

УДК 66.081.63

## ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ ПАН МЕМБРАН

© 2023 г. А. А. Юшкин<sup>а</sup>, \*, А. В. Балынин<sup>а</sup>, А. П. Небеская<sup>а</sup>, М. Н. Ефимов<sup>а</sup>,  
Д. Г. Муратов<sup>а</sup>, Г. П. Карпачева<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева, Москва, Россия

\*e-mail: Halex@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.

После доработки 04.08.2023 г.

Принята к публикации 07.08.2023 г.

По мере разработки месторождений нефти в составе добываемого сырья повышается доля наиболее высокомолекулярных компонентов — асфальтенов. Склонность асфальтенов к агрегированию вызывает ряд проблем, что делает актуальной задачу деасфальтизации нефти. В данной работе были проведены исследования по выделению асфальтеновой фракции из нефти с использованием ПАН мембран. С целью снижения размера пор мембран, получаемых по методу инверсии фаз, в формовочный раствор вводили дополнительный компонент — ацетон. Проницаемость полученных мембран по воде составляла  $37.6 \pm 1.7$  л/(м<sup>2</sup> ч атм), а по толуолу —  $25.3 \pm 1.8$  л/(м<sup>2</sup> ч атм), а размер пор —  $4.6 \pm 0.5$  нм. При фильтрации разбавленных толуолом растворов нефти (1 г/л) задерживающая способность мембран по асфальтенам составила  $73 \pm 4\%$  и более 95%, если содержание нефти в растворе было более 10 г/л. Проведено исследование параметров засорения мембран при фильтрации растворов нефти в толуоле. Отмечается, что при переходе от толуола к растворам нефти проницаемость мембран снижается в 10 раз. В то же время, снижение проницаемости носит обратимый характер, и при замене раствора нефти чистым растворителем мембрана восстанавливала до 99% от исходной проницаемости.

**Ключевые слова:** асфальтены, ПАН, нефть, деасфальтизация, ультрафильтрация, размер пор

**DOI:** 10.31857/S2218117223060093, **EDN:** GKDYDLV

### ВВЕДЕНИЕ

Сырая нефть является комплексной субстанцией, в состав которой входит большое количество компонентов. При этом состав нефти варьируется не только в зависимости от месторождения, но и изменяется по мере выработки месторождения. Нефть, добываемая на III и IV стадиях разработки месторождений, содержит повышенную долю наиболее тяжелой фракции — смол и асфальтенов, что приводит к увеличению вязкости добываемой нефти [1]. На смолисто-асфальтеновую фракцию приходится значительная часть содержащихся в нефти атомов серы, железа и других тяжелых металлов, присутствие которых усложняет условия последующей переработки.

Молекулы асфальтенов представляют собой структуры из большого количества полициклических ароматических или нафтеновых ядер, из-за чего они хорошо растворяются в ароматических углеводородах, но практически не растворимы в алканах [2]. При этом молекулы асфальтенов неоднородны с точки зрения их химической структуры [3]. Молекулы с высокой степенью ароматичности содержат в своей структуре гетероатомы (N, O, S) и металлы (V, Fe, Ni и др.) [4]. Комплексы данных металлов, в частности порфирины, в избытке встречаются в асфальтеновых отложениях, вносят существенный вклад в формирование отложений на трубопроводах [5].

Считается, что асфальтены ответственны за возникновение целого ряда проблем при транспортировке и других технологических процессах, которые приводят к огромным финансовым потерям для нефтяной промышленности [5]. Одним из примеров ущерба, связанного с асфальтенами, является закрытие скважин в Мексиканском заливе для проведения работ по очистке из-за отложений асфальтенов, где стоимость работ оценивается примерно в 70 миллионов долларов США [6].

В зависимости от состава сырой нефти и пластовых условий самоассоциация асфальтенов в образцах пластовой нефти вызывает образование агрегатов асфальтенов размером 5–20 нм [5].

Традиционно процесс деасфальтизации применялся для переработки вакуумного остатка, сопряженного с получением ценного сырья для произ-

водства моторных, авиационных, цилиндрических, компрессорных, трансмиссионных и других масел. [7]. Применение сольвентной деасфальтизации повышает качество нефтяных коксов, получаемых на установках замедленного коксования для алюминиевой и электродной промышленности, за счет снижения содержания серы, металлов и золы в исходном сырье [7, 8]. В настоящее время сольвентная деасфальтизация используется также и при очистке тяжелых нефтей и нефтяных остатков путем удаления нежелательных компонентов или примесей для облегчения и/или обеспечения последующей транспортировки и/или переработки путем процессов термического и каталитического крекинга [8].

При добыче нефти неизбежно происходят изменения температуры, давления и состава. Это приводит к дестабилизации асфальтеновых агрегатов с образованием частиц размером 6–300 нм [3, 4, 9]. Развитие процесса роста агрегатов приводит к дальнейшему увеличению кластеров и образованию хлопьев размером 500–1000 нм, которые запускают процесс осаждения асфальтенов [5, 10]. Такая дестабилизация приводит к закупорке крупных трубопроводов и кольматации поровых каналов призабойной зоны пласта скважин [11], образованию стабильных эмульсий, адсорбции на технологическом оборудовании [12], закупорке, загрязнению и коррозии производственного оборудования, дезактивации катализатора [13], и коксообразованию [5, 14]. В связи с этим процессу удаления асфальтенов уделяется большое внимание.

Существующие методы для удаления асфальтенов (деасфальтизации) условно можно разделить на 4 группы: сольвентные, адсорбционные, термокatalитические и химические. Сольвентная деасфальтизация является наиболее распространенным промышленным методом, который подразумевает проведение осадительной экстракции [3, 13] либо осаждение легкими *n*-алканами или легкой бензиновой фракцией (Добен процесс) [15]. Адсорбционный способ заключается в использовании адсорбентов в процессе деасфальтизации. При термокatalитической деасфальтизации смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) осаждаются под высоким давлением при повышенной температуре в присутствии катализатора и водорода. Химический способ основан на обработке нефти кислотами.

В научной литературе также приводятся методы, основанные на использовании поверхностно-активных веществ [16], полимерных ингибиторов [17] и различных адсорбентов, включая поверхности минералов [18], металлические поверхности [19] и наночастицы [20].

Помимо указанных методов интерес представляют мембранные методы выделения, благодаря

своей простоте, масштабируемости, экологичности и энергетической эффективности. Для задачи выделения асфальтенов из сырой нефти использовали широкий спектр мембран, как керамических, так и полимерных. Впервые мембраны были использованы для выделения асфальтенов из нефти в 1983 г. В настоящее время можно выделить два подхода к использованию мембран при выделении асфальтенов. Первый подход основан на фильтрации нефти при температурах 80–190°C через керамические мембраны. Повышение температуры позволяет снизить вязкость разделяемой нефти, а увеличение размеров асфальтеновых агрегатов в результате повышения температуры позволяет использовать микрофильтрационные мембраны. При использовании керамических мембран с размером пор от 20 нм до 1.4 мкм для выделения асфальтенов из тяжелой нефти с месторождения Холодного озера (Cold Lake heavy oil) задерживание асфальтенов достигало 80% [21]. Для увеличения производительности процесс проводили при температуре до 190°C. При этом отмечается сильное загрязнение мембран, приводившее к снижению потока. В работе [22] также исследовали процесс фильтрации тяжелой нефти с месторождения Холодного озера через керамические мембраны с размером пор 20–100 нм при температуре 80–160°C. При температуре 120°C задерживание мембраной с размером пор 100 нм составило 80%, однако проницаемость мембраны снижалась в 11 раз за 6 ч фильтрации.

Схожий результат был получен при фильтрации иранской сырой нефти с содержанием асфальтенов 1–10% через керамические мембраны с размером пор 50 и 200 нм при температуре процесса 75–190°C [23, 24]. Задерживание асфальтенов составляло 60–87%. Отмечается, что увеличение температуры приводит к тому, что изначально наноразмерные агрегаты асфальтенов в результате нагревания слипаются в частицы микронного размера [21]. В процессе фильтрации это приводит к образованию на поверхности мембраны гель-слоя, который снижает производительность.

Недостатком данного подхода являются характерные для керамических мембран дороговизна, хрупкость и сложность создания мембранных модулей. Альтернативный вариант – использование полимерных ультра- и нанофильтрационных мембран. При использовании полимерных мембран повышение температуры ограничено термической устойчивостью полимера. В этом случае для снижения вязкости часто используется толуол, что применимо при необходимости выделения и исследования отдельных фракций.

Так как удаление асфальтенов позволяет снизить содержание тяжелых металлов [7], то использование мембранной фильтрации актуально и при переработке легкой нефти, как это было по-

казано в работе [25]. Использование мембран с различной величиной молекулярного веса отсе-чения (Molecular weight cut-off – MWCO) позво-ляет выделять различные фракции нефти с целью получения сырья высокого качества.

