены мембраны в модуле 100 долл./м².

Экономический анализ показал, что необходимо либо улучшить селективность, либо повысить производительность существующих образцов мембран на основе полидиметилсилоксана с тем, чтобы сделать первапорационный метод разделения вполне конкурентоспособным и добиться снижения стоимости производства биоэтанола в качестве альтернативного топлива. Этот вывод указывает на актуальность задачи разработки новых эффективных органофильных полимеров и высокопроизводительных первапорационных мембран на их основе. Весьма перспективным материалом для изготовления первапорационных мембран является органофильный полимер — политриметилсилилпропин.

Разработка первапорационных мембран на основе политриметилсилилпропина

С момента первой публикации по синтезу и свойствам политриметилсилилпропина (ПТМСП) в 1983 году [28] этот стеклообразный полимер, его уникальная структура и свойства и, прежде всего, исключительно высокая газопроницаемость привлекают неослабевающий интерес исследователей [29]. Несмотря на большое число работ по поиску газопроницаемых полимерных материалов для мембран, ПТМСП остается самым высокопроницаемым полимером. К числу уникальных свойств ПТМСП как полимерного стекла относятся также высокие коэффициенты диффузии малых молекул и низкая селективность диффузии. Соответственно, разделительные мембранные свойства ПТМСП определяются не селективностью диффузии, а селективностью растворения [7]. ПТМСП является органофильным материалом и при первапорационном разделении водно-органических смесей, например, водных растворов этанола, он проявляет селективность по отношению к органическим компонентам [30, 31].

Столь редкие мембранные свойства ПТМСП определяются прежде всего структурной организацией свободного объема этого полимерного стекла. Струк-

тура ПТМСП характеризуется очень высокой долей (20–26 %) неравновесного (неотрелаксированного) свободного объема, образуемого системой сообщающихся микропор (нанопустот) с размерами наиболее узких участков 3–5 Å [32–34]. Общеизвестно, что ПТМСП — это нанопористый материал [29]. Закономерности массопереноса через ПТМСП-мембраны близки к наблюдаемым для микропористых углеродных и цеолитных (силикалитовых) мембран, нежели для мембран на основе «типичных» стеклообразных полимеров, например полисульфона.

Именно исходя из позиций нанопористой природы ПТМСП, впервые удалось объяснить наблюдаемое Фуджи и др. [35] резкое снижение (до 9,4) селективности выделения третичного бутилового спирта из его водных растворов при перапарации через ПТМСП-пленки по сравнению с селективностями для менее разветвленных и объемных изомеров [32]. Действительно, поскольку сечение ориентированных в направлении координаты диффузионного переноса молекул *n*-бутанола, 2-бутанола и изобутанола меньше, чем характеристический размер наиболее узких участков сообщающихся нанопор ПТМСП, то величины массопереноса для этих веществ имеют высокие значения и слабо зависят от строения спирта (перапарационные потоки равны 6,408, 8,431 и 7,025 моль/(м²·ч) для *n*-бутанола, 2-бутанола и изобутанола, соответственно). Для значительно более объемного третичного бутанола, размер молекулы которого превышает характеристический размер наиболее узких участков сообщающихся микропор ПТМСП, проницаемость его через ПТМСП на порядок ниже, 0,729 моль/(м²·ч), что проявляется в более низкой селективности перапарационного разделения.

Разделение смесей этанольной и АБЭ-ферментаций

Первая попытка использования ПТМСП в перапарационном мембранном биореакторе для получения этанола закончилась неудачей [11]. Тем не менее, полезно рассмотреть полученные результаты, внесшие определенный вклад в изучение перапарационных свойств ПТМСП-мембран. Были исследованы четыре типа мембран: сплошные плоские мембраны из ПТМСП, силиконового каучука, а также силиконового каучука, наполненного цеолитом, и полволоконные микропористые мембраны из политетрафторэтилена, импрегнированные силиконовым каучуком. Наилучшие характеристики при перапарационном разделении 1,5%-ного водного раствора этанола через исследованные мембраны продемонстрировала ПТМСП-мембрана, селективность которой оказалась самой высокой и равной 18,3. Однако при переходе к реальным ферментационным смесям перапарационные характеристики ПТМСП резко ухудшились и селективность разделения по этанолу снизилась до 3–5. Было сделано предположение, что резкое ухудшение перапарационных свойств ПТМСП является результатом контакта полимера с лактатами и ацетатами (побочные продукты этанольной ферментации). Многократная промывка мембраны водой не привела к восстановлению ее исходных высоких разделительных свойств.

Следует отметить, что в работе [11] был использован ПТМСП, синтезированный с помощью TaCl₅ в

качестве катализатора. По данным ЯМР-спектроскопии ПТМСП, полученный с использованием этого катализатора, имеет случайные распределения *цис*- и *транс*-конфигураций в основной цепи, в то время как полимер, синтезированный на катализаторе NbCl₅, характеризуется более регулярной структурой [36] с преобладанием *цис*-конфигурации [37]. Этот факт имеет важное значение для объяснения перапарационных свойств ПТМСП. В ряде исследований показано, что условия синтеза ПТМСП оказывают существенное влияние на его мембранные (газоразделительные) свойства [38–41].

Коллективом исследователей из Института нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН и Национальной лаборатории возобновляемой энергии (США) был проведен цикл работ [34, 42–45] по изучению перапарации модельных и реальных ферментационных смесей через образцы ПТМСП, синтезированные в различных условиях с использованием трех каталитических систем: TaCl₅/*n*-BuLi, TaCl₅/Al(*i*-Bu)₃ и NbCl₅. Полимеры были синтезированы в ИНХС РАН в лаборатории синтеза селективно-проницаемых полимеров. Условия синтеза и характеристики исследованных образцов ПТМСП представлены в табл. 1 [42].

