

ДЕАСФАЛЬТИЗАЦИЯ НЕФТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛОВЫХ МЕМБРАН, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ С ЭТИЛАЦЕТАТОМ

© 2025 г. А. П. Небесская, Ю. В. Шворобей, А. В. Балынин, А. Ю. Канатьева,
А. А. Юшкин

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

E-mail: nebesskaya@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 19 ноября 2024 г.

После доработки 12 декабря 2024 г.

Принята к публикации 30 марта 2025 г.

В работе проведены исследования по выделению асфальтеновой фракции из нефти и растворов нефти в толуоле с использованием ультрафильтрационных мембран из полиакрилонитрила (ПАН). С целью снижения размера пор мембран, получаемых по методу инверсии фаз, в формовочный раствор вводили соразтворитель — этилацетат, причем в случае мембран с N-метилпирролидоном (НМП) эффект снижения среднего размера пор проявляется сильнее, чем в случае мембран с диметилсульфоксидом (ДМСО), и составляет 9,6 и 19,2 нм соответственно. Показано, что задерживание по асфальтенам обеих мембран при фильтрации нефти и раствора 100 г/л нефти в толуоле составило выше 95%. Однако при фильтрации растворителей, нефти и растворов нефти в толуоле проницаемость мембраны из НМП была в 1,9–3,25 раза выше по сравнению с мембраной из ДМСО, обладающей большим размером пор. При этом промывка толуолом мембраны из НМП после фильтрации растворов нефти позволила восстановить до 44–97% потока чистого толуола и до 35% после фильтрации нефти без разбавления, что говорит о хорошей устойчивости мембраны к засорению.

Ключевые слова: ультрафильтрационная мембрана, деасфальтизация, полиакрилонитрил, инверсия фаз, соразтворитель, этилацетат

DOI: 10.31857/S0028242125010057, **EDN:** LKRNVH

Нефтяная промышленность является ключевым сектором в быстро развивающемся современном мире, обеспечивая энергетическую основу для промышленного роста, транспорта и технологий, а также сырье для химической и производственной отраслей [1]. Развитие данной отрасли промышленности требует постоянного совершенствования методов разделения и очистки задействованных в процессе жидкостей и продуктов переработки. Одним из направлений развития и повышения эффективности процесса является использование баромембранного разделения [2–4]. В баромембранных процессах разделение происходит при прохождении через мембраны под действием приложенного трансмембранного

давления. Такие процессы позволяют в непрерывном режиме в относительно мягких условиях разделять жидкие системы с меньшими энергозатратами по сравнению с традиционными методами деасфальтизации [5]. В связи с этим внимание многих ученых сосредоточено на исследованиях применения баромембранных процессов для разделения нефти [6–15] и нефтепродуктов [16–22].

При использовании полимерных мембран для фильтрации органических жидкостей возникают трудности с подбором полимера. По сравнению с другими мембранными материалами, такими как поли(винилиденфторид), полисульфон и поли(эфирсульфон), мембраны на основе

полиакрилонитрила (ПАН) обладают высокой устойчивостью к органическим растворителям, хорошими механическими и пленкообразующими свойствами. Также ПАН является более гидрофильным материалом по сравнению с другими распространенными материалами и, как следствие, меньше подвержен засорению органическими веществами. Это делает мембраны из ПАН перспективными для многих задач ультрафильтрационного разделения нефтяных сред [5, 13–14, 22–24].

Для получения мембран из ПАН используют апротонные растворители — диметилсульфоксид (ДМСО), N,N-диметилформамид (ДМФ), N,N-диметилацетамид (ДМА) и N-метилпирролидон (НМП) [25]. Анализ параметров растворимости Хансена, проведенный в работе [26], показал, что ДМСО и НМП являются лучшими растворителями для ПАН по сравнению с ДМФ и ДМА.