В частности, для фракционирования различ-ных по размерам асфальтенов были использованы мембраны из полиэфирсульфона производства NADIR (Франция) с величиной MWCO 20000 г/моль [26]. В работе проводили разделение асфальте-нов, полученных осаждением н-гептаном из вакуумного остатка арабской тяжелой нефти (Safaniya vacuum residue). Асфальтены растворяли в толуоле, после чего фильтровали. В результате были получены две отдельные фракции асфальтенов. В другой работе той же группы авторов, наряду с указанной выше ультрафильтрационной мембра-ной, использовали нанофильтрационные мем-браны Starmem 240 из полиимида с величиной MWCO 400 г/моль [27]. Исследование показало, что в результате фильтрации через ультрафиль-трационные мембраны происходило существен-ное снижение концентрации асфальтенов до уровня 1.7–7.8% от исходного уровня. При этом происходит существенное снижение доли компо-нентов с молекулярной массой более 1000 г/моль, то есть отделяются компоненты существенно меньше номинального размера пор. В растворе после фильтрации через нанофильтрационную мембрану оставались только компоненты с моле-кулярной массой 200–300 г/моль или ниже [27].

Полимерные мембраны могут быть использо-ваны и для выделения асфальтенов из нефти. В работе [28] была сделана попытка отделения ас-фальтенов из различной нефти с содержанием ас-фальтенов 0–7.6% с помощью мембран из поли-тетрафторэтилена (Gore-Tex) с размером пор 30 нм при температуре 80°C. Было показано, что в результате фильтрации не происходит изменение концентрации асфальтенов, из чего авторы сде-лали вывод, что размер агрегатов асфальтенов в исследованных нефтях менее 30 нм. С другой сто-роны, в работе [25] нанофильтрационные мем-браны из политриазола использовались для уда-ления высокомолекулярной фракции из араб-ской легкой нефти, а также из растворов данной нефти в толуоле в пропорции 1 : 40 и 1 : 1 при тем-пературе 30–150°C [25]. Мембраны задерживали большую часть компонентов выше  $C_{20}$ , причем увеличение температуры процесса с 80 до 150°C приводило к увеличению задерживающей спо-собности, в результате чего получался пермеат на 90% состоящий из углеводов ниже  $C_{10}$ . Пока-зано, что разбавление толуолом позволяет регули-ровать степень задерживания различных фракций нефти. Так, при фильтрации растворов в толуоле задерживающая способность по керосиновой фракции ( $C_{17}$ – $C_{25}$ ) была ниже, при этом мембра-

на полностью задерживала асфальтены. Отмеча-ется также, что при фильтрации снижалось со-держание ароматических углеводородов по срав-нению с парафинами.

В работе [29] показана возможность примене-ния мембран из полиакрилонитрила (ПАН) для селективного отделения склонных к агрегирова-нию асфальтенов типа “континент” от молекул типа “архипелаг”. В работе проводили фильтра-цию модельных растворов асфальтенов в толуоле, а также растворов мазута в толуоле через ПАН мембраны с размером пор 10 и 17 нм. При общей сравнительно не высокой величине задерживаю-щей способности на уровне 35–67%, задержива-ются не отдельные молекулы, а их агломераты с эффективностью 90%, что позволяет отделять наиболее склонные к агломерации молекулы [29]. В то же время, в работе [30] были получены ПАН мембраны с величиной MWCO 1800 г/моль. При этом авторам не удалось найти научных работ, в которых бы использовались мембраны с такой ве-личины MWCO, хотя мембраны с такой величи-ной MWCO потенциально могут обеспечить более полное отделение асфальтенов от низкомолеку-лярных компонентов по сравнению с мембранами с более крупным размером пор и, в то же время, более проницаемы по сравнению с нанофиль-трационными мембранами. В отличие от частичного задерживания асфальтенов типа “континент”, актуального в случае прямой деасфальтизации нефти, полное задерживание асфальтенов может быть актуально для удаления остаточного содер-жания асфальтенов либо для их концентрирова-ния с целью последующей переработки.

В связи с вышесказанным, целью данной ра-боты было исследование процесса разделения нефти с использованием плотных ультрафиль-трационных ПАН мембран.

## 1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1.1. Получение ПАН мембран

Синтез ПАН проводили в водной среде в при-сутствии окислительно-восстановительной систе-мы из пероксодисульфата аммония  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  и дитионита натрия  $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$  в качестве иници-аторов. Для этого в колбу Эрленмейера, содер-жащую 300 мл бидистиллированной воды после-довательно добавляли серную кислоту и моно-мер (акрилонитрил, Fluka, Швейцария):  $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.9 \times 10^{-2}$  моль/л, [акрилонитрил] = 1.27 моль/л. Инициаторы добавляли одновременно в кон-центрациях:  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8] = 5.8 \times 10^{-3}$  моль/л,  $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 2.52 \times 10^{-3}$  моль/л. Подробно методи-ка синтеза ПАН представлена в работе [31]. Сред-няя молекулярная масса синтезированного ПАН  $M_w = 118800$  г/моль. Молекулярно-массовые ха-рактеристики получены методом ГПХ на хрома-

тографе GPC-120 фирмы “PolymerLabs”. Анализ проводили при 50°C в ДМФА.

Для приготовления формовочного раствора в колбу с предварительно помещенным в нее магнитным перемешивающим элементом наливали ДМСО (ХЧ, Химмед, Россия) и ацетон (ХЧ, Химмед, Россия), после чего насыпали порошок ПАН. Были приготовлены 3 варианта растворов: 15% ПАН в ДМСО, 20% ПАН в ДМСО и ПАН/ДМСО/ацетон с соотношением компонентов 20/40/40. Выбор составов формовочного раствора базируется на результатах, полученных в работе [30], где было показано, что формовочная композиция с ацетоном позволяет получать мембраны с величиной MWCO 1800 г/моль. Колбу герметично запечатывали для предотвращения испарения ацетона. Смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне Сапфир ТТЦ (РМД) в течение 30 мин. Далее колбу перемешивали на магнитной мешалке (КА С-МАГ HS 10) в течение 7 дней со скоростью 50 об./мин при температуре 45°C. Указанного времени было достаточно для получения однородного раствора полимера. Для дегазации готового раствора его дополнительно помещали в ультразвуковую ванну на 30 мин. Полученный таким образом раствор хранился в герметично закрытой колбе при комнатной температуре и влажности не более 25%.

Полимерный раствор с помощью ракля наносили на полированное предварительно очищенное ацетоном стекло слоем толщиной 200 мкм при температуре 20°C и влажности 20%. Стекло с нанесенным раствором погружали в дистиллированную воду (температура воды составляла 20°C). Полученную мембрану выдерживали в осадительной ванне в течение 5 мин после чего перенесли в отмывочную ванну, заполненную дистиллированной водой, и оставляли на 24 ч. После этого мембрану помещали в этанол не менее чем на 24 ч, после которого мембрану еще на 24 ч помещали в изобутанол. Вымоченный в изобутаноле образец сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре и влажности 20%. Синтез и характеристика полученных таким образом ПАН мембран была проведена в работе [30]. Толщина полученных мембран составила 100–130 мкм. Измерения проводились на микрометре Mitutoyo 273 Quick Step с точностью  $\pm 3$  мкм. Для каждого состава формовочного раствора было получено не менее трех идентичных мембран для каждой из которых проводился весь далее представленный спектр экспериментов. Из каждой мембраны вырезались отдельные образцы для следующих экспериментов: определение размера пор методом жидкостной порометрии, анализ структуры методом сканирующей электронной микроскопии, определение проницаемости по воде, фильтрация растворов нефти в толуоле 1, 10 и 100 г/л, и нефти.

## 1.2. Определение размера пор мембран

Размер пор в мембранах определяли на приборе POROLIQ 1000 ML по методике, детально описанной в работе [31]. Методика основана на постепенном вытеснении смачивающей жидкости несмешивающейся с ней вытесняющей жидкостью из пор мембраны при постепенном увеличении трансмембранного давления с постоянным измерением потока через мембрану. Смачивающая и вытесняющая жидкости представляли собой насыщенные растворы воды в изобутаноле (смачивающая фаза) и изобутанола в воде (водная фаза) соответственно, полученные путем расслаивания смеси воды и изобутанола в соотношении 1 : 4 при температуре проведения измерений (20°C). Основным параметром, используемым в работе, являлся средний размер пор по потоку (Mean flow pore size – MFP). Величина MFP рассчитывается для давления, при котором величина проницаемости достигает 50% от максимального значения, полученного для данного измерения [31]. Помимо MFP определяли размер наибольшей поры ( $d_{max}$ ), который рассчитывался для давления, при котором поток через мембрану превышал 5 мкл/мин, что чуть выше погрешности измерения, но существенно ниже потока, наблюдавшегося через полностью смоченные мембраны [31].