Стабильность перапарационных свойств синтезированных образцов ПТМСП изучалась на примере разделения 6%-ного водного раствора этанола и многокомпонентной модельной смеси, имитирующей состав смеси этанольной ферментации: вода (92,1%), этанол (6%), уксусная кислота (1%), метилацетат (0,5%), *n*-бутанол (0,2%) и ацетон (0,2%).

Все образцы ПТМСП показали хорошую стабильность при разделении бинарной смеси этанол/вода, высокие значения проницаемости и фактора разделения, 6–8 мг·м/(м²·ч) и 15–20, соответственно. Исследование мембран с использованием модельной многокомпонентной смеси показало, что проницаемость образцов ПТМСП-1 и ПТМСП-2, синтезированных на катализаторе TaCl₅/*n*-BuLi, значительно снижается во времени, при этом выхода на стационарный уровень не наблюдается даже в течение 250 часового перапарационного эксперимента. Содержание этанола в пермеате также оказалось гораздо ниже (20–25%), чем при разделении бинарного водного раствора этанола (50–51%) [42]. Эти результаты хорошо согласуются с полученными в работе [11] данными по резкому снижению селективности перапарационной ПТМСП-мембраны при переходе от бинарной водно-этанольной смеси к реальной ферментационной смеси.

Низкая стабильность мембранных свойств ПТМСП, полученного с использованием каталитических систем TaCl₅ и TaCl₅/*n*-BuLi, обусловлена, вероятно, наличием в полимере разветвлений, возникающих вследствие металлирования полимера и участия металлированного фрагмента в формировании активного каталитического комплекса [46]. При этом в полимерной цепи могут оказаться фрагменты, содержащие связи, неустойчивые в кислых средах, например, двойные связи в β-положении по отношению к кремнию. Известно, что Si—C-связь в таких фрагментах склонна к распаду под действием кислот [47, 48], что, вероятно, и обуславливает изменение свойств ПТМСП в процессе перапарации [42].

Таблица 1

Условия синтеза образцов политриметилсилилпропина и характеристическая вязкость $[\eta]$ их растворов

Образец*	Условия синтеза			Т, °С	Выход, % (масс.)	$[\eta]$, дл/г**
	Катализатор	$C_{\text{мон}}/C_{\text{кат}}$ моль/моль	$C_{\text{кат}}/C_{\text{сокат}}$			
ПТМСП-1	TaCl ₅ /n-BuLi	100	1	25	95	16,0
ПТМСП-2	TaCl ₅ /n-BuLi	50	1	40	90	9,6
ПТМСП-3	TaCl ₅ /n-BuLi	50	1	25	88	10,3
ПТМСП-4	TaCl ₅ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃	50	3	40	98	5,2
ПТМСП-5	TaCl ₅ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃	50	3	25	98	5,4
ПТМСП-6	TaCl ₅ /Al(<i>i</i> -Bu) ₃	200	2	25	66	8,0
ПТМСП-7	NbCl ₅	50	—	25	98	0,6
ПТМСП-8	NbCl ₅	150	—	25	96	1,3

* Молекулярные массы образцов: ПТМСП-2 $M_w = 1651300$, $M_w/M_n = 1,63$; ПТМСП-4 $M_w = 1270000$, $M_w/M_n = 1,88$; ПТМСП-5 $M_w = 925300$, $M_w/M_n = 1,19$; ПТМСП-8 $M_w = 383700$, $M_w/M_n = 1,20$.

** Раствор толуола, 25 °С.

Вместе с тем мембраны из образцов ПТМСП-4, ПТМСП-5, ПТМСП-7 и ПТМСП-8, синтезированных на катализаторах TaCl₅/Al(*i*-Bu)₃ и NbCl₅ в условиях, ограничивающих образование разветвлений, демонстрировали высокие и устойчивые характеристики при первапорационном разделении модельной ферментационной смеси в течение 450 часов лабораторных испытаний. Проницаемость мембран 6—8 мг·м/(м²·ч) соответствует проницаемости этих мембран для бинарной смеси этанол/вода [42]. При этом содержание этанола в пермеате достигает 42 и 40% (масс.) при разделении на мембранах ПТМСП-5 и ПТМСП-8, соответственно.

В качестве примера в табл. 2 приведены данные по составу пермеата при первапорации многокомпонентной модельной смеси на мембранах ПТМСП-5 и ПТМСП-8 [42]. Обе мембраны обеспечивают высокую степень концентрирования не только этанола, но также и бутанола, ацетона и метилацетата. При этом содержание уксусной кислоты в пермеате снижается по сравнению с ее содержанием в питающем потоке. Таким образом, уксусную кислоту можно отнести к низкопроницающим компонентам.

На рис. 2 представлены результаты исследований в режиме функционирования мембранного биореактора

— непрерывная дрожжевая ферментация с постоянной первапорацией ферментационной смеси через мембрану ПТМСП-5 [42]. Через 50 часов после загрузки биореактора процесс ферментации был переключен в непрерывный режим. Глюкозу (150 г/л) и питающую среду добавляли со скоростью разбавления 0,01 ч⁻¹. В течение 75 часов устанавливался стационарный процесс, после чего ферментация проводилась одновременно с первапорацией.

С этого момента наблюдалось снижение концентрации глюкозы в ферментере до нуля в течение 50 часов. Первапорационное удаление ингибирующих органических продуктов приводило к росту клеточной массы и, как следствие, к увеличению потребления глюкозы.