Основной метод получения мембран из ПАН — инверсия фаз, индуцированная жидким осадителем NIPS (nonsolvent-induced phase separation) [14, 26], которая позволяет сформировать асимметричную пористую структуру, сочетающую в себе высокую проницаемость с узкими порами на поверхности мембраны. Данный метод заключается в погружении пленки полимерного раствора в осадитель (обычно в воду). Взаимная диффузия растворителя и осадителя приводит к нестабильности полимерного раствора, его распаду на обогащенную и обедненную полимером фазу и в итоге — к формированию пористой структуры. Однако в случае ПАН есть ограничение, связанное с тем, что при формировании из данного материала мембран методом инверсии фаз без дополнительных модификаций не получается уменьшить величину молекулярной массы отсечения (Molecular weight cut-off, MWCO) ниже 5000–8000 г/моль [28].

Для того чтобы повысить величину задерживания асфальтенов из нефти, в рамках данной работы были проведены исследования по уменьшению размера пор путем добавления в формовочный раствор мягкого осадителя — этилацетата. В работах [26, 28–30] было показано, что для уменьшения размера пор мембран в формовочный раствор добавляют летучие растворители, такие как ацетон, 1,4-диоксан или тетрагидрофуран (ТГФ). Считается, что процесс частичного испарения летучего соразтворителя перед

этапом осаждения погружением в коагуляционную ванну необходим для формирования верхнего слоя. MWCO и средний размер пор мембран уменьшаются с увеличением времени испарения растворителя [26]. Можно предположить, что испарение летучего соразтворителя приводит к увеличению концентрации полимера и, следовательно, к уменьшению размера пор и пористости [31].

С другой стороны, в работах [27, 30] было показано, что при формировании ПАН-мембран с добавлением ацетона в формовочный раствор его присутствие в момент погружения в осадитель оказывает более существенный эффект на размер пор, чем испарение до стадии погружения в осадитель. Показано, что добавление ацетона в формовочные растворы ПАН с ДМСО или НМП приводит к снижению вязкости раствора в 2–3 раза, что позволяет снизить величину MWCO с 58 000 до 1800 г/моль [28]. Плоские ПАН-мембраны с величиной MWCO 1800 г/моль, полученные из формовочного раствора с добавлением ацетона методом NIPS, были исследованы в процессе ультрафильтрационного разделения нефти [13]. Мембраны продемонстрировали величину задерживания асфальтенов до 95%, а также высокую устойчивость к засорению.

Следует также отметить, что при получении ПАН-мембран для улучшения свойств в формовочный раствор часто добавляют либо водорастворимые полимеры или олигомеры, такие как поливинилпирролидон или полиэтиленгликоль [32–33], либо неорганические соединения, прежде всего соли [34]. С другой стороны, в научной литературе практически отсутствуют исследования по получению мембран из ПАН при добавлении в формовочный раствор низкомолекулярных органических жидкостей, являющихся мягкими осадителями по отношению к полимеру.

Одним из таких возможных соединений является этилацетат, который широко используется как растворитель, из-за низкой стоимости и малой токсичности. По отношению к ПАН этилацетат является мягким осадителем, что роднит его с ацетоном и другими используемыми добавками. В данной работе было исследовано воздействие добавления этилацетата в формовочный раствор при приготовлении ПАН-мембран методом NIPS на размер пор и эффективность выделения асфальтенов из нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения мембран использовали коммерческий сополимер поли(акрилонитрил-со-метилакрилат) с соотношением мономеров 92 : 8, приобретенный у компании ПО «Оргстекло» ВНИИСВ (Россия). Средневесовая молекулярная масса сополимера M_w составляет 107000 г/моль. Для приготовления формовочного раствора в стеклянную колбу объемом 100 мл наливали рассчитанное количество одного из растворителей, ДМСО (х.ч., «Химмед», Россия) или НМП (х.ч., «Химмед», Россия), и этилацетата в качестве соразтворителя (х.ч., ООО «Компонент», Россия), после чего перемешивали в течение 30 мин на магнитной мешалке IKA C-MAG HS 10 (Германия). Далее в раствор добавляли рассчитанное количество полимера [12]. Были приготовлены 16 формовочных растворов: 12 мас.% ПАН в НМП/этилацетат и 12 мас.% ПАН в ДМСО/этилацетат с соотношением растворителей 90/10 и от 10 до 16 мас.% ПАН в ДМСО или НМП без летучего соразтворителя. На рис. 1 представлена блок-схема приготовления мембран методом инверсии фаз индуцированной жидким осадителем (NIPS) [5, 13–14, 22]. Пленку полимерного раствора наносили слоем толщиной 200 мкм на полированное стекло, после чего погружали в осадитель. В качестве осадителя в работе использовали дистиллированную воду. Сформированную мембрану по 24 ч последовательно отмывали водой, затем этанолом и гексаном. Далее мембрану сушили в вытяжном шкафу при комнатной температуре.