## 1.3. Методика проведения исследований по задержанию асфальтенов

Для исследования разделительных характеристик мембран были приготовлены растворы с содержанием 1, 10 и 100 г/л нефти в толуоле. Используемая нефть содержит 7.3% смол и 4.35% асфальтенов. Для приготовления растворов в флакон из темного стекла наливали требуемое количество нефти, после чего доливали толуол для получения требуемой концентрации. Приготовленные растворы оставляли перемешиваться на несколько часов на магнитной мешалке.

Разделительные характеристики мембран исследовали в тупиковом режиме фильтрации. Для снижения эффекта концентрационной поляризации осуществлялось постоянное перемешивание раствора над мембраной с помощью системы перемешивания с магнитным приводом при скорости 600 об./мин. В качестве привода использовали магнитные мешалки (Heidolph MR Hei-Mix S). Активная площадь мембраны составляла 7.9 см<sup>2</sup>. После установки мембраны в ячейку заливали 900 мл жидкости, после чего в ячейке создавали давление 5 атм. Фильтрация проводилась до тех пор, пока не достигалось постоянное во времени значение проницаемости. Для первичной характеристики из каждой мембраны вырезали образец, для которого определяли проницаемость по

воде. Проницаемость мембраны ( $P$ ) рассчитывали по следующей формуле:

$$P = \frac{m}{\rho S \Delta t \Delta p}, \quad (1)$$

где  $m$  – масса пермеата (г), прошедшего через мембрану с площадью  $S$  ( $\text{м}^2$ ) в течение времени  $\Delta t$  (ч),  $\rho$  – плотность жидкости ( $\text{г}/\text{см}^3$ ),  $\Delta p$  – трансмембранное давление.

В качестве значений проницаемости мембраны брали среднее из значений проницаемости, измеренных после завершения периода начальной релаксации мембраны. Разброс значений проницаемости, полученных для разных образцов, не превышал 10%.

Через каждый образец мембраны измеряли проницаемость толуола. Далее толуол сливали и заливали 500 мл нефти или раствора нефти в толуоле. Через 5 мин после залива раствора, в течение которых осуществлялось постоянное перемешивание, из ячейки брали пробу жидкости для последующего анализа, после чего в ячейке создавали трансмембранное давление 5 атм. В процессе фильтрации растворов нефти производили отбор 10 проб пермеата объемом 10 мл каждая. После сбора необходимого объема пермеата остаток жидкости из ячейки сливали, и ячейку три раза промывали 50 мл толуола, после чего повторно заливали 900 мл толуола и повторно измеряли проницаемость мембраны при трансмембранном давлении 5 атм.

Задерживающую способность мембран в случае растворов нефти в толуоле определяли по методике, подробно описанной в работе [32]. Оптическую плотность ( $A$ ) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Для расчета задерживающей способности использовались значения оптической плотности растворов до и после мембраны на длине волны 420 нм в случае исходной концентрации нефти 1 г/л, 550 нм в случае исходной концентрации нефти 10 г/л, и 930 нм для растворов с исходной концентрацией нефти 100 г/л. В случае нефти использовалась длина волны 1000 нм. Так как исходная нефть была непрозрачна, что выражается в том, что величина оптической плотности пробы превышала 3 (предел измерения прибора), то пробу разбавляли толуолом до тех пор, пока величина оптической плотности разбавленного образца не оказывалась в пределах интервала 1–2. После чего исходя из соотношения объемов пробы и добавленного толуола рассчитывали величину оптической плотности исходной пробы. В случае пермеата при фильтрации нефти разбавление не применялось, т.к. данные пробы имели низкую оптическую плотность.

Задерживающая способность мембраны ( $R$ ) определяли исходя из оптической плотности жидкости в ячейке ( $A_p$ ) и пермеате ( $A_f$ ):

$$R = \left( 1 - \frac{A_p}{A_f} \right) \times 100\%. \quad (2)$$

Определяемые на основе изменения оптической плотности значения задерживающей способности можно условно отнести к задерживанию асфальтеновой фракции, хотя мембрана задерживает не только асфальтены, но также и другие компоненты с меньшими размерами, которые также вносят (существенно меньший) вклад в величину оптической плотности [32].

Для более точного определения состава использовали метод газовой хроматографии – масс-спектрометрии (ГХ-МС). Так как для фильтрации растворов нефти ее количественно разбавляли толуолом, для анализа ГХ-МС дополнительной пробоподготовки не проводилось. Использовали газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 Plus с масс-спектральным детектором (MDGC/GCMS-2010). Колонка SP-Sil 5 CB (100% полидиметилсилоксан), длина 30 м, внутренний диаметр 0.32 мм, толщина слоя неподвижной фазы 0.25 мкм. Программа термостата колонки: 50°C (2 мин), нагрев со скоростью 4°C/мин до 310°C (40 мин). Масс-спектрометр работал в диапазоне масс 16–600 г/моль в режиме полного ионного тока. Энергия ионизирующих электронов составляла 70 эВ.

#### 1.4. Расчет параметров засорения мембран

Наряду с фильтрационными характеристиками в работе также оценивали засорение мембран. Использовали следующие связанные между собой параметры: Коэффициент общего загрязнения (Total fouling ratio –  $TFR$ ), коэффициент обратимого загрязнения (reversible fouling ratio –  $RFR$ ), коэффициент необратимого загрязнения (irreversible fouling ratio –  $IFR$ ) и коэффициент восстановления потока (Flux recovery ratio –  $FRR$ ).  $TFR$  отражает влияние таких факторов как образование гель-слоя, концентрационная поляризация, блокировка пор и других. Величину  $TFR$  рассчитывали следующим образом:

$$TFR = \left( \frac{J_1 - J_S}{J_1} \right) \times 100\%, \quad (3)$$

где  $J_1$  – поток толуола через исходную мембрану,  $J_S$  – поток раствора нефти или нефти.

$RFR$  отвечает за обратимую часть падения потока показывая, насколько поток чистого растворителя через загрязненную в результате фильтрации мембрану больше потока раствора. Данная величина учитывает вклад в общее засорение обратимых факторов, таких как концентрационная

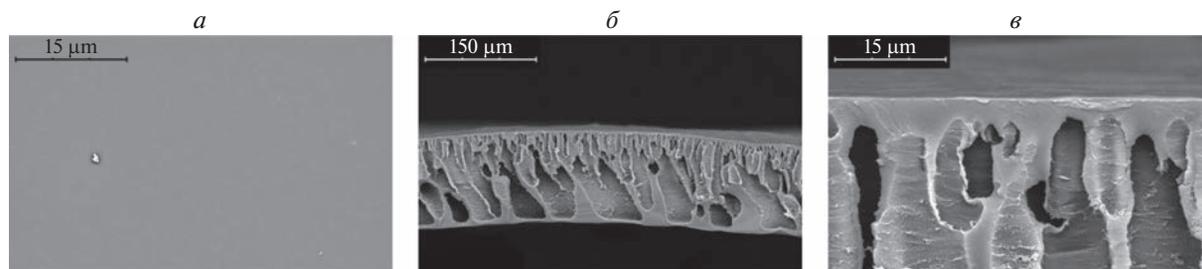


Рис. 1. СЭМ изображения поверхности (а) и бокового скола (б, в) ПАН мембран, полученных из растворов ПАН/ДМСО/ацетон.

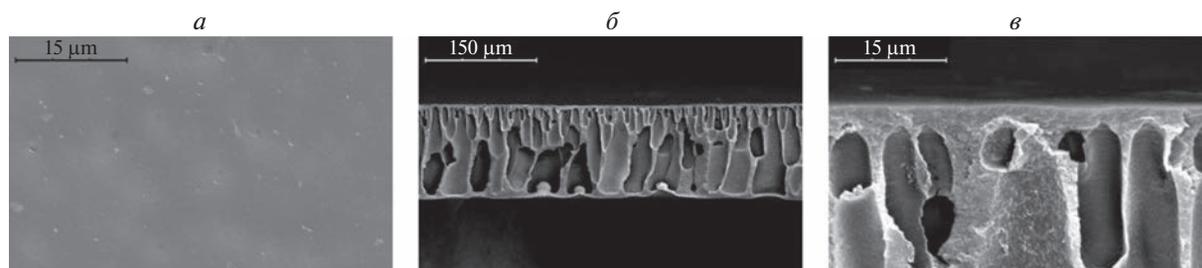


Рис. 2. СЭМ изображения поверхности (а) и бокового скола (б, в) ПАН мембран, полученных из растворов 20% ПАН в ДМСО.

