

УДК 66.081

В.В. Волков<sup>1</sup>, А.В. Бильдюкевич<sup>2</sup>, А.Н. Филиппов<sup>3</sup>, И.В. Воротынцев<sup>4</sup>,  
Г.А. Дибров<sup>1</sup>, В.В. Усоский<sup>2</sup>, В.В. Касперчик<sup>2</sup>, В.П. Василевский<sup>1</sup>, Э.Г. Новицкий<sup>3</sup>

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОЛОВОЛОКОННЫЕ МЕМБРАНЫ С ДИФфуЗИОННЫМИ СЛОЯМИ ИЗ ПОЛИТРИМЕТИЛСИЛИЛПРОПИНА

Ордена Трудового Красного Знамени Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН<sup>1</sup>,

Институт физико-органической химии НАН Беларуси<sup>2</sup>,

Российский государственный Университет нефти и газа им. профессора И.М. Губкина<sup>3</sup>,

Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева<sup>4</sup>

Одним из актуальных направлений технологий регенерации абсорбентов, насыщенных диоксидом углерода является применение мембранных контакторов газ-жидкость. Основным элементом, определяющим эффективность этих аппаратов, служат разделительные мембраны, в первую очередь, половолоконные, поскольку они позволяют создать аппараты с наиболее развитой удельной поверхностью ( $\geq 10000 \text{ м}^2/\text{м}^3$  объема аппарата). В статье представлены результаты работы по созданию половолоконных композиционных мембран. В качестве подложки использованы асимметричные ультрафильтрационные мембраны из полисульфона, а диффузионного разделительного слоя – поли[1- (триметилсилил)-1- пропин].

*Ключевые слова:* диоксид углерода, мембранный контактор-десорбер, полимерные мембраны, асимметричные и композиционные мембраны.

### Введение

В настоящее время наиболее распространенным промышленным способом очистки дымовых газов от диоксида углерода является абсорбция с использованием хемосорбентов, главным образом, водных растворов алканоламинов [1–3]. Эти процессы и аппаратура для их осуществления уже практически исчерпали возможность оптимизации, поэтому ведутся интенсивные поиски новых технологических решений. Одно из направлений – разработка мембранных контакторов газ-жидкость. Применительно к рассматриваемой проблеме речь идет о контакторах – абсорберах (для стадии извлечения  $\text{CO}_2$  из очищаемой газовой смеси) и контакторах – десорберах (для стадии регенерации абсорбентов с выделением чистого  $\text{CO}_2$ ).

Мембранный контактор газ-жидкость – это разделительное устройство, в котором реализуется селективный массоперенос компонентов между двумя фазами, разделенными мембраной [4]. В контакторах – абсорберах возможно применение пористых мембран, а в десорберах – только мембран с диффузионным разделительным слоем, которые исключают попадание жидкой фазы в газовую [4–7]. И в последнем случае требования к мембранам возрастают, а именно, мембрана должна быть высокопроизводительной по диоксиду углерода, устойчива к воздействию высоких давлений и температур. Этим требованиям в полной мере удовлетворяют композиционные мембраны на основе поли[1- (триметилсилил)-1- пропин]а (ПТМСП), имеющего наивысшие из всех известных полимеров коэффициенты газопроницаемости (для  $\text{CO}_2$  – 30000 Баррер) и  $T_{ст} > 300 \text{ }^\circ\text{C}$  [8–10]. Высокая газопроницаемость ПТМСП определяются, прежде всего, структурной организацией свободного объема этого полимерного стекла – рекордно высокая доля неравновесного (неотрелаксированного) свободного объема на уровне 20–26%, образуемого системой сообщающихся «нанопустот» размером около 1 нм. На основе ПТМСП созданы плоские мембраны с производительностью по  $\text{CO}_2 \sim 30 \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$  [11]. Однако, для создания контакторов – десорберов, конкурентных известным аппаратам, необходимо применение не плоских, а половолоконных (капиллярных) мембран, чтобы развивать высокую удельную поверхность контакта разделения газ – жидкость