Размер пор в мембранах определяли на приборе POROLIQ 1000 ML. Принцип действия прибора основан на вытеснении смачивающей жидкости несмачивающей. Методика определения размера пор мембраны методом жидкостной порометрии детально описана в работе [14]. Основные параметры, используемые в данной работе, — средний размер пор по потоку MFP (Mean Flow Pore Size) и размер наибольшей поры.

Исследование фильтрационных свойств проводили в тупиковом режиме. Активная площадь мембраны составляла 7,9 см². Объем жидкости, заливаемой в ячейку, для всех экспериментов составлял 900 мл. Трансмембранное давление в процессе фильтрации поддерживалось на уровне 3 атм. Все полученные мембраны были охарактеризованы с точки зрения проницаемости по воде, толуолу, нефти и растворам нефти в толуоле. Фильтрацию воды и толуола проводили до тех пор, пока поток не достигал стабильных по времени значений (30–60 мин). Фильтрацию нефти и растворов нефти проводили на образцах после фильтрации толуола, в то время как для фильтрации воды использовались отдельные образцы, вырезанные из той же мембраны. Для образцов, предназначенных для фильтрации нефти, предварительно измеряли проницаемость по чистому толуолу, после чего остатки толуола сливали и заливали разделяемую жидкость (нефть или раствор нефти).

После сбора необходимого объема пермеата (100 мл) остаток жидкости из ячейки слива-

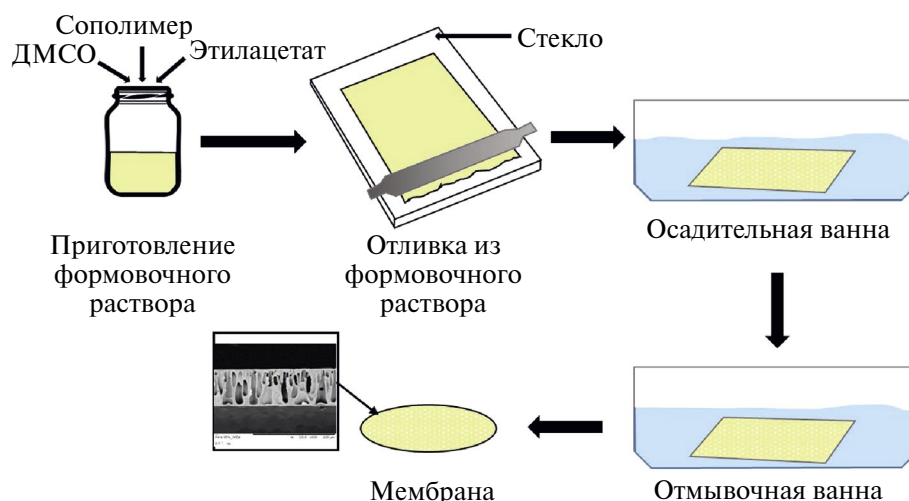


Рис. 1. Блок-схема приготовления мембран методом инверсии фаз, индуцированной жидким осадителем.

ли, а ячейку три раза промывали 50 мл толуола, после чего повторно заливали 900 мл толуола и повторно измеряли проницаемость мембраны. Процесс фильтрации растворов нефти проводили в течение 3–5 ч, процесс фильтрации нефти — в течение 8–11 ч.

Проницаемость мембраны рассчитывали по формуле

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

где m — масса пермеата, прошедшего через мембрану площадью S в течение времени Δt , а Δp — трансмембранное давление.