Более длительные лабораторные исследования стабильности первапорационных характеристик ПТМСП (образец ПТМСП-4) во времени были выполнены с использованием дрожжевой ферментационной смеси [45] (рис. 3). Как видно из рис. 3, в начале процесса наблюдается снижение потока и концентрации этанола в пермеате, однако через ≈ 200 часов непрерывного первапорационного удаления этанола характеристики мембраны достигают постоянных значений и далее остаются неизменными. Это свидетельствует о химической стойкости ПТМСП-4 в среде дрожжевой ферментационной смеси. Следует к тому же отметить, что концентрация этанола в пермеате в условиях стационарного режима разделения составляла ≈ 250 г/л (около 25% масс.), что ниже, чем в случае первапорации модельной смеси (см. табл. 2). Снижение потока и фактора разделения свидетельствует о загрязнении мембраны в ходе первапорации. В результате выдержки мембраны ПТМСП-4 в этаноле после ее функционирования в ферментационной смеси она восстанавливала в значительной степени свои первапорационные характеристики (по потоку и селективности).

Проведены исследования, направленные на выяснение веществ, загрязняющих мембраны и ухудшающих их первапорационные свойства. Определение состава изученной в работе [45] ферментационной

Таблица 2

Состав пермеата (в % масс.), полученного при разделении модельной водно-органической смеси на ПТМСП-мембранах

Компоненты (и содержание их в исходной смеси)	ПТМСП-5	ПТМСП-8
Этанол (6%)	42,1	40,8
Бутанол (0,2%)	5,2	5,7
Ацетон (0,2%)	6,4	6,1
Метилацетат (0,5%)	19,8	20,9
Уксусная кислота (1%)	0,6	0,4

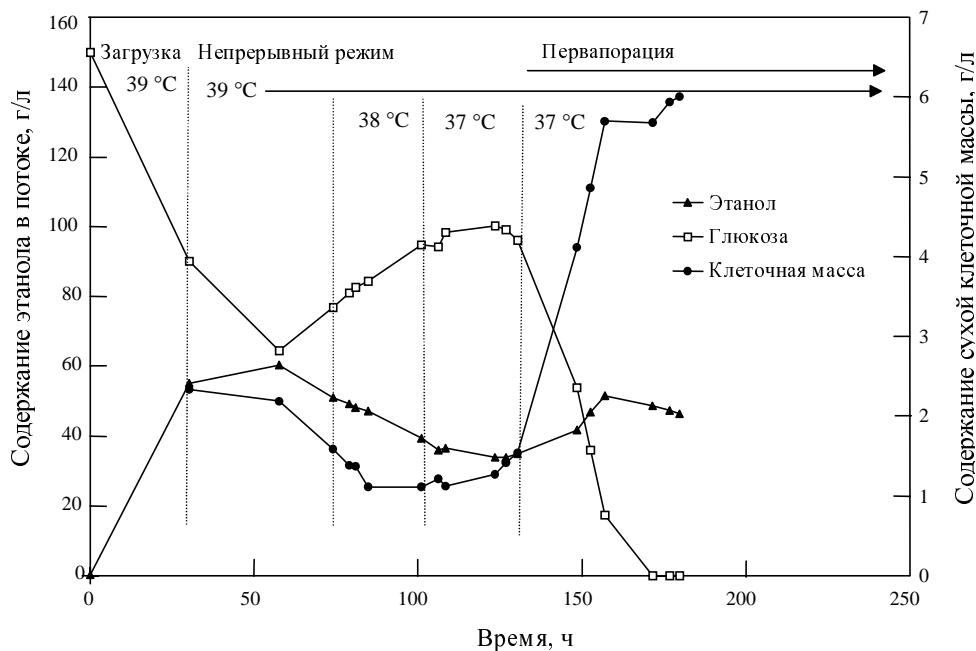


Рис. 2. Изменение во времени состава ферментационной смеси при непрерывном первапарационном удалении этанола через мембрану ПТМСР-4

смеси (табл. 3) показало, что она содержит большое число низкомолекулярных органических веществ (побочных продуктов ферментации), многие из которых присутствуют в следовых количествах, и, кроме того, неконвертированная питательная среда (глюкоза, бактопептон, дрожжевой экстракт) и культуры клеток. Для выявления механизма засорения мембраны была изучена первапарация смеси, содержащей питательную среду с добавлением 6% этанола. Присутствие бактопептона, дрожжевого экстракта и глюкозы в количестве 1, 2 и 15%, соответственно, не оказывало влияния на свойства мембраны.

Первапарационный эксперимент был продолжен с ферментационной смесью, из которой предварительно центрифугированием были удалены культуры клеток, так как одной из возможных причин снижения потока и селективности при переходе к реальной ферментационной смеси может быть загрязнение мембраны

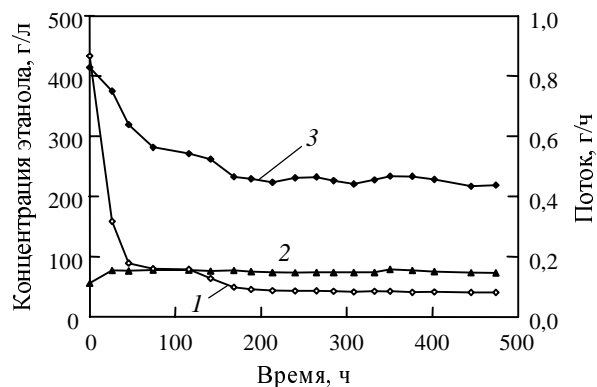


Рис. 3. Первапарационное разделение дрожжевой ферментационной смеси:

1 — общий поток; 2 — этанол в ферментационной смеси; 3 — этанол в пермеате

бактериями и/или отработанными клетками. Было установлено, что при разделении бесклеточной смеси также наблюдается значительное снижение первапарационного потока и селективности. Это свидетельствует о том, что доминирующее влияние на снижение общего потока пермеата и фактора разделения по этанолу при первапарации реальных ферментационных смесей оказывают низкомолекулярные органические вещества (побочные продукты ферментации).