поляризация и образование геля-слоя. Величину  $RFR$  рассчитывали следующим образом:

$$RFR = \left( \frac{J_2 - J_s}{J_1} \right) \times 100\%, \quad (4)$$

где  $J_2$  – поток толуола через загрязненную мембрану.

$IFR$  соответствует необратимой компоненте засорения связанной с забиванием пор и образованием на поверхности мембраны осадка, который не растворяется при замене раствора нефти на чистый толуол. Величину  $IFR$  рассчитывали следующим образом:

$$IFR = \left( \frac{J_1 - J_2}{J_1} \right) \times 100\%. \quad (5)$$

$FRR$  определяется как отношение потока толуола через мембрану после фильтрации раствора нефти к потоку толуола через исходную мембрану. Данная величина так же, как и  $IFR$  показывает степень необратимого засорения мембраны. Величину  $FRR$  рассчитывали следующим образом:

$$FRR = \frac{J_2}{J_1} \times 100\%. \quad (6)$$

### 1.5. Сканирующая электронная микроскопия

Для характеристики структуры и морфологии мембран был использован метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). СЭМ прово-

дилась на установке “Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM” (США). Сколы мембран получали путем предварительной пропитки мембран в изопропанол с их последующим разламыванием в среде жидкого азота. С помощью настольного магнетронного напылителя “Cressington 108 auto Sputter Coater” (Великобритания) на подготовленные образцы в вакуумной камере ( $\sim 0.01$  мбар) наносился тонкий (5–10 нм) слой золота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ. Определение средней толщины селективного слоя по полученным микрофотографиям проводилось с помощью программного обеспечения Gwyddion (ver. 2.53) [31].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### 2.1. Структура мембран

Для исследования разделения нефти в работе были получены 3 типа мембран из растворов различного состава. Все мембраны имели асимметричную структуру с большим количеством пальцевидных макропустот и плотным слоем на поверхности (рис. 1–3). Толщина плотного слоя на поверхности мембран составила 1.4–2 мкм для мембран из 20% растворов ПАН в ДМСО и ДМСО/ацетон и 0.8 мкм для 15% ПАН. СЭМ изображения поверхности показали отсутствие существенных дефектов, при этом размер пор мембран был существенно ниже разрешающей способности используемого метода.

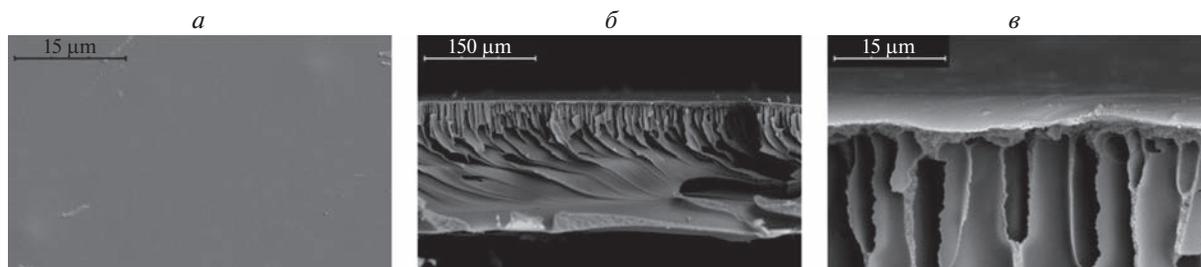


Рис. 3. СЭМ изображения поверхности (а) и бокового склоа (б, в) ПАН мембран, полученных из растворов 15% ПАН в ДМСО.

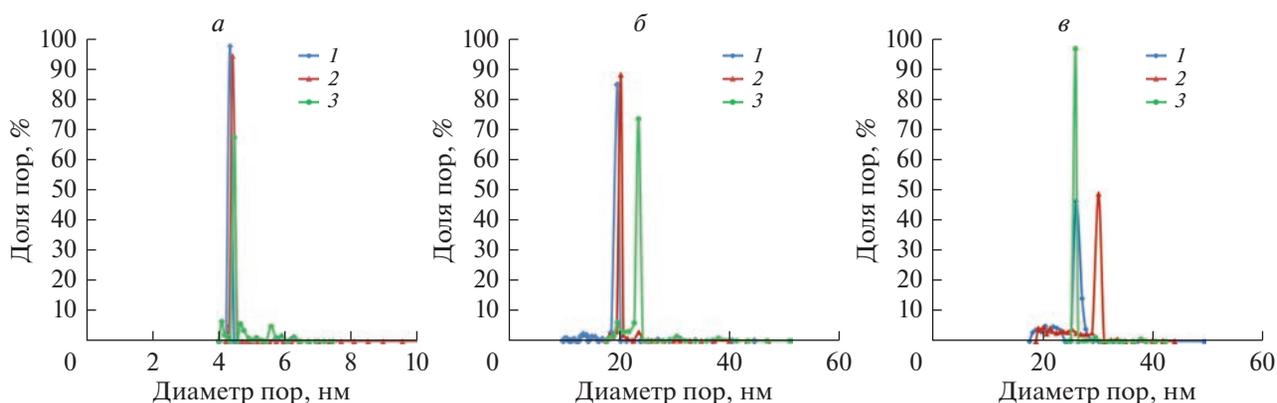


Рис. 4. Примеры распределения пор по размерам для полученных мембран М-1 (а), М-2 (б), М-3 (в).

Согласно данным жидкостной порометрии наименьший средний размер пор имели мембраны, полученные из растворов с ацетоном (мембрана М-1, табл. 1) – 4.6 нм. Размер пор мембран, полученных из растворов в ДМСО, был существенно больше – 21 нм для 20% ПАН (мембрана М-2) и 27 нм в случае 15% ПАН (мембрана М-3). При этом мембраны имели узкое одномодальное распределение пор по размерам (рис. 4). Размер наибольшей поры в образцах составлял  $5.9 \pm 0.9$ ,  $36 \pm 4$ ,  $41 \pm 3$  нм, для М-1, М-2 и М-3 соответственно. Таким образом, для всех мембран размер наибольшей поры был в полтора раза выше среднего размера пор, что говорит о бездефектности полученных мембран.

## 2.2. Фильтрация растворов нефти в толуоле

В процессе фильтрации в начальный момент времени наблюдалось снижение проницаемости мембран с последующим выходом на стационарный режим течения, характеризующийся постоянной во времени проницаемостью. Выход на постоянные значения проницаемости происходил через 0.5–3 ч с момента начала фильтрации и в дальнейшем не изменялся в течение как минимум 2 ч. Данная тенденция наблюдалась как в случае фильтрации воды, так и в случае толуола, причем проницаемость толуола была ниже, чем проницаемость воды (табл. 1), хотя вязкость толуола ниже.

Таблица 1. Характеристики полученных в работе мембран

| Мембрана | Формовочный раствор | Диаметр пор, нм |               | Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ч атм) |                |
|----------|---------------------|-----------------|---------------|---|----------------|
|          |                     | MFP             | $d_{\max}$    | вода                                    | толуол         |
| М-1      | ПАН/ДМСО/Ацетон     | $4.6 \pm 0.5$   | $5.9 \pm 0.9$ | $37.6 \pm 1.7$                          | $25.3 \pm 1.8$ |
| М-2      | 20% ПАН в ДМСО      | $21 \pm 2$      | $36 \pm 4$    | $103 \pm 7$                             | $45 \pm 4$     |
| М-3      | 15% ПАН в ДМСО      | $27 \pm 3$      | $41 \pm 3$    | $198 \pm 15$                            | $66 \pm 11$    |

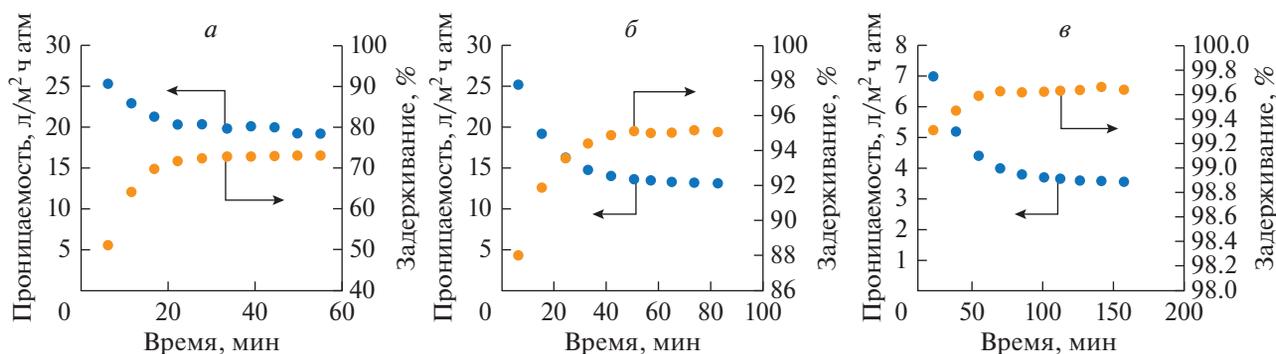


Рис. 5. Зависимости проницаемости и задерживающей способности при фильтрации растворов нефти в толуоле с содержанием нефти 1 г/л (а), 10 г/л (б) и 100 г/л (в) от времени через мембрану М-1.