Задерживающую способность мембран в случае растворов нефти в толуоле определяли по методике, подробно расписанной в работе [13]. В работе использовали нефть Олимпийского месторождения Оренбургской области, которая, по данным Росгеолфонда [35], содержит 7,3% смол и 4,35% асфальтенов. Оптическую плотность (A) измеряли с помощью спектрофотометра ПЭ-5400УФ. Для расчета задерживающей способности использовали значения оптической плотности растворов до и после мембраны на длине волны 365 нм в случае исходной концентрации нефти 1 г/л, 490 нм в случае исходной концентрации нефти 10 г/л, и 900 нм для растворов с исходной концентрацией нефти 100 г/л. В случае фильтрации нефти пробы разбавляли толуолом, как описано в работе [13].

Задерживающую способность мембраны (R) определяли исходя из оптической плотности жидкости в ячейке (A_p) и пермеате (A_f) [5, 32]:

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

Для оценки состава фракций нефти в пермеате, ретентате и исходной смеси был использован метод газовой хроматографии (ГХ). Поскольку исходные растворы нефти разбавляли толуолом перед фильтрацией, дополнительная подготовка образцов для анализа не требовалась. Для хроматографического эксперимента использовали газовый хроматограф Shimadzu GC-2010 (Япония) с ПИД (пламенно-ионизационный детектор). Разделение проводили на колонке SP-Sil 5 CB (100% полидиметилсилоксан),

30 м × 0,32 мм × 0,25 мкм, в режиме температурного программирования 50°C (2 мин) — 4°C/мин — 310°C с использованием гелия высшего сорта в качестве газа-носителя, с входным давлением 200 кПа и соотношением разделения 1 : 100. Для обработки полученных хроматограмм использовали программное обеспечение GC Solution (Япония).

Наряду с фильтрационными характеристиками в работе оценивали засорение мембран. Использовали следующие связанные между собой параметры [5, 13–15, 22, 35]: коэффициент общего загрязнения (Total fouling ratio, TFR), коэффициент восстановления потока (Flux recovery ratio, FRR) и степень очистки (η_c). Данные параметры рассчитывали следующим образом [36, 37]:

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

$$\text{FRR} = \frac{J_2}{J_1} \times 100\%, \quad (4)$$

$$\eta_c = \frac{(J_2 - J_s)}{(J_1 - J_s)} \times 100\%. \quad (5)$$

Структуру и морфологию мембран определяли с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), которую проводили на установке Thermo Fisher Phenom XL G2 Desktop SEM (США). Для получения сколов мембран их предварительно пропитывали изопропанолом, а затем разламывали в среде жидкого азота. Ускоряющее напряжение при съемке микрофотографий составляло 15 кэВ.

Состав слоя осадка на поверхности мембраны после фильтрации был дополнительно исследован с помощью ИК-спектроскопии в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Для сравнения спектров их нормировали по полосе нитрильной группы 2243 см⁻¹, так как C≡N-группа не должна претерпевать изменений в процессе фильтрации [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе были получены мембраны из формовочных растворов различного состава. Содержание сополимера варьировали в диапазоне 10–16 мас.% с шагом 1 мас.% в ДМСО и НМП без добавления соразтворителя. Получение

мембран из формовочных растворов с большей концентрацией полимера затруднительно ввиду их высоких вязкостей. Как показано на рис. 2а, увеличение концентрации сополимера ПАН приводило к увеличению вязкости от $17,8 \pm 0,9$ до $199,6 \pm 8,1$ Па·с для растворов с НМП и от $18,3 \pm 1,1$ до $256,5 \pm 10,2$ Па·с для растворов с ДМСО. Согласно данным жидкостной порометрии, средний размер пор полученных мембран (MFP) из данных формовочных растворов уменьшался с увеличением концентрации сополимера (рис. 2б): для мембран ПАН в НМП — с $52,4 \pm 2,6$ по $16,9 \pm 0,8$ нм, для мембран ПАН в ДМСО — с $37,9 \pm 1,9$ по $14,8 \pm 0,6$ нм.