По первапарационному поведению содержащиеся в ферментационной смеси компоненты можно разделить на две группы: 1) преимущественно проникающие через мембрану — этанол, 2-метил-1-бутанол, 3-метил-1-бутанол, 1-фенилэтанол, 2-метил-1-пропанол, этилацетат и 1-пропанол; 2) полностью или частично задерживаемые мембраной — глицерин, 1,3-бутандиол, 2,3-бутандиол и уксусная кислота.

Для выяснения природы первапарационного поведения органических компонентов ферментационной смеси была изучена их равновесная сорбция ПТМСР-мембранами (табл. 4) [45]. Глицерин практически не сорбируется ПТМСР-мембраной, что может объяснить его отсутствие в пермеате. Вместе с тем первапарационные эксперименты свидетельствуют о возможности загрязнения мембраны глицерином. Так, разделение смеси этанол/глицерин/вода (6/0,5/93,5%) через мембрану ПТМСР-4 показало, что наличие глицерина в питающей смеси вызывает снижение потока на 30%

Таблица 3

Состав разделяемой этанольной ферментационной смеси и пермеата

Компоненты	Питающий поток	Пермеат
Этанол (50–70 г/л)	+	+
Глицерин (5 г/л)	+	–
1,3-Бутандиол	+	–
2,3-Бутандиол	+	–
2-Метил-1-бутанол	+	+
3-Метил-1-бутанол	+	+
1-Фенилэтанол	+	+
2-Метил-1-пропанол	+	+
Этилацетат	+	+
Ацетон	+	+
Уксусная кислота	+	–
n-Пропанол	+	+

Таблица 4

Сорбция органических растворителей в ПТМСП и набухание полимера в этих средах			
Растворитель	Сорбция, моль/моль	Набухание $\Delta V/V_0$	Давление насыщенных паров растворителя при 20 °С, мм рт. ст.
Этанол	2,2	0,63	43,9
1-Пропанол	2,2	0,89	14,5
2,3-Бутандиол	1,8	0,54	0,17
1,3-Бутандиол	1,3	0,32	< 0,1
Ацетон	1,4	0,50	184,8
Глицерин	< 0,02	0	<< 0,1

Таблица 5

Свойства мембраны ПТМСП-4 исходной, после выдержки в ферментационной смеси и после обработки этанолом

P [(см³·см)/(см²·с·смНг)] — газопроницаемость; m — масса образца, используемая для измерения плотности; ρ^{H_2O} — плотность образца в воде (несмачивающая жидкость, геометрическая плотность); ρ^{EtOH} — плотность образца в этаноле (смачивающая жидкость, пикнометрическая плотность), ϵ — пористость

Мембрана	P_{N_2}	P_{O_2}	P_{N_2}/P_{O_2}	m , г	ρ^{H_2O} , г/см ³	ρ^{EtOH} , г/см ³	ϵ
Исходная	2,10	3,50	1,6	—	0,75	1,00	0,25
Засоренная	0,04	0,07	1,8	0,0243	0,98	—	—
Обработанная этанолом	1,41	2,50	1,8	0,0195	0,83	1,00	0,17

за 100 часов, при этом фактор разделения практически не изменяется, а процесс первапорации имеет явную тенденцию к выходу на стационарный уровень. Это позволяет предположить, что глицерин все же может присутствовать в загрязненной мембране [45].

Процессы набухания и сорбция 1-пропанола, ацетона и диолов сравнимы с аналогичными процессами для этанола. Отсутствие диолов в пермеате, несмотря на их хорошую сорбцию ПТМСП-мембранами, связывают с их низкой летучестью (см. табл. 4) [45]. Предполагают, что десорбция низколетучих компонентов с обратной стороны первапорационной мембраны лимитирует скорость проницаемости.

Снижение потока этанола в присутствии низколетучих органических компонентов объясняют тем, что поскольку ПТМСП имеет нанопористую структуру, все проникающие через мембрану низкомолекулярные компоненты используют одни и те же маршруты массопереноса (диффузионные каналы). Низколетучие органические компоненты блокируют эти каналы (нанопоры) и тем самым препятствуют свободному массопереносу этанола.

Данные табл. 5 демонстрируют изменение газопроницаемости и плотности ПТМСП-мембраны в процессе первапорации дрожжевой ферментационной смеси, а также восстановление ее свойств после обработки этанолом (загрязненную мембрану помещали на двое суток в спирт, затем высушивали на воздухе) [45]. Как видно, загрязненная мембрана имеет проницаемость по азоту и кислороду на уровне 2% от соответствующих значений для исходной мембраны.

Нанопористость, долю неотрелаксированного свободного объема, ϵ оценивали по плотностям

полимера в смачивающей и несмачивающей жидкостях [43]:

$$\epsilon = \frac{(\rho^{EtOH} - \rho^{H_2O})}{\rho^{EtOH}}$$

Измерения нанопористости исходной пленки ПТМСП-4 и загрязненной мембраны после вымачивания ее в этаноле показали, что обработка этанолом позволяет частично восстанавливать открытую нанопористость ПТМСП.