( $\geq 10000 \text{ м}^2/\text{м}^3$  объема аппарата). Поэтому задача настоящей работы состояла в исследовании возможности получения композиционных мембран с диффузионным слоем из ПТМСП, сочетающем высокую проницаемость по диоксиду углерода с высокой термостойкостью и барьерными свойствами по отношению к компонентам адсорбционных растворов (алканоламина, вода). В патенте США [10] описана композиционная полуволоконная мембрана на основе ПТМСП. Мембрана состоит из пористой подложки в виде полипропиленовых или керамических полых волокон, на которые нанесена асимметричная мембрана методом погружения исходной полуволоконной пористой мембраны в раствор ПТМСП в изопропиловом спирте с последующим осаждением в этаноле и сушкой. Мембрана на основе полипропиленовой подложки имеет максимальную производительность по  $\text{CO}_2$  – 19,3 и по  $\text{N}_2$  – 5,8  $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм.}^{-1}$  и исключает течение раствора абсорбента при давлениях жидкости до 37 атм. из жидкой фазы в газовую. Расчетная толщина разделительного слоя – около 4 мкм. Относительно невысокая проницаемость таких мембран, видимо, связана со структурой подложек. Более широко описаны композиционные мембраны на основе ПТМСП плоского формата [12, 13]. Композиционная мембрана на основе ПТМСП, предназначенная для разделения углеводородов фракций  $\text{C}_1 - \text{C}_4$  [13]. Мембрана включает пористую подложку из полиэфирсульфона и селективный слой из ПТМСП. Мембрана получена методом погружения, при котором подложка протягивается, касаясь поверхности раствора ПТМСП в толуоле с концентрацией полимера 5%. Таким образом получают композиционные мембраны с одним и более слоями ПТМСП. Газопроницаемость образца мембраны с двухслойным покрытием составляла по  $\text{N}_2$  – 2,4 по  $\text{CH}_4$  – 5,5, по  $\text{C}_3\text{H}_8$  – 13,0  $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм.}^{-1}$ . По оценке авторов это соответствует расчетной толщине разделительного слоя ПТМСП – 7 мкм.

Высокая проницаемость ПТМСП по  $\text{CO}_2$  (мембрана из этого полимера с толщиной диффузионного слоя 1 мкм будет иметь производительность около 80  $\text{м}^3 \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{атм.}^{-1}$ ) ставит две проблемы. С одной стороны, подложка для такой мембраны должна обеспечить высокий поток газа, а значит, иметь поры размером десятки доли микрона, а с другой – размер этих пор должен иметь достаточно узкое распределение, причем верхняя граница среднего диаметра пор не должна превышать значения  $\sim 0,3$  мкм, чтобы обеспечить возможность формирования ультратонкого слоя ПТМСП [11]. И, наконец, материал подложки должен быть устойчив к действию абсорбентов – водных растворов алканоламинов ( $\text{pH} \geq 12$ ) при температурах до 120 °С и давлениях до 40 атм. [14].

В предлагаемой статье представлены результаты исследования процессов формирования композиционных мембран с использованием в качестве суппорта полуволоконных (капиллярных) мембран из полисульфона и в качестве диффузионного (разделительного слоя) – поли[1- (триметилсилил)-1- пропин]а.

## Эксперимент

### Материалы

В работе были использованы следующие материалы: полисульфон (ПС) марки ULTRASON (фирма BASF, ФРГ), N,N'-диметилацетамид (ДМАА) (BASF, ФРГ), полиэтиленгликоль (ПЭГ) с молекулярной массой 400 (polyglycol-400, Clariant, ФРГ), ПТМСП синтезирован в лаборатории “Синтеза селективно-проницаемых полимеров” ИХХС РАН (зав. лаб. ИХХС РАН В.С.Хотимский) по методике, описанной в работе [9],  $M_w = 1,2 \cdot 10^6$ ,  $M_w/M_n = 2,5$ ,  $[\eta] = 6,0$  дл/г. Гексан квалификации ХЧ (фирма ХИММЕД, РФ).

### Получение полуволоконной подложки из полисульфона (ПС)

Формование капиллярных мембран из прядильных растворов осуществляли на лабораторном стенде. Раствор готовили в реакторе с мешалкой, скорость перемешивания 400 об./мин. Температура приготовления раствора – 120 °С, время приготовления – 5 часов. Формование полого волокна проводили по сухо-мокрому методу, при котором волокно формируется вначале на воздухе под действием внутреннего осадителя (воды), а далее в водной осадительной ванне с температурой 12-15 °С. Предварительно отвакуумированные по-

ливочный раствор и внутренний осадитель подавались в кольцевую фильеру давлением сжатого воздуха. Режимы формования варьировались по следующим параметрам: давление раствора полимера ( $P_{\text{пол}}$ ), давление осадителя ( $P_{\text{ос}}$ ), температура внутреннего осадителя ( $T$ ), расстояние от фильеры до зеркала воды в наружной осадительной ванне ( $H$ ). При тестировании полученных волокон определяли гидравлическую проницаемость и геометрические характеристики. Результаты нескольких экспериментов представлены в табл.1. Для формования полых волокон с диффузионным слоем использованы подложки с проницаемостью по воде 150-200 (ПС-50) и 700-800 (ПС-100) л/м<sup>2</sup>ч. По результатам калибровки образцов модельными растворами поливинилпирролидона определен номинальный молекулярно-массовый предел задержания, который составил 50 и 100 кДа соответственно.