В работе были получены мембраны из формовочных растворов состава ПАН/НМП/этилацетат (М-01) и ПАН/ДМСО/этилацетат (М-02) с соотношением компонентов 12/79,2/8,8. Добавление этилацетата в формовочный раствор снизило его вязкость в 1,5–2 раза: с 53,1 до 35,5 Па·с в случае НМП и с 57,1 до 28,6 Па·с в случае ДМСО. Это позволило создать мембраны с меньшим размером пор, чем у мембран, полученных без соразтворителя (табл. 1): мембрана из раствора с НМП (М-01) — $9,6 \pm 0,5$ нм, мембрана

из раствора с ДМСО (М-02) — $19,2 \pm 0,6$ нм. При фильтрации толуола установлено, что проницаемость мембран по толуолу была ниже, чем проницаемость по воде (табл. 1), хотя вязкость толуола ниже. Проницаемость по воде и толуолу мембраны М-01 выше, чем у мембраны М-02, что не коррелируется со средним размером пор данных мембран, однако данный результат хорошо согласуется с результатами работ [28, 30], где такое поведение связывается с тем, что при использовании НМП в качестве растворителя формируется более открытая пористость по сравнению с ДМСО.

Анализ СЭМ-изображений бокового скола показал, что мембраны имели асимметричную структуру с большим количеством пальцевидных макропустот и плотным селективным слоем на поверхности (рис. 3а, г). Толщина плотного слоя на поверхности мембран составила $7,14 \pm 2,21$ мкм для мембраны М-01 и $13,51 \pm 3,05$ мкм в случае мембраны М-02. СЭМ-изображения поверхности показали отсутствие существенных дефектов; при этом размер пор мембран был существенно ниже разрешающей способности используемого метода (рис. 3б, д).

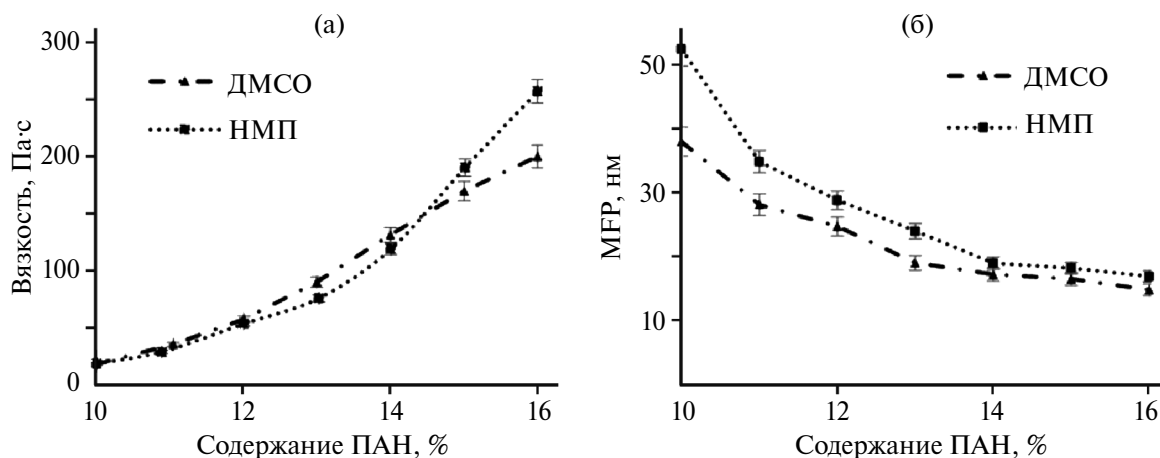


Рис. 2. Зависимость вязкости формовочных растворов (а) и среднего размера пор, полученных мембран (б) от концентрации сополимера в растворе.