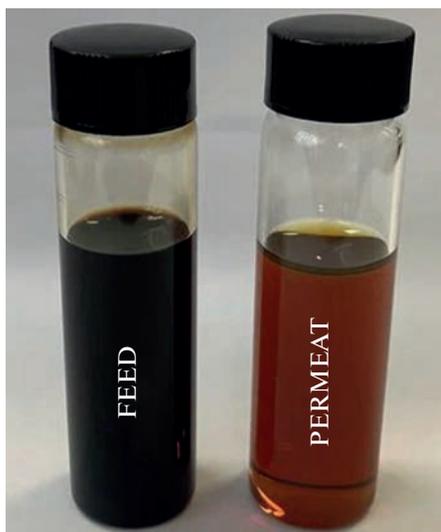


Рис. 6. Фотография исходной смеси и пермеата после фильтрации растворов нефти в толуоле с содержанием нефти 100 г/л через мембрану М-1.

При переходе от толуола к растворам нефти также наблюдалось снижение проницаемости в начальный момент времени, одновременно с чем происходило увеличение задерживающей способности (рис. 5). При этом пермеат был существенно светлее по сравнению с исходным раствором (рис. 6). Для корректного сравнения мембран фильтрацию проводили до тех пор, пока объем пермеата не достигал 100 мл, что соответствует набору 10 проб жидкости по 10 мл каждая.

В качестве значения задерживающей способности мембраны брали среднее значение из 5 последних полученных значений, а в качестве значения проницаемости по раствору нефти для расчета параметров засорения брали среднее по трем последним полученным значениям данного параметра.

Все три типа мембран (М-1, М-2 и М-3) демонстрировали аналогичную тенденцию, при этом проницаемость мембран М-2 и М-3 была закономерно выше при меньшей величине задерживающей способности. Хотя при фильтрации чистых растворителей проницаемость мембран М-2 и М-3 была в 2–5 раз выше по сравнению с мембраной М-1, при переходе к растворам нефти разница в проницаемости была существенно меньше (табл. 2). Таким образом, для более проницаемых мембран проницаемость снижалась сильнее, что, по всей видимости, связано с усилением концентрационной поляризации. В случае растворов 100 г/л проницаемость оказывалась в 10 раз ниже по сравнению с чистым растворителем.

Увеличение содержания нефти в растворе приводило к росту величины задерживающей способности при меньшей величине проницаемости, что является следствием увеличения размера частиц асфальтенов с увеличением их концентрации в растворе. Данный результат согласуется с предыдущими работами, где также наблюдалось увеличение задерживающей способности с увеличением содержания асфальтенов [31, 32].

Для поиска органических соединений различных классов в нефти оценивали наличие фрагментных ионов, характерных для определенных

Таблица 2. Характеристики мембран в процессе разделения растворов нефти в толуоле

| Мембрана | Проницаемость, л/(м <sup>2</sup> ч атм) |            |           | Задерживание, % |            |            |
|----------|---|------------|-----------|-----------------|------------|------------|
|          | 1 г/л                                   | 10 г/л     | 100 г/л   | 1 г/л           | 10 г/л     | 100 г/л    |
| М-1      | 19.5 ± 0.5                              | 13.2 ± 0.7 | 2.6 ± 0.3 | 73 ± 4          | 94.0 ± 0.5 | 99.6 ± 0.2 |
| М-2      | 32 ± 3                                  | 19.2 ± 1.3 | 3.9 ± 0.4 | 35 ± 5          | 63 ± 2     | 94.2 ± 1.4 |
| М-3      | 46 ± 4                                  | 27 ± 3     | 5.4 ± 0.6 | 26 ± 4          | 58 ± 3     | 88.8 ± 1.3 |

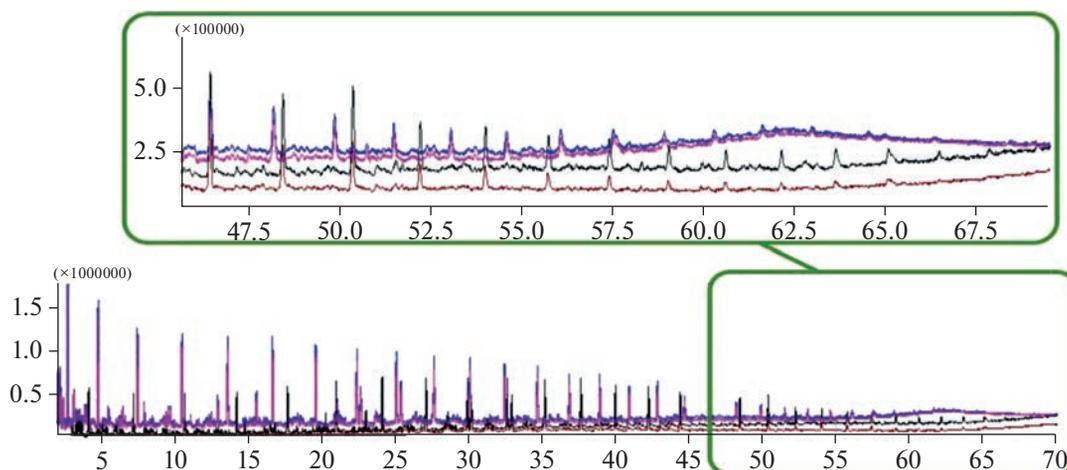


Рис. 7. Сравнение хроматограмм раствора нефти 100 г/л при фильтрации через мембрану М-1 для исходной смеси (черная), пермеата (розовая, синяя) и ретентата (коричневая) методом отпечатка пальцев.

классов, в сочетании с данными об удерживании веществ. В образцах исследуемой нефти ожидаемо обнаруживаются нормальные и изопреноидные алканы с числом атомов углерода до 41, что подтверждено присутствием фрагментов с  $m/z$  55, 57, 71, 85 и 99, причем ион с  $m/z$  57 свидетельствует о содержании в нефти изоалканов (рис. 7). Также установлено наличие в образцах нефти характеристических ионов монозамещенных циклоалканов ( $m/z$  56, 69, 70, 82, 83). Фрагменты с  $m/z$  55, 69 и 73 также могут указывать на наличие олефинов, а фрагменты с  $m/z$  67, 85, 95 — на присутствие алкинов или бициклических соединений. Определены в составе нефти наонадиены ( $m/z$  54, 68, 82). В результате анализа фрагментов, соответствующих ароматическим соединениям ( $m/z$  77, 91, 92, 105, 106, 119), установлено содержание алкилбензолов, в том числе триметилбензола и метилэтилбензола.

Сопоставление относительных содержаний  $n$ -алканов и изопреноидов в исходном растворе, пермеате и ретентате позволило провести оценку изменения состава в процессе фильтрации. Состав образцов пермеата, отобранных в середине (пермеат № 1) и конце фильтрации (пермеат № 2), незначительно отличается от составов исходного раствора и ретентата содержанием  $n$ -алканов тетраконтана и гентетраконтана (табл. 3 и рис. 7). Таким образом, данные ГХ-МС подтверждают предположение о том, что в процессе фильтрации основной задерживаемой фракцией являются асфальтены, в то время как более легкие фракции проходят без изменений.

### 2.3. Фильтрация нефти

В отличие от растворов нефти в толуоле в случае чистой нефти проницаемость мембран падала практически до 0. В результате даже при повышении трансмембранного давления до 30 атм при

фильтрации нефти через мембрану М-1 за 24 ч не удалось собрать достаточно пермеата для анализа. При последующей фильтрации толуола через такую мембрану поток жидкости также не наблюдался.

В то же время, при фильтрации нефти через мембрану М-2 проницаемость мембраны составила 0.38 л/(м<sup>2</sup> ч атм), а в случае М-3 — 0.84 л/(м<sup>2</sup> ч атм). По данным полученным исходя из оптической плотности исходной нефти и пермеата задержание составило 99.93% для мембраны М-2 и 99.87% для мембраны М-3. Оптическая плотность образцов пермеата на длине волны 1000 нм не превышала 0.013, при этом пермеат имел характерный красноватый оттенок, в то время как исходная нефть представляла собой черную непрозрачную жидкость (рис. 8).