Внутренний диаметр половолоконного ультрафильтра 950-1050 мкм, средняя толщина стенок – 280 мкм. Размер пор с внутренней (селективной) стороны не более 0,02-0,05 мкм, с наружной  $\geq 10$  мкм. Для сохранения качества мембран в процессе последующих операций (или хранения) полые волокна импрегнировались глицерином.

#### *Получение композиционных мембран.*

Для исследования процесса формования были выбраны ультрафильтрационные мембраны с высокой водопроницаемостью – ПС-100. Первая операция формования композиционной мембраны – удаление глицерина из половолоконной подложки. Поскольку прямое удаление глицерина может привести к «схлопыванию» внутренних пор половолоконной подложки, удаление проводили методом последовательной замены растворителями с уменьшающимся поверхностным натяжением [15]. Волокна сначала вымачивали в воде для замены глицерина, затем в этиловом спирте для удаления воды и, наконец, в неполярном гексане [16]. Финишную сушку проводили при температуре  $23 \pm 2$  °С.

Раствор ПТМСП для формования диффузионного слоя композиционной мембраны получали растворением полимера с молекулярной массой  $1,2 \cdot 10^6$  в гексане. Концентрация ПТМСП  $0,5 \div 0,7$  % масс. Выбор растворителя определен с учетом нерастворимости в нем полисульфона, что обеспечивает сохранение размеров и конфигурации внутренних пор половолоконной подложки. Формование композиционной мембраны осуществляли с применением напорного способа введения формовочного раствора внутрь полого волокна. Полое волокно длиной 20 см закрепляли вертикально, и во внутреннюю полость шприцом вводили формовочный раствор. После заполнения внутреннего объема раствором (появление сплошной струи на выходе) концы волокна герметизировали с помощью специальных зажимов и экспонировали волокно при комнатной температуре в течение фиксированного времени. После чего сливали остатки раствора, внутреннюю полость волокна продували воздухом и сушили до постоянной массы при температуре  $23 \pm 2$  °С. Результаты влияния концентрации формовочного раствора и времени экспозиции на газопроницаемость ( $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ ) приведены в табл. 2. Измерение газопроницаемости: проводили при комнатной температуре на приборе, в основе работы которого лежит манометрический метод измерения расхода газа прошедшего через испытываемую мембрану. Этот метод основан на измерении времени  $T$  нарастания давления газа в предварительно откачанном калиброванном объеме  $V$  на величину  $\Delta P = P_2 - P_1$ . При рабочей площади мембраны  $S$ , перепаде давления на мембране  $P$  проницаемость мембраны определяется выражением:

$$P/l = \frac{V \cdot \Delta p}{S \cdot t \cdot p_{\text{вх}}}. \quad (1)$$

При проведении измерения соблюдается условие:  $\Delta p \ll p_{\text{вх}}$ .

### **Обсуждение результатов**

#### *Половолоконная ультрафильтрационная мембрана (капиллярная подложка).*

Из данных табл. 1 следует, что наименьшей гидравлической проницаемостью характеризуются волокна, полученные из поливочного раствора с содержанием полимера 23%.

Однако, здесь нужно отметить, что более универсальное значение для качества полого волокна имеет соотношение компонентов прядильного раствора. С увеличением значений  $C_{\text{ПС}}/C_{\text{ПЭГ}}$  наблюдается тенденция увеличения производительности по воде, а оптимальным является значение 24/25. Увеличение температуры внутреннего осадителя с 60°C до 80°C, как правило, приводит к увеличению гидравлической проницаемости волокон, а увеличение расстояния от фильеры до зеркала наружной осадительной ванны с 60 см до 80 см приводит к ее закономерному снижению. Увеличение давления внутреннего осадителя в процессе формирования, при прочих равных условиях, приводит к повышению гидравлической проницаемости волокон, поскольку внутренняя осадительная ванна глубже проникает в стенки волокна и количество пор растет. Изменение давления полимера с 1,5 атм. до 2,0 атм. оказывает не такое однозначное влияние на гидравлическую проницаемость волокон: в зависимости от режима формирования ее значение может как увеличиваться, так и уменьшаться. Геометрические характеристики волокон зависят от параметров режима формирования незначительно: диаметр внутреннего отверстия волокна изменялся от ~1 мм до ~1,1 мм, а толщина стенки – от 230 мкм до 280 мкм. Наличие на внутренней поверхности полволоконной мембраны пор, размер которых на два с лишним порядка меньше, чем у наружных, свидетельствует об асимметричной структуре стенок капилляров.