Таблица 1. Характеристики мембран, полученных с добавлением этилацетата

Мембрана	Формовочный раствор	Вязкость, Па·с	Диаметр пор, нм		Проницаемость, кг/(м ² ·ч·атм)	
			MFP	d_{\max}	вода	толуол
М-01	ПАН/НМП/этилацетат	$35,5 \pm 2,1$	$9,6 \pm 0,5$	29 ± 3	$135,6 \pm 10,7$	$26,3 \pm 3,5$
М-02	ПАН/ДМСО/этилацетат	$28,6 \pm 1,3$	$19,2 \pm 0,6$	41 ± 9	$53,2 \pm 4,3$	$22,1 \pm 2,2$

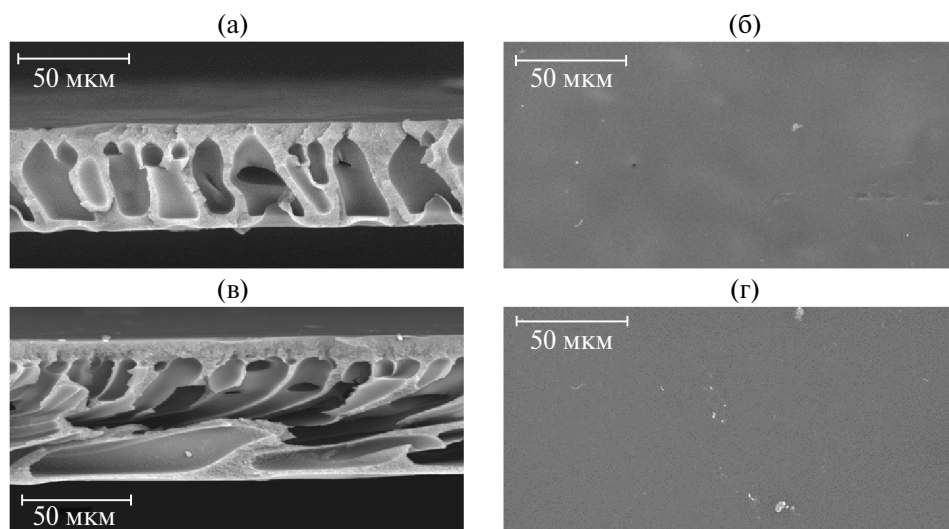


Рис. 3. СЭМ-изображения: бокового скола (а) и (в), поверхности (б) и (г) мембраны М-01 и М-02 соответственно.

Эффективность разделительных характеристик мембран оценивали путем фильтрации растворов нефти в толуоле разной концентрации (1, 10 и 100 г/л) и неразбавленной нефти (табл. 2). Увеличение содержания нефти в растворе приводило к росту задерживающей способности при меньшей проницаемости, что является следствием увеличения размера частиц асфальтенов с увеличением их концентрации. Данный результат согласуется с предыдущими работами, где также наблюдалось увеличение задерживающей способности с увеличением содержания асфальтенов [13–14].

При фильтрации нефти и растворов с содержанием нефти 10 и 100 г/л в толуоле проницаемость мембраны М-01 была в 1,9–3,25 раза выше по сравнению с мембраной М-02. Задерживающая способность по асфальтенам обеих мембран при фильтрации нефти и раствора 100 г/л нефти в толуоле выше 95%. Пермеат, полученный при фильтрации неразбавленной нефти, был существенно светлее по сравнению с исходной смесью (рис. 4). При этом пермеат, полученный при фильтрации нефти на мембране М-01, за-

метно светлее, чем пермеат на мембране М-02; это указывает на то, что мембрана М-01 предположительно способна задерживать не только асфальтены, но и смолы. На рис. 4в показан пример графика зависимости оптической плотности раствора нефти в толуоле от общего содержания смол и асфальтенов при $\lambda = 900$ нм, косвенно подтверждающий это предположение. Построение градуировочной характеристики проводили путем последовательного разведения исходного образца нефти, содержавшего 7,3 мас.% смол и 4,35 мас.% асфальтенов.

Результаты из табл. 1 и 2 демонстрируют, что НМП позволяет получать мембраны с меньшим размером пор и более высокой проницаемостью. Это согласуется с результатами, полученными в работах [28, 30] с использованием гомополимера ПАН. Такое поведение может быть объяснено более высокой связностью пор в мембране, полученной из НМП.