Первапорация АБЭ-ферментационной смеси через мембраны из ПТМСП (синтез на катализаторе NbCl₅) также приводит к значительному снижению потока и содержания бутанола (целевого продукта) в пермеате в результате загрязнения мембраны [44]. При этом, как и в случае этанольной ферментации, в пермеате не обнаруживаются низколетучие компоненты типа диолов. Кроме того, в ИК-спектрах поверхности мембраны (метод НПВО), контактировавшей с АБЭ-ферментационной смесью, наблюдаются полосы, характерные для карбонильных групп. Промывка ПТМСП-мембраны деионизованной водой не приводит к восстановлению свойств мембраны. Значит, загрязняющие мембрану вещества не растворимы в воде. Обработка же загрязненной ПТМСП-мембраны этанолом позволяет в значительной мере удалить загрязняющие вещества из мембраны [44]. Эти результаты находятся в хорошем согласии с данными по разделению смесей этанольной ферментации через ПТМСП-мембраны [45].

Таким образом, основной вклад в объемное загрязнение нанопористых мембран из ПТМСП вносят низколетучие органические компоненты типа диолов. Диолы хорошо сорбируются этим полимером и содержание

их в мембране должно расти по мере увеличения концентрации диолов в ферментационной смеси. Это приводит к постепенному возрастанию блокирующего эффекта наноканалов ПТМСП хорошо сорбирующимися и медленно проникающими компонентами типа диолов. Как было показано выше, аналогичный, но гораздо меньший эффект оказывает глицерин. По-видимому, глицерин может проникать внутрь мембраны за счет совместной сорбции с другими органическими компонентами и ввиду низкой его летучести также может тормозить перенос целевого компонента этанола.

В работе [45] делается вывод, что аналогичный механизм загрязнения, связанный с сорбцией низколетучих компонентов разделяемой смеси, должен проявляться и в случае первапарации через органиофильные мембраны на основе любых нанопористых материалов. Это предположение нашло частичное подтверждение в работе японских авторов [49], исследовавших первапарационное разделение дрожжевой ферментационной смеси с помощью мембран на основе силикалита — гидрофобного микропористого цеолита с размером пор порядка 0,5 нм.

Было показано [49], что добавление глицерина (0,8% масс.) к водному раствору этанола (5% масс.) снижает приблизительно в два раза общий поток пермеата при первапарации этой тройной смеси через силикалитовые мембраны. При этом концентрация этанола в пермеате уменьшается очень незначительно (с 53 до 51,8% масс.) по сравнению с исходной бинарной смесью этанол/вода. Кроме того, анализ ИК спектров позволил заключить, что сукциновая кислота — один из основных побочных продуктов дрожжевой ферментации — хорошо адсорбируется гидрофобным микропористым силикалитом, что должно приводить к гидрофилизации поверхности мембраны. По мнению авторов, это является основной причиной существенного снижения потока и фактора разделения по этанолу при первапарационном разделении тройной смеси сукциновая кислота/этанол/вода [49].

Как показано выше, близкие результаты были получены для нанопористых ПТМСП-мембран при разделении тройной смеси этанол/глицерин/вода [45] и в ИК-спектроскопических исследованиях поверхности ПТМСП-мембраны, контактировавшей с АБЭ-ферментационной смесью [44].

На основании экспериментальных данных [44, 45], что сорбированные низколетучие компоненты ферментационной смеси, снижающие первапарационные свойства ПТМСП-мембран, достаточно эффективно удаляются из мембраны вымачиванием ее в этаноле (целевом продукте), авторы работы [45] пришли к решению о возможности регенерации ПТМСП-мембран с помощью пермеата.

Для отработки методики регенерации ПТМСП-мембран была использована модельная смесь АБЭ-ферментации состава: бутанол (20,0 г/л), ацетон (4,2 г/л), этанол (1,2 г/л), уксусная кислота (4,0 г/л), масляная кислота (1,0 г/л), глюкоза (22,6 г/л), дodeцилсульфат натрия (10^{-3} моль/л). Певапарационное разделение проводили с помощью сплошной ПТМСП-мембраны (синтезированной на катализаторе $NbCl_5$) толщиной 26 мкм [50]. Певапарация разбавленных водных растворов бутанола (около 1%) дает обогащенный по бутанолу пермеат, расслаивающийся на две фазы:

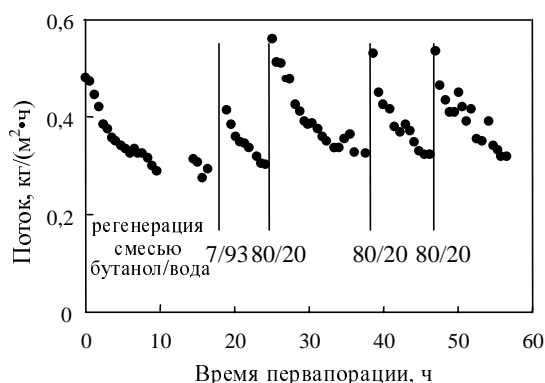


Рис. 4. Изменение во времени потока через ПТМСП-мембрану в первапарационном процессе разделения модельной смеси АБЭ-ферментации с циклической регенерацией мембраны

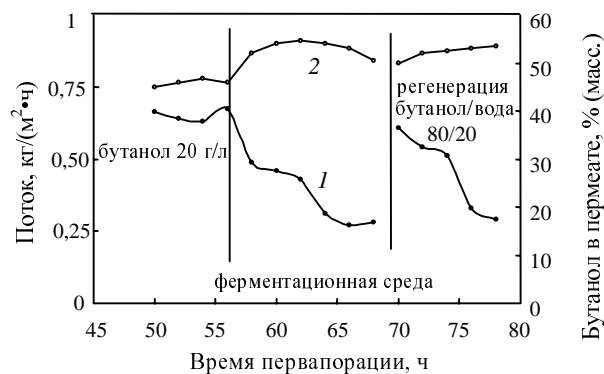


Рис. 5. Изменение во времени потока и содержания бутанола в пермеате при первапарационном разделении реальной АБЭ-ферментационной смеси с регенерацией мембраны:

1 — поток пермеата; 2 — содержание бутанола в пермеате

1) обедненную по бутанолу фазу, содержащую около 7% бутанола в воде (раствор бутанол/вода 7/93), и 2) обогащенную по бутанолу фазу, содержащую около 80% бутанола в воде (раствор бутанол/вода 80/20).