Рис. 8. Фотография исходной нефти и пермеата после фильтрации через мембрану М-2.

**Таблица 3.** Условные содержания *n*-алканов и изопреноидов в образцах после фильтрации раствора нефти 100 г/л через мембрану М-1

| Углеводород                     | Массовая доля углеводорода*, % |             |             |             |
|---------------------------------|--------------------------------|-------------|-------------|-------------|
|                                 | исходный раствор               | пермеат № 1 | пермеат № 2 | ретентат    |
| C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> | 8.71 ± 0.32                    | 9.00 ± 0.14 | 8.93 ± 0.10 | 9.03 ± 0.15 |
| Пристан                         | 5.53 ± 0.24                    | 5.32 ± 0.07 | 5.29 ± 0.09 | 5.58 ± 0.16 |
| C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> | 8.34 ± 0.22                    | 8.65 ± 0.11 | 8.45 ± 0.05 | 8.42 ± 0.13 |
| Фитан                           | 6.74 ± 0.23                    | 6.81 ± 0.16 | 6.66 ± 0.12 | 6.92 ± 0.32 |
| C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> | 9.03 ± 0.12                    | 9.53 ± 0.22 | 9.39 ± 0.16 | 9.16 ± 0.62 |
| C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> | 8.12 ± 0.22                    | 8.15 ± 0.05 | 8.11 ± 0.07 | 8.00 ± 0.32 |
| C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> | 6.63 ± 0.18                    | 6.78 ± 0.03 | 6.72 ± 0.03 | 6.68 ± 0.21 |
| C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> | 6.85 ± 0.39                    | 6.89 ± 0.21 | 6.85 ± 0.14 | 6.68 ± 0.13 |
| C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> | 5.58 ± 0.13                    | 5.60 ± 0.04 | 5.70 ± 0.10 | 5.66 ± 0.17 |
| C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> | 5.93 ± 0.20                    | 5.80 ± 0.10 | 6.08 ± 0.11 | 5.74 ± 0.12 |
| C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> | 4.56 ± 0.10                    | 4.63 ± 0.12 | 4.58 ± 0.13 | 4.53 ± 0.11 |
| C <sub>26</sub> H <sub>54</sub> | 5.04 ± 0.13                    | 4.98 ± 0.12 | 5.09 ± 0.08 | 4.96 ± 0.21 |
| C <sub>27</sub> H <sub>56</sub> | 2.64 ± 0.04                    | 2.55 ± 0.01 | 2.54 ± 0.07 | 2.52 ± 0.10 |
| C <sub>28</sub> H <sub>58</sub> | 2.47 ± 0.05                    | 2.44 ± 0.10 | 2.46 ± 0.05 | 2.54 ± 0.07 |
| C <sub>29</sub> H <sub>60</sub> | 2.29 ± 0.09                    | 2.27 ± 0.11 | 2.38 ± 0.02 | 2.23 ± 0.20 |
| C <sub>30</sub> H <sub>62</sub> | 1.79 ± 0.14                    | 1.68 ± 0.05 | 1.82 ± 0.06 | 1.79 ± 0.17 |
| C <sub>31</sub> H <sub>64</sub> | 1.28 ± 0.10                    | 1.28 ± 0.02 | 1.19 ± 0.04 | 1.32 ± 0.13 |
| C <sub>32</sub> H <sub>66</sub> | 1.16 ± 0.17                    | 1.18 ± 0.07 | 1.12 ± 0.02 | 1.09 ± 0.12 |
| C <sub>33</sub> H <sub>68</sub> | 1.24 ± 0.06                    | 1.18 ± 0.05 | 1.16 ± 0.12 | 1.14 ± 0.21 |
| C <sub>34</sub> H <sub>70</sub> | 1.54 ± 0.18                    | 1.29 ± 0.16 | 1.28 ± 0.03 | 1.33 ± 0.14 |
| C <sub>35</sub> H <sub>72</sub> | 1.85 ± 0.05                    | 1.63 ± 0.13 | 1.71 ± 0.19 | 1.76 ± 0.18 |
| C <sub>36</sub> H <sub>74</sub> | 0.59 ± 0.09                    | 0.65 ± 0.12 | 0.66 ± 0.05 | 0.66 ± 0.19 |
| C <sub>37</sub> H <sub>76</sub> | 0.63 ± 0.08                    | 0.68 ± 0.03 | 0.62 ± 0.08 | 0.65 ± 0.09 |
| C <sub>38</sub> H <sub>78</sub> | 0.54 ± 0.16                    | 0.58 ± 0.13 | 0.45 ± 0.03 | 0.68 ± 0.26 |
| C <sub>39</sub> H <sub>80</sub> | 0.55 ± 0.24                    | 0.45 ± 0.02 | 0.37 ± 0.07 | 0.59 ± 0.16 |
| C <sub>40</sub> H <sub>82</sub> | 0.55 ± 0.34                    | —           | 0.36 ± 0.03 | 0.45 ± 0.21 |
| C <sub>41</sub> H <sub>84</sub> | 0.56 ± 0.37                    | —           | —           | 0.47 ± 0.28 |

\* Условное содержание среди идентифицированных соединений в данных ГХ-МС.

При проведении газохроматографического анализа исходной смеси и пермеата после фильтрации нефти пробы предварительно разбавляли в толуоле до концентрации 100 г/л. В результате ультрафильтрационного разделения происходит обеднение пермеата линейными углеводородами от C<sub>39</sub>H<sub>80</sub> (молекулярная масса 548 г/моль) до C<sub>42</sub>H<sub>86</sub> (молекулярная масса 590 г/моль). Однако ретентат (табл. 4) не отличается от исходного раствора как по составу идентифицированных *n*-алканов, так и по их относительным содержаниям в пределах погрешностей. Оценка условных содержаний парафинов пермеата с исходным сырьем и ретентатом показывает, что усредненные значе-

ния массовых долей *n*-алканов от гептадекана (молекулярная масса 240 г/моль) до трикозана (молекулярная масса 324 г/моль) в пермеате выше, чем в исходном растворе и ретентате, а условные содержания *n*-алканов от пентакозана (молекулярная масса 352 г/моль) до октатриаконтан (молекулярная масса 534 г/моль) выше у исходного раствора и ретентата. Таким образом, при фильтрации нефти через мембрану М-2 произошло обеднение пермеата по компонентам выше 350 г/моль, что довольно примечательно с учетом того, что размер пор полученной мембраны 21 нм, много больше размеров соответствующих молекул.