Таблица 1

**Гидравлическая проницаемость полых волокон, полученных из растворов с различной концентрации полисульфона**

| Режим формирования  |                 |       | Состав прядильного раствора, ПС/ПЭГ (%) масс. |       |       |       |
|---|-----------------|-------|---|-------|-------|-------|
| $P_{\text{пол}}$  | $P_{\text{ос}}$ | H, см | 23/25   | 24/25 | 25/25 | 26/25 |
| <b>Проницаемость по воде л/(м<sup>2</sup>·ч)</b>              |                 |       |   |       |       |       |
| Температура внутреннего осадителя 80°C                        |                 |       |   |       |       |       |
| 1,5   | 0,35            | 60    | 240   | 530   | 420   | 500   |
| 1,5   | 0,35            | 80    | 210   | 450   | 340   | 415   |
| 1,5   | 0,5             | 60    | 350   | 750   | 590   | 450   |
| 1,5   | 0,5             | 80    | 330   | 650   | 400   | 550   |
| 2,0   | 0,35            | 60    | 185   | 650   | 630   | 380   |
| 2,0   | 0,35            | 80    | 180   | 540   | 510   | 390   |
| 2,0   | 0,5             | 60    | 260   | 720   | 700   | 540   |
| 2,0   | 0,5             | 80    | 270   | 750   | 520   | 450   |
| <b>Проницаемость по воде л/(м<sup>2</sup>·ч<sup>-1</sup>)</b> |                 |       |   |       |       |       |
| Температура внутреннего осадителя 60°C                        |                 |       |   |       |       |       |
| 1,5   | 0,35            | 60    | 220   | 360   | 480   | 420   |
| 1,5   | 0,35            | 80    | 200   | 400   | 260   | 400   |
| 1,5   | 0,5             | 60    | 330   | 480   | 580   | 450   |
| 1,5   | 0,5             | 80    | 311   | 580   | 470   | 520   |
| 2,0   | 0,35            | 60    | 175   | 270   | 350   | 480   |
| 2,0   | 0,35            | 80    | 170   | 320   | 530   | 410   |
| 2,0   | 0,5             | 60    | 250   | 420   | 560   | 660   |
| 2,0   | 0,5             | 80    | 260   | 470   | 550   | 420   |

*Композиционные полволоконные мембраны с диффузионным слоем из ПТМСП.*

Данные по результатам изучения влияния условий формирования композиционных мембран (КМ) на основе ультрафильтрационных капиллярных мембран из ПС и ПТМСП приведены табл. 2 и 3.

Таблица 2

## Газопроницаемость КМ – 1

| Мембрана  | Исходная мембрана<br>ПС-100 | 1 слой:<br>0,5% масс. ПТМСП<br>в гексане, экспозиция<br>1 мин. | 2 слой:<br>0,5% масс. ПТМСП в<br>гексане, экспозиция 15<br>мин. |
|---|-----------------------------|--|---|
| $P/(N_2), \text{м(н.у.)}^3 \cdot$<br>$(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})^{-1}$  | 27,46                       | 3,28   | 0,59  |
| $P/(CO_2), \text{м(н.у.)}^3 \cdot$<br>$(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})^{-1}$ | 23,12                       | 3,46   | 1,23  |
| $\alpha(CO_2/N_2)$  | 0,84                        | 1,05   | 2,08  |

Данные табл. 2 свидетельствуют, что течение газов отвечает кнудсеновской модели диффузии газов, согласно которой  $D_i/D_j = (M_j/M_i)^{0,5}$ . Расчетное значение этого соотношения составляет 0,79, что согласуется с экспериментальными данными табл. 2. Уже первое нанесение слоя ПТМСП резко снижает газопроницаемость КМ – 1, а кнудсеновская диффузия практически переходит в перенос газов по модели растворение – диффузия, что еще более наглядно после второго нанесения полимера. Аналогичную картину представляют данные табл. 3. Видно, что увеличение концентрации ПТМСП практически не сказывается на газопроницаемости первого слоя, а нанесение третьего слоя уже реализует газоразделительные свойства ПТМСП.