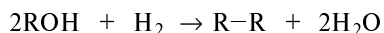
Операцию регенерации технически выполняли следующим образом. Питающий поток разделяемой модельной смеси в режиме непрерывной первапарации через ПТМСП-мембрану заменялся на 5 мин на раствор бутанол/вода (7/93 или 80/20), затем в рабочую ячейку снова подавалась модельная смесь. На рис. 4 представлена временная зависимость первапарационного потока модельной смеси в ходе циклической регенерации мембраны. Как видно из рис. 4, три последовательных цикла регенерации ПТМСП-мембраны с использованием смеси бутанол/вода 80/20 надежно восстанавливают поток пермеата до уровня не ниже первоначального.

На рис. 5 представлены аналогичные данные для первапарации реальной АБЭ-ферментационной смеси через ПТМСП-мембрану [51]. Прокачивание в течение 5 мин раствора бутанол/вода 80/20 позволяет очистить мембрану и восстановить первапарационные характеристики мембраны до уровня исходных значений.

Компоненты моторного топлива из спиртов на основе биомассы

Таблица 6

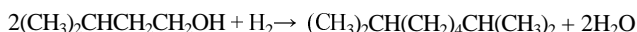
Относительно недавно обнаружена новая реакция восстановительной дегидратации спиртов ряда циклических и алифатических спиртов C₂—C₅, приводящая к образованию углеводородов, содержащих как минимум удвоенный углеводородный остов исходного спирта [52—54]:



Эта реакция открывает новый путь к получению высококачественных топлив на базе спиртов, вырабатываемых из растительного сырья.

В табл. 6 представлены продукты восстановительной дегидратации циклопентанола, а данные табл. 7 характеризуют селективность реакции по циклоалканам, образующимся в присутствии восстановленного плавного железосодержащего катализатора, промотированного оксидами [52]. Циклические спирты следует рассматривать как сырье синтетического происхождения, а не природного. Это существенно образом снижает их ресурсный баланс. В то же время алифатические спирты и в особенности этанол и бутанол являются прямыми продуктами ферментации биомассы. В связи с этим возможность получения высокооктановых и экологически чистых компонентов моторного топлива на базе возобновляемого растительного сырья представляется весьма перспективной.

Восстановительная дегидратация алифатических спиртов C₂—C₅ протекает в присутствии сложной каталитической композиции, состоящей из гидридной фазы интерметаллического соединения и ряда металлооксидов, при температуре 350—400 °С и давлении инертного газа (Ar или N₂) 30—50 атм [52—54]. Спирты C₃—C₅ изостроения превращаются, главным образом, в алкановые продукты димеризации углеводородного остова спирта, например:



На рис. 6 и 7 показано распределение продуктов восстановительной дегидратации 2-метил-1-пропанола

Основные продукты превращения циклопентанола на ВЖППК
(ВЖППК — восстановленный железный промотированный плавный катализатор)

Продукты	Продукты
с одной связью C=C	
с одной связью C=C	

и 3-метил-1-бутанола, из которых видно, что концентрация диметилотканов и диметилдеканов в углеводородной фракции составляют 67 и 48%, соответственно.

Остальная часть углеводородов представлена гомологами изоалканов. Алканы нормального строения практически отсутствуют.

Таблица 7

Селективность синтеза циклоалканов из циклопентанола и водорода на ВЖППК

Условия и производительность синтеза: 250 °С, p_{H₂} = 0,7 МПа, объемная скорость водорода 10³ ч⁻¹, 160—180 г/(кг_{кат} · ч)

Состав ВЖППК, %	Конверсия спирта, %	Селективность по основным продуктам ^а , %								
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII, IX, X, XI	
Без промотора	98	35	0	25	13	15	2	0	10	
9% Al ₂ O ₃	99,5	34	0	35	9	22	0	0	0	
4,7% V ₂ O ₅	99,5	38	1	40	1	19	1	0	0	
1% Al ₂ O ₃ + 1,5% BaO	99,5	27	0	12	7	36	6	6	6	
3,1% Al ₂ O ₃ + 2,2% + CaO + 0,7% K ₂ O	96	23	0	13	13	6	1	4	41	
3,8% BaO + 4,5% V ₂ O ₅	99,5	35	3	23	5	31	1	0	2	
4,7% V ₂ O ₅ + 1% Cu	99,5	18	0	32	2	40	1	7	0	

^а Структура продуктов реакции приведена в табл. 6.