**Таблица 4.** Условные содержания *n*-алканов и изопреноидов в образцах после фильтрации нефти через мембрану М-2

| Углеводород                                | Массовая доля углеводорода*, % |              |             |  |
|--|--------------------------------|--------------|-------------|--|
|  | исходный раствор               | пермеат № 1  | пермеат № 2 | ретентат                                   |
| C <sub>17</sub> H <sub>36</sub><br>Пристан | 9.23 ± 0.12                    | 10.88 ± 0.21 | 8.71 ± 0.03 | C <sub>17</sub> H <sub>36</sub><br>Пристан |
| C <sub>18</sub> H <sub>38</sub><br>Фитан   | 4.85 ± 0.07                    | 4.77 ± 0.04  | 4.77 ± 0.03 | C <sub>18</sub> H <sub>38</sub><br>Фитан   |
| C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>            | 7.78 ± 0.03                    | 9.01 ± 0.10  | 7.56 ± 0.14 | C <sub>19</sub> H <sub>40</sub>            |
| C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>            | 6.96 ± 0.10                    | 6.90 ± 0.01  | 7.05 ± 0.01 | C <sub>20</sub> H <sub>42</sub>            |
| C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>            | 9.08 ± 0.07                    | 10.15 ± 0.02 | 9.07 ± 0.03 | C <sub>21</sub> H <sub>44</sub>            |
| C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>            | 7.44 ± 0.04                    | 8.47 ± 0.03  | 7.57 ± 0.03 | C <sub>22</sub> H <sub>46</sub>            |
| C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>            | 6.06 ± 0.03                    | 6.65 ± 0.21  | 6.02 ± 0.08 | C <sub>23</sub> H <sub>48</sub>            |
| C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>            | 5.63 ± 0.11                    | 5.96 ± 0.04  | 5.76 ± 0.11 | C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>            |
| C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>            | 5.14 ± 0.02                    | 5.34 ± 0.07  | 5.20 ± 0.03 | C <sub>25</sub> H <sub>52</sub>            |
| C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>            | 4.83 ± 0.01                    | 4.83 ± 0.03  | 4.87 ± 0.05 | C <sub>26</sub> H <sub>54</sub>            |
| C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>            | 4.74 ± 0.03                    | 4.45 ± 0.01  | 4.71 ± 0.19 | C <sub>27</sub> H <sub>56</sub>            |
| C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>            | 4.32 ± 0.04                    | 4.13 ± 0.05  | 4.34 ± 0.03 | C <sub>28</sub> H <sub>58</sub>            |
| C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>            | 3.68 ± 0.04                    | 3.43 ± 0.05  | 3.67 ± 0.10 | C <sub>29</sub> H <sub>60</sub>            |
| C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>            | 3.72 ± 0.08                    | 3.22 ± 0.04  | 3.72 ± 0.01 | C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>            |
| C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>            | 3.00 ± 0.01                    | 2.50 ± 0.08  | 2.96 ± 0.07 | C <sub>31</sub> H <sub>64</sub>            |
| C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>            | 2.53 ± 0.10                    | 2.11 ± 0.03  | 2.57 ± 0.07 | C <sub>32</sub> H <sub>66</sub>            |
| C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>            | 1.81 ± 0.07                    | 1.58 ± 0.01  | 1.86 ± 0.05 | C <sub>33</sub> H <sub>68</sub>            |
| C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>            | 1.69 ± 0.08                    | 1.28 ± 0.01  | 1.64 ± 0.09 | C <sub>34</sub> H <sub>70</sub>            |
| C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>            | 1.44 ± 0.04                    | 1.03 ± 0.03  | 1.44 ± 0.02 | C <sub>35</sub> H <sub>72</sub>            |
| C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>            | 1.39 ± 0.02                    | 1.00 ± 0.01  | 1.40 ± 0.07 | C <sub>36</sub> H <sub>74</sub>            |
| C <sub>37</sub> H <sub>76</sub>            | 1.19 ± 0.04                    | 0.95 ± 0.18  | 1.44 ± 0.01 | C <sub>37</sub> H <sub>76</sub>            |
| C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>            | 0.60 ± 0.06                    | 0.51 ± 0.06  | 0.70 ± 0.10 | C <sub>38</sub> H <sub>78</sub>            |
| C <sub>39</sub> H <sub>80</sub>            | 0.83 ± 0.02                    | 0.58 ± 0.07  | 0.78 ± 0.12 | C <sub>39</sub> H <sub>80</sub>            |
| C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>            | 0.56 ± 0.03                    | 0.26 ± 0.02  | 0.64 ± 0.03 | C <sub>40</sub> H <sub>82</sub>            |
| C <sub>41</sub> H <sub>84</sub>            | 0.44 ± 0.01                    | —            | 0.49 ± 0.08 | C <sub>41</sub> H <sub>84</sub>            |
| C <sub>42</sub> H <sub>86</sub>            | 0.51 ± 0.11                    | —            | 0.49 ± 0.10 | C <sub>42</sub> H <sub>86</sub>            |
|  | 0.28 ± 0.05                    | —            | 0.32 ± 0.01 |  |
|  | 0.25 ± 0.02                    | —            | 0.25 ± 0.03 |  |

\* Условное содержание среди идентифицированных соединений в данных ГХ-МС.

Сравнивая полученные данные с результатом, представленным в работе [25], нетрудно заметить, что полученные в данной работе мембраны отделяют более высокомолекулярную фракцию, в меньшей степени влияя на содержание смолистых соединений, что логично с учетом того, что использовались ультрафильтрационные мембраны, а не нанофильтрационные. Более низкая проницаемость, наблюдаемая в данной работе связана с тем, что в данной работе использовалась нефть Олимпийского месторождения Оренбург-

ской области, которая имеет более высокую вязкость. В то же время, при фильтрации чистой нефти через мембраны с размером пор 21–27 нм задержание асфальтенов составляло около 99.9% что демонстрирует высокую эффективность таких мембран для выделения асфальтенов из чистой нефти в отличие от результата, полученного в работе [28], где при фильтрации нефти со схожим содержанием асфальтенов через мембрану с размером пор 30 нм разделение не наблюдалось.

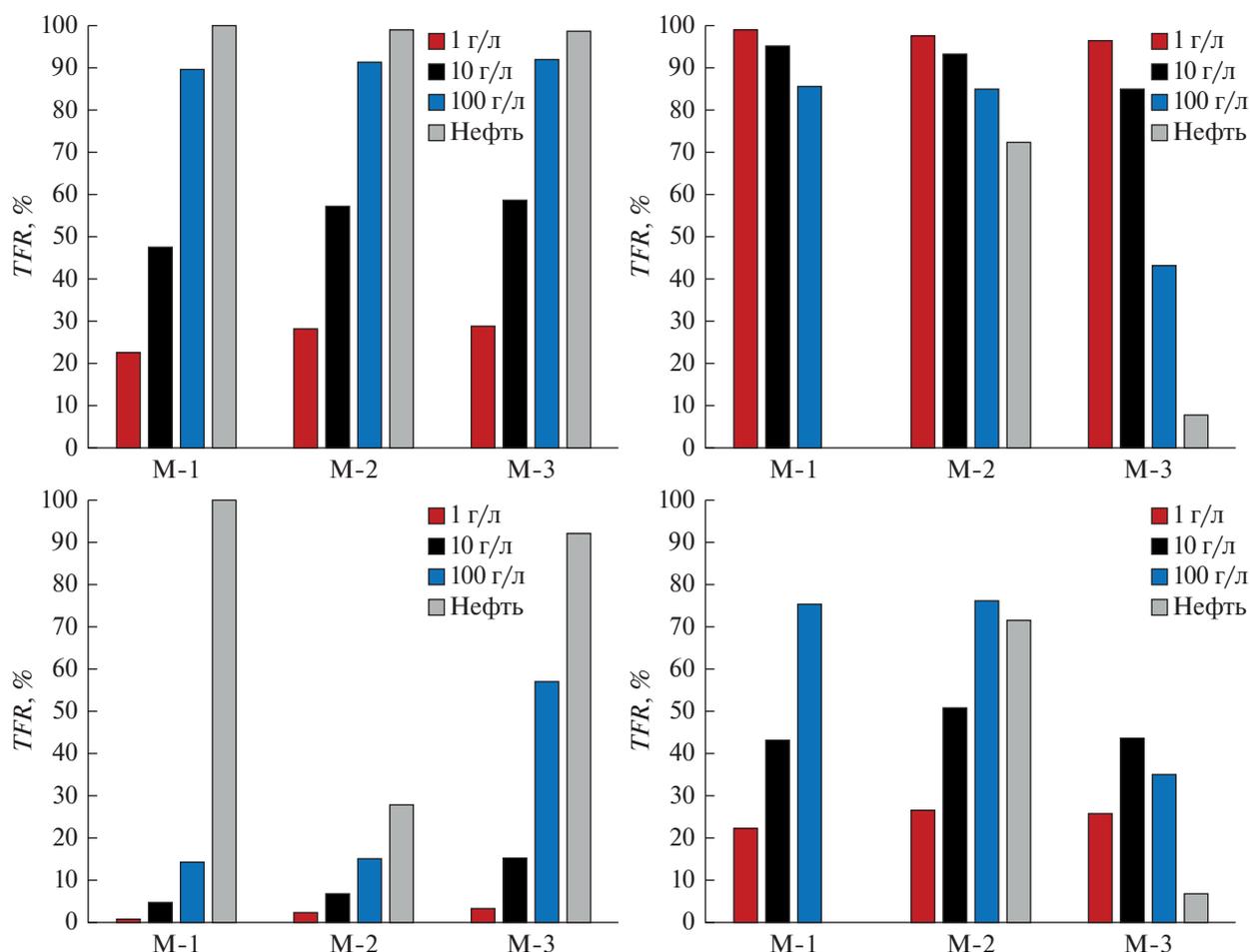


Рис. 9. Параметры засорения мембран при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле.

#### 2.4. Засорение мембран

Для всех мембран с увеличением содержания нефти поток пермеата уменьшался, что отражается в увеличении параметра  $TFR$  (рис. 9). При этом параметр  $TFR$  несколько увеличивался при переходе от мембраны М-1 к М-2 и далее к М-3, что, по всей видимости, связано с усилением эффекта концентрационной поляризации при увеличении проницаемости мембраны. В то же время, разница между мембранами оказалась существенно меньше, чем влияние состава фильтруемой жидкости. С другой стороны, необратимое засорение при фильтрации растворов нефти в толуоле (параметр  $IFR$ ) было наименьшим в случае мембран М-1 с наименьшим размером пор. В то же время, мембрана М-1 не позволяла отфильтровать чистую нефть, и наибольшую эффективность при фильтрации нефти продемонстрировала мембрана М-2, которая после фильтрации нефти при фильтрации толуола восстанавливала 72% от исходной проницаемости (параметр  $FRR$ ).