Таблица 3

## Газопроницаемость КМ – 2

| Мембрана  | Исходная мембрана<br>ПС-100 | 1 слой:<br>0,7% масс. ПТМСП<br>в гексане, экспозиция<br>1 мин. | 2 слой:<br>0,7% масс. ПТМСП<br>в гексане,<br>2 нанесения, экспозиция<br>по 15 мин. |
|---|-----------------------------|--|--|
| $P/(N_2), \text{м(н.у.)}^3 \cdot$<br>$(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})^{-1}$  | 26,90                       | 2,98   | 0,07   |
| $P/(CO_2), \text{м(н.у.)}^3 \cdot$<br>$(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})^{-1}$ | 23,94                       | 3,28   | 0,26   |
| $\alpha(CO_2/N_2)$  | 0,89                        | 1,10   | 3,5  |

Таким образом, созданная система представляет собой полволоконную ультрафильтрационную мембрану на внутреннюю поверхность которой нанесен слой нанопористой полимерной пленки из ПТМСП. Ввиду сравнительно небольшого количества газа и его полной растворимости в жидкости, последнюю можно считать несжимаемой. Для описания течения насыщенной газом вязкой несжимаемой жидкости в каждом отдельном полом волокне можно использовать уравнения медленного течения Стокса. Профиль скорости жидкости определяется независимо из решения краевой задачи внутри цилиндрического капилляра для системы уравнений Стокса и несжимаемости при задании граничных условий проскальзывания на внутренней поверхности цилиндра. После этого определяется подходящий тангенциальный поток газа вблизи стенки нанопористой мембраны, который является чисто конвективным в направлении течения жидкости. По длине волокна имеется постоянный градиент давления. Давление вне волокна постоянно по его длине и несколько меньше, чем давление на выходе из волокна. Система находится при повышенной температуре (до 100 °С). Первый слой (нанопористая мембрана) контактирует с жидкостью (абсорбентом на основе алканоламина, например, МЕА) с растворенным в ней газом и пропускает газ и пары жидкости, но

гидродинамическая проницаемость жидкости (проницаемость в виде жидкой фазы) отсутствует. Второй пористый слой полого волокна (УФ мембрана) служит подложкой для тонкого нанопористого слоя и тоже принимает участие в массопереносе. Таким образом, полое волокно представляет собой бислойную мембрану и поток десорбированного из несущей жидкости газа описывается уравнениями конвективной диффузии при повышенной температуре – при этом общее сопротивление системы потоку газа определяется как сумма сопротивлений этих двух слоев, для каждого из которых конвективная скорость газа пропорциональна приложенному перепаду давления на нем. Десорбированный газ отводится из системы самооттеком, или сдувается потоком того же газа, который направлен в сторону, противоположную направлению течения жидкости (в этом случае имеется градиент давления в сдуваемом потоке). Отсюда следует, что на основании уравнений Стокса, Нернста-Планка и Дарси может быть разработана математическая модель мембранной десорбции газа (регенерации жидкого абсорбента), записаны системы определяющих уравнений и граничных условий, составлена разностная схема для вычислительных экспериментов.

### Выводы

Разработаны методы формования асимметричных полуволоконных ультрафильтрационных мембран из полисульфона, изучены факторы, влияющие на их транспортные характеристики. Показано, что мембраны подобной структуры могут быть применены в качестве подложек для формования композиционных мембран с диффузионным слоем из поли[1-(триметилсилил)-1-пропин]а. Изучены параметры формования композиционных мембран (концентрация формовочного раствора, время экспозиции нанесенного слоя и количество слоев для получения композиционных мембран, реализующей газоразделительные свойства ПТМСП. Определены факторы, необходимые для написания модели процесса десорбции диоксида углерода из его растворов в водном моноэтанолаmine.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 12-08-90010-Бел-а*