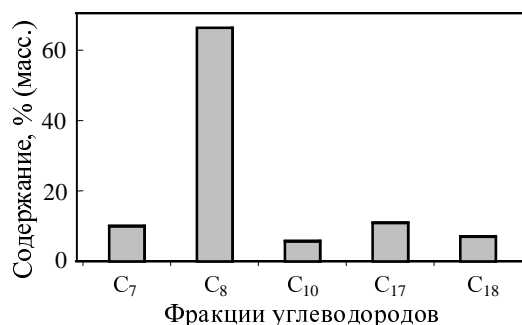


Рис. 6. Продукты восстановительной дегидратации 2-метил-1-пропанола

$T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{Ar}} = 50\text{ атм}$; $V_{\text{спирта}} 0,3\text{--}0,6\text{ ч}^{-1}$

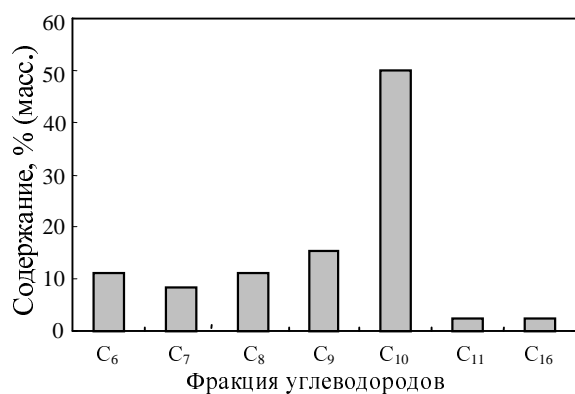


Рис. 7. Продукты восстановительной дегидратации 3-метил-1-бутанола

$T = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$; $p_{\text{Ar}} = 50\text{ атм}$; $V_{\text{спирта}} 0,3\text{--}0,6\text{ ч}^{-1}$

Этанол с конверсией 93% превращается в алкановую фракцию C₆–C₁₀₋₁₂, выход которой достигает 60%. Содержание изопарафинов в этой фракции более 90% (табл. 8) [62]. Остальная часть приходится на кислородсодержащие газообразные и жидкие продукты реакций конденсации спиртов.

Известно, что алканы изостроения являются наиболее ценными компонентами моторного топлива, обеспечивающими его экологическую приемлемость и высокое октановое число. Вместе с этим получение изопарафиновых концентратов из нефтяного сырья требует больших энергетических затрат, обусловленных многостадийностью процессов по их наработке и последующим концентрированием. В этой связи новая каталитическая реакция, позволяющая в одну стадию превращать спирты в изоалканы, имеет большие перспективы. Ценность этого метода возрастает, если в качестве сырья используют спирты, получаемые из биомассы.

Заключение

Как показывают последние достижения в области мембранного материаловедения, получение спиртов из биомассы в первапорационном мембранном биореакторе представляется перспективным путем экономичного производства органического сырья и топлив.

Продукты каталитического превращения этанола в среде аргона

Конверсия спирта, %	92,71
Выход продуктов превращения спирта, %	
Газ, в том числе	25,32
CO	9,40
CO ₂	2,64
C ₁	2,84
углеводороды C ₂ –C ₄	10,44
Жидкие продукты, в том числе	74,68
углеводороды C ₅ –C ₁₀	52,70
н-пентан	2,38
н-гексан	—
изогексаны	36,99
н-гептан	—
изогептаны	0,62
н-октан	0,31
изооктаны	7
изооктен	0,83
н-нонан	0,23
изононан	2,29
изононен	0,76
н-декан + изодекан	1,26
Кислородсодержащие, в том числе	21,98
ацетальдегид	0,64
диэтиловый эфир	9,27
бутаналь	0,79
бутанол	1,02
этоксипутан	2,74
диэтоксипутан	0,58
гексаналь	0,93
Всего	100

Совмещение процессов ферментативного катализа в мембранном биореакторе с каталитическими превращениями спиртов в алканы нормального и изостроения может стать новым подходом к технологии получения экологически чистых и высококачественных углеводородных топлив, а также их высокооктановых компонентов на основе возобновляемого растительного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lynd L.R., Cushman J.H., Nichols R.J., Wyman C.E. Science, 1991, v. 251, p. 1318.
2. McMillan J.D. Renewable Energy, 1997, v. 10, p. 295.
3. Бекер М.Е., Луениньш Г.К., Райнулис Е.П. Биотехнология, М.: Агропромиздат, 1990, с. 257.
4. Jones D.T., Wood D.R. Microbiol. Rev., 1986, v. 50, p. 484.
5. Qureshi N., Blaschek H.P. Biotechnol. Prog., 1999, Jul–Aug; v. 15, № 4, p. 594.
6. Maddox I.S. Biotechnol. Gene. Eng. Rev., 1989, v. 7, p. 189.
7. Волков В.В. Изв. РАН, Сер. хим., 1994, т. 2, с. 208.
8. Kober P.A. J. Am. Chem. Soc., 1917, v. 30, p. 944.