Что касается обратимой компоненты засорения ( $RFR$ ), то при содержании нефти 1 г/л данный параметр был сопоставим. Для мембран М-1 и М-2  $RFR$  сохранял аналогичную тенденцию при увеличении содержания нефти, причем для М-2 величина  $RFR$  была несколько выше, что по всей видимости отражает влияние концентрационной поляризации. В то же время, для мембраны М-3 увеличение содержания нефти выше 10 г/л приводило к снижению величины  $RFR$ . Аналогичный эффект наблюдался для мембраны М-2 при фильтрации нефти. Данный эффект сопряжен со снижением коэффициента восстановления потока  $FRR$  и увеличением необратимого засорения ( $IFR$ ). Это связано с тем, что в указанных системах усиление концентрационной поляризации приводит к формированию на поверхности и в порах мембраны асфальтеновых отложений, которые в дальнейшем не смываются при фильтрации толуола. В результате проницаемость толуола через такие мембраны существенно снижается.

Таким образом, мембрана М-1 с размером пор менее 5 нм продемонстрировала высокую эффек-

тивность и задерживающую способность при фильтрации растворов нефти в толуоле. При этом мембрана восстанавливала до 99% от исходного потока толуола, что говорит о высокой устойчивости мембраны к засорению. Данная мембрана может быть использована для отделения асфальтенов при их низкой концентрации. В то же время, при фильтрации чистой нефти мембраны с размером пор 21–27 нм (М-2 и М-3) задерживали 99.9% асфальтенов, что говорит о возможности их применения для выделения асфальтенов из нефти. Важно отметить, что согласно данным газовой хроматографии при фильтрации через мембраны при высокой эффективности удаления асфальтенов не происходило существенных изменений содержания более низкомолекулярных компонентов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе исследован процесс выделения асфальтенов из нефти и растворов нефти в толуоле с использованием ПАН мембран с размером пор 4.6–27 нм. ПАН мембраны с размером пор 4.6 нм имели проницаемость по толуолу –  $25.3 \pm 1.8$  л/(м<sup>2</sup> ч атм). При фильтрации разбавленных толуолом растворов нефти (1 г/л) задерживающая способность таких мембран по асфальтенам составила  $73 \pm 4\%$  и более 95% если содержание нефти в растворе было 10 г/л или более. Показано, что после разделения растворов нефти при фильтрации толуола мембрана восстанавливала до 99% от исходной проницаемости, что говорит о высокой устойчивости мембраны к засорению.

В то же время, показано, что для разделения нефти могут быть использованы ПАН мембраны с размером пор 21–27 нм. Такие мембраны задерживали 99.9% асфальтенов, свободно пропуская компоненты с молекулярной массой менее 324 г/моль и частично задерживая компоненты с молекулярной массой 324–590 г/моль. Таким образом, в данной работе показано, что ПАН мембраны могут быть использованы не только для отделения асфальтенов от легких углеводородов в растворах нефти в толуоле, но и для непосредственного выделения асфальтенов из нефти путем фильтрации.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 18-79-10260. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии” ИНХС РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н., Романов Г.В. // Успехи химии. 2011. Т. 80. № 10. С. 1034.
2. Rogel E., Roye M., Vien J., Miao T. // Energy & Fuels. 2015. V. 29. № 4. P. 2143.
3. Zuo P., Qu S., Shen W. // J. Energy Chemistry. 2019. V. 34. P. 186.
4. Dechaine G.P., Gray M.R. // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 5. P. 2795.
5. Farooq U., Patil A., Panjwani B., Simonsen G. // Energy & Fuels. 2021. V. 35. № 23. P. 19191.
6. Alimohammadi S., Zendehboudi S., James L.A. // Fuel. 2019. V. 252. P. 753.
7. Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainullov T.S. // Russian J. Applied Chemistry. 2019. V. 92. P. 1634.
8. Хайрудинов И.Р., Ахметов М.М., Теляшев Э.Г. // Российский химический журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 25.
9. Mullins O.C., Seifert D.J., Zuo J.Y., Zeybek M. // Energy Fuels. 2012. V. 27. P. 1752.
10. Maqbool T., Srikiratiwong P., Fogler H.S. // Energy & fuels. 2011. V. 25. № 2. P. 694.
11. Jarrell T.M., Jin C., Riedeman J.S., Owen B.C., Tan X., Scherer A., Tykwinski R.R., Gray M.R., Slater P., Kenttamaa H.I. // Fuel. 2014. V. 133. P. 106.
12. Tanaka R., Hunt J.E., Winans R.E., Thiyagarajan P., Sato S., Takanohashi T. // Energy & fuels. 2003. V. 17. № 1. P. 127.
13. Rueda-Velasquez R.I., Freund H., Qian K., Olmstead W.N., Gray M.R. // Energy & fuels. 2013. V. 27. № 4. P. 1817.
14. Han L., Zhang R., Bi J., Cheng L. // J. Analytical and Applied Pyrolysis. 2011. V. 91. № 2. P. 281.
15. Султанов Ф.М., Хайрудинов И.Р. // Мир нефтепродуктов. 2006. № 2. С. 15.
16. Karambeigi M.A., Kharrat R. // Petroleum science and technology. 2014. V. 32. P. 1213.
17. Behbahani T.J., Miranbeigi A.A., Sharifi K. // Нефтехимия. 2017. Т. 57. № 5. С. 551.
18. Marczewski A.W., Szymula M. // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2002. V. 208. P. 259.
19. Abdallah W.A., Taylor S.D. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2007. V. 258. P. 213.
20. Franco C., Patiño E., Benjumea P., Ruiz M.A., Cortés F.B. // Fuel. 2013. V. 105. P. 408.
21. Ramirez-Corredores M.M. The science and technology of unconventional oils: finding refining opportunities. Academic press, 2017. P. 41.
22. Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W., Smith K. // Fuel. 1997. V. 76. № 9. P. 821.
23. Ashtari M., Ashrafizadeh S.N., Bayat M. // J. Petroleum Science and Engineering. 2012. V. 82. P. 44.
24. Ashtari M., Bayat M., Sattarin M. // Energy Fuels. 2011. V. 25. № 1. P. 300.
25. Chisca S. Musteata V.E., Zhang W., Vasylevskiy S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. // Science. 2022. V. 376. № 6597. P. 1105.

26. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.P. // Fuel Processing Technology. 2014. V. 119. P. 185.
27. Marques J., Merdrignac I., Baudot A., Barré L., Guillaume D., Espinat D., Brunet S. // Oil & Gas Science and Technology-*Revue de l'IFP*. 2008. V. 63. № 1. P. 139.
28. Ching M.J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. // Energy & Fuels. 2010. V. 24. № 9. P. 5028.
29. Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 2. С. 155.
30. Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Plyasova A., Pochivalov K., Volkov A. // Polymers. 2022. V. 14. P. 4603.
31. Юшкин А.А., Балынин А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В. // Мембраны и мембранные технологии. 2022. Т. 12. № 4. С. 286.
32. Юшкин А.А., Балынин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю. // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 4. С. 331.

## Oil Deasphalting Using PAN Membranes with Small Pore Size

A. A. Yushkin<sup>1,\*</sup>, A. V. Balynin<sup>1</sup>, A. P. Nebesskaya<sup>1</sup>, M. N. Efimov<sup>1</sup>,  
D. G. Muratov<sup>1</sup>, and G. P. Karpacheva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS (TIPS RAS), Moscow, Russia*

*\*e-mail: Halex@ips.ac.ru*

With the development of oil fields, the proportion of the highest molecular weight component, asphaltenes, increases in the composition of the extracted raw materials. The tendency of asphaltenes to aggregate causes a number of problems, which makes the problem of oil deasphalting relevant. In this work, studies were carried out on the separation of the asphaltene fraction from oil using PAN membranes. In order to reduce the pore size of membranes obtained by the phase inversion method, an additional component, acetone, was introduced into the spinning solution. The permeability of the resulting membranes for water is  $37.6 \pm 1.7$  L/(m<sup>2</sup> h atm), and for toluene,  $25.3 \pm 1.8$  L/(m<sup>2</sup> h atm), and the pore size is  $4.6 \pm 0.5$  nm. When filtering oil solutions diluted with toluene (1 g/L), the retention capacity of membranes for asphaltenes was  $73 \pm 4\%$  and more than 95% if the oil content in the solution was more than 10 g/L. A study was made of the parameters of membrane clogging during the filtration of oil solutions in toluene. It is noted that when passing from toluene to oil solutions, the permeability of membranes decreases by 10 times. At the same time, the decrease in permeability is reversible, and when the oil solution was replaced with a pure solvent, the membrane restored up to 99% of its permeability.

**Keywords:** asphaltenes, PAN, oil, deasphalting, ultrafiltration, pore size