### Библиографический список

1. Yang H., Xu Z., Fan M., Gupta R., Slimane R.B., Bland A.E., Wright I. Progress in carbon dioxide separation and capture: A review. *Journal of Environmental Sciences* **20** (2008), 14-27.
2. Figueroa J.D., Fout T., Plasynski S., McIlvried H., Srivastava R.D. Advances in CO<sub>2</sub> capture technology – The U.S. Department of energy's carbon sequestration program. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2** (2008), 9-20.
3. Jassim M.S., Rochelle G.T. Innovative absorber/stripper configuration for CO<sub>2</sub> capture by aqueous monoethanolamine. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **45** (2006), 2465-2472.
4. Klaassen R., Feron P.H.M., Jansen A.E. Membrane contactor applications. *Desalination* **224** (2008), 81-87.
5. Qi Z., Cussler E.L. Microporous hollow fibers for gas absorption. Part 1: mass transfer in the liquid. *Journal of Membrane Science* **23** (1985), 321-332.
6. Qi Z., Cussler E.L. Microporous hollow fibers for gas absorption. Part 2: mass transfer across the membrane. *Journal of Membrane Science* **23** (1985), 333-345.
7. deMontigny D., Tontiwachwuthikul P., Chakma A. Comparing the absorption performance of packed columns and membrane contactors. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **44** (2005), 5726-5732.
8. Masuda T., Isobe E., Higashimura T., Takada K. *Journal of American Chemical Society*. 1983; 105/7473.
9. Khotimsky V. S., Tchirkova V., Litvinova G., Rebrov I., Bondarenko N. Poly[1-(trimethylgermyl)-1-propyne] and Poly[1-(trimethylsilyl)-1-propyne] with Various Geometries: Their Synthesis and Properties. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 41, 2133–2155 (2003).

11. P.H.M. Feron, V. Volkov, V. Khotimsky, V. Teplyakov. Membrane gas separation. US Patent 7591878. Sep. 22. 2009.
12. Dibrov G., Novitskii E., Vasilevskii V., Bazhenov S., Volkov V. High-flux composite PTMSP membranes with long-term stable characteristics at elevated temperatures and pressures. Abstracts, Euromembranes, Sep. 2012.
13. Claesa S., Vandezande P., Mullens S., Leysen R., K. De Sitter, A. Andersson, F.H.J. Maurer, H. Van den Rul, R. Peetersd, M.K. Van Bael. High flux composite PTMSP-silica nanohybrid membranes for the pervaporation of ethanol/water mixtures. Journal of Membrane Science 351 (2010) 160–16.
14. Lora G. Toy. Natural gas treatment process using PTMSP membrane. US Patent № 5501722, 03.26.1996.
15. Трусов А.Н. Регенерация абсорбентов углекислого газа в мембранных контакторах высокого давления. Дисс. 2010, Москва.
16. W. MacDonald, C.-Y. Pan, Method for drying water-wet membranes / U.S. Patent 3842515, 1974.
17. Pinnau and B. D. Freeman, Formation and Modification of Polymeric Membranes Overview, In Membrane Formation and Modification // ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1999.
18. Baker R.W. Membrane Technology and Applications // Wiley, Chichester, 2004.

*Дата поступления  
в редакцию 25.10.2012*

**V.V. Volkov<sup>1</sup>, A.V. Bildukevich<sup>2</sup>, A.N. Filippov<sup>3</sup>, I.V. Vorotyntsev<sup>4</sup>, G.A. Dibrov<sup>1</sup>,  
V.V. Usoskiy<sup>2</sup>, V.P. Kasperchik<sup>2</sup>, V.P. Vasilevsky<sup>1</sup>, E.G. Novitsky<sup>1</sup>**

### **COMPOSITE HOLLOW FIBER MEMBRANES WITH DIFFUSION LAYERS FROM POLY[1-(TRIMETHYLSYLIL)1-PROPENE]**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Russia<sup>1</sup>,  
Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences, Belarus<sup>2</sup>,  
I.M. Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Russia<sup>3</sup>,  
Nizhniy Novgorod state technical university n.a. R.E. Alexeev, Russia<sup>4</sup>

The application of membrane gas-liquid contactor is one of the important ways in regeneration technology of absorbents saturated with carbon dioxide. The main element which determines the effectiveness of these devices is the membrane, hollow fiber, in the first place, as they allow to create the most advanced devices with a high surface area ( $\geq 10\,000\text{ m}^2/\text{m}^3$  of the apparatus). In this work the results of the creation of hollow-fiber composite membranes are described. Asymmetric polysulfone ultrafiltration membranes were used as support, poly[1-(trimethylsilyl)1-propene] as a diffusion layer.

*Key words:* carbon dioxide, membrane contactor-desorber, polymer membranes, asymmetric and composite membranes.