9. Mulder M.H.V., Smolders C.A., Bargeman D. PT-Process-technik, 1981, v. 36, p. 604.
10. Mulder M.H.V., Smolders C.A. Proc. Biochem, 1986, April, p. 35.
11. Mori Y., Inaba T. Biotechnol. and Bioeng., 1990, v. 36, p. 849.
12. Groot W.J., Kraayenbrink M.r., Waldram R.H., van der Lans R.G.J.M., Luyben K.Ch.A.M. Bioproc.Eng., 1992, v. 8, p. 99.
13. Groot W.J., Kraayenbrink M.r., Waldram R.H., van der Lans R.G.J.M., Luyben K.Ch.A.M. Ibid., 1993, v. 8, p. 189.
14. Müller M., Pons M-N. J.Chem. Tech. Biotechnol., 1991, v. 52, p. 343.
15. Cho C-W., Hwang S-T. J. Membr. Sci., 1991, v. 57, p. 21.
16. Groot W.J., van der Lans R.G.M., Luyben K.Ch.A.M. Appl. Biochem. and Biotech., 1991, v. 28–29, p. 539.
17. Shabtai Y., Mandel C. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1993, v. 40, p. 470.
18. Wei Z., Xingju Y., Quan Y. Biotechnol. Techniq., 1995, v. 9, № 4, p. 299.
19. O'Brien D.J., Roth L.H., McAloon A.J. J. Membr. Sci., 2000, v. 166, p. 105.
20. Geng Q., Park C-H. Biotech. and Bioeng., 1994, v. 43, p. 978.
21. Groot W.J., Luyben K.Ch.A.M. Biotech. Lett., 1987, v. 9, p. 867.
22. Larrayoz M.A., Puigjaner L. Biotech. and Bioeng., 1987, v. 30, p. 692.
23. Gudernatsch W., Mutcha H., Hoffmann Th., Strathmann H., Chmiel H. Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1989, v. 93, p. 1032.
24. Qureshi N., Meagher M.M., Hutkins R.W. J. Membr. Sci., 1999, v. 158, p. 115.
25. Jitesh K.M., Pangarkar V.G., Niranjana K. Bioseparation, 2000, v. 9, p. 145.
26. O'Brien D.J., Craig J.C. Appl. Microbiol. Biotechnol., 1996, v. 44, p. 699.
27. Sodeck G., Effenberger H., Steiner E., Salzbrum W. Proc. 2nd Int. Conf. Pervap. Process. Chem. Ind., Ed. R. Bakish, Bakish Materials Corp., Englewood, NY, 1987, p. 157.
28. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. J. Am. Chem. Soc., 1983, v. 105, p. 7473.
29. Nagai K., Masuda T., Nakagawa T., Freeman B.D., Pinnau I. Prog. Polym. Sci., 2001, v. 26, p. 721.
30. Masuda T., Tang B-Z., Higashimura T. Polym. J., 1986, v. 18, p. 565.
31. Volkov V.V., Khotimsky V.S., Platé N.A. Proc. 4th Int. Conf. Chem. Ind., December 3–7, Ft. Lauder, 1989, p. 169.
32. Volkov V.V. Polym. J., 1991, v. 23, p. 457.
33. Srinivasan R., Auvil S.R., Burban P.M. J. Membr. Sci., 1994, v. 86, p. 67.
34. Fadeev A.G., Selinskaya Ya.A., Kelley S.S., Meagher M.M., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Volkov V.V. Ibid., 2001, v. 186, p. 205.
35. Fujii Y., Fusaoka Y., Aoyama M., Imazu E., Iwatani H. Proc. 6th Int. Symp. on Synthetic Membr. in Science and Industry, Tübingen, Germany, 1989, p. 116.
36. Costa G., Grosso A., Sacchi M.C., Stein P.C., Zetta L. Macromol., 1991, v. 24, p. 2858.
37. Izumikawa H., Masuda T., Higashimura T. Polym. Bull., 1991, v. 27, p. 193.
38. Masuda T., Isobe E., Higashimura T. Macromolecules, 1985, v. 18, p. 841.
39. Masuda T., Higashimura T. Adv Polym. Sci., 1987, v. 81, p. 121.
40. Nagai K., Watanabe T., Nakagawa T. Polymer J., 1996, v. 28, p. 933.
41. Volkov V.V., Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Bondar V.I., Mattes B.R., Kelley S.S., Platé N.A. Proc. of The 1996 Int. Cong. on Membr. and Membr. Proc., Yokohama, Japan, August 18–23, 1996, p. 280.
42. Volkov V.V., Fadeev A.G., Khotimsky V.S., Litvinova E.G., Selinskaya Ya.A., McMillan J.D., Kelley S.S. J. Appl. Polym. Sci., 2004, v. 91, p. 2271.
43. Волков В.В., Хотимский В.С., Гокжаев М.Б., Литвинова Е.Г., Фадеев А.Г., Келли С.С. Ж. физ. химии, 1997, т. 71, № 9, с. 1556 (J. Phys. Chem., v. 71, № 9, 1997, p. 1396–1399, English translation).
44. Fadeev A.G., Meagher M.M., Kelley S.S., Volkov V.V. J. Membr. Sci., 2000, v. 173, p. 133.
45. Fadeev A.G., Kelley S.S., McMillan J.D., Selinskaya Ya.A., Khotimsky V.S., Volkov V.V. J. Membr. Sci., 2003, v. 214, p. 229.
46. Litvinova E.G., Khotimsky V.S., Platé N.A. Proc. of Int. Cong. on Membr. and Membr. Proc., Heidelberg, Germany, 1993, p. 235.
47. Baley D.L., Pines A.V. Ind. Eng. Chem., 1954, v. 46, p. 2363.
48. Sommer L.H., Tyler L.J., Whitmore F.C. J. Am. Chem. Soc., 1948, v. 70, p. 2872.
49. Ikegami T., Kitamoto D., Negishi H., Haraya K., Matsuda H., Nitani Y., Koura N., Sano T., Yanagishita H. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2003, v. 78, p. 1006.
50. Volkov V.V., Khotimsky V.S., Fadeev A.G., Kelley S.S. Euromembrane 2004.
51. Патент США № 6423119.
52. Цодиков М.В., Кугель В.Я., Яндиева Ф.А., Кизгер Г.А., Глебов Л.С., Микая А.И., Заикин В.Г., Сливинский Е.В., Платэ Н.А., Гехман А.Е., Мусеев И.И. Кинетика и катализ, 2004 (в печати).
53. Патенты РФ № 2220940 и № 2220941 от 10 января 2004.
54. Volkov V.V., Tsodikov M.V., Khotimsky V.S., Buzin O.I., Yandieva F.A., Kugel V.Ya., Moiseev I.I. Proc. 3rd Russia–China Seminar on Catalysis, Novosibirsk, Russia, April 17–19, 2004.