Для всех мембран с увеличением содержания нефти в фильтруемом растворе поток пермеата

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

Мембрана	Проницаемость, кг/(м ² ч атм)				Задерживание асфальтенов, %			
	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть	1 г/л	10 г/л	100 г/л	нефть
М-01	21,0 ± 0,2	8,8 ± 1,4	0,9 ± 0,2	0,013 ± 0,002	18 ± 1	27 ± 2	98 ± 4	99,7 ± 0,2
М-02	20,9 ± 0,4	4,7 ± 0,6	0,3 ± 0,1	0,004 ± 0,001	8 ± 1	36 ± 2	98 ± 5	99,7 ± 0,1

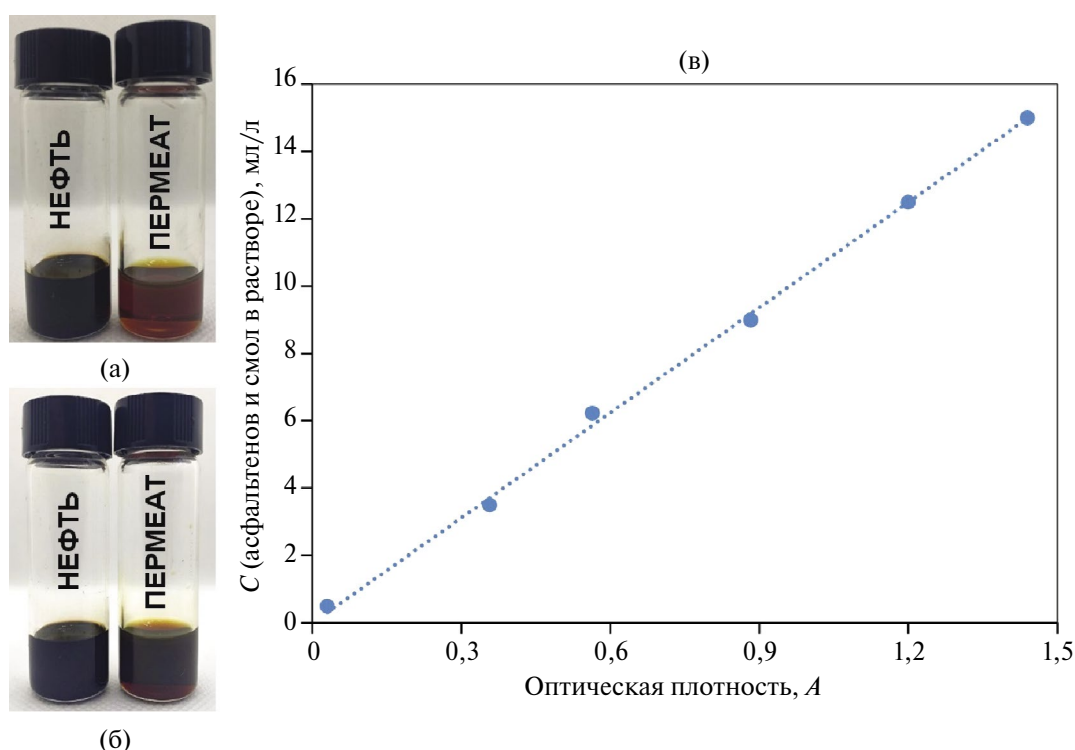


Рис. 4. Фотография исходной смеси и пермеата после фильтрации нефти через мембраны М-01 (а) и М-02 (б) и график зависимости оптической плотности раствора от содержания асфальтенов (в).

уменьшался, что отражается в увеличении параметра TFR (рис. 5а). При фильтрации нефти общее засорение обеих мембран составляло более 99,9%. Однако после промывки толуолом мембрана М-01 восстанавливала 35% от исходной проницаемости (параметр FRR), а в случае М-02 — только 13% от исходной проницаемости, что указывает на большую устойчивость к засорению мембраны

М-01 (рис. 5б). Дополнительно была определена степень очистки (η_c) исследуемых мембран в процессе фильтрации разделяемых смесей (рис. 5в). Мембрана М-01 демонстрировала более высокие значения η_c при фильтрации раствора 100 г/л нефти в толуоле и неразбавленной нефти. Это указывает на более низкую адсорбцию загрязняющих веществ нефти на поверхности мембраны М-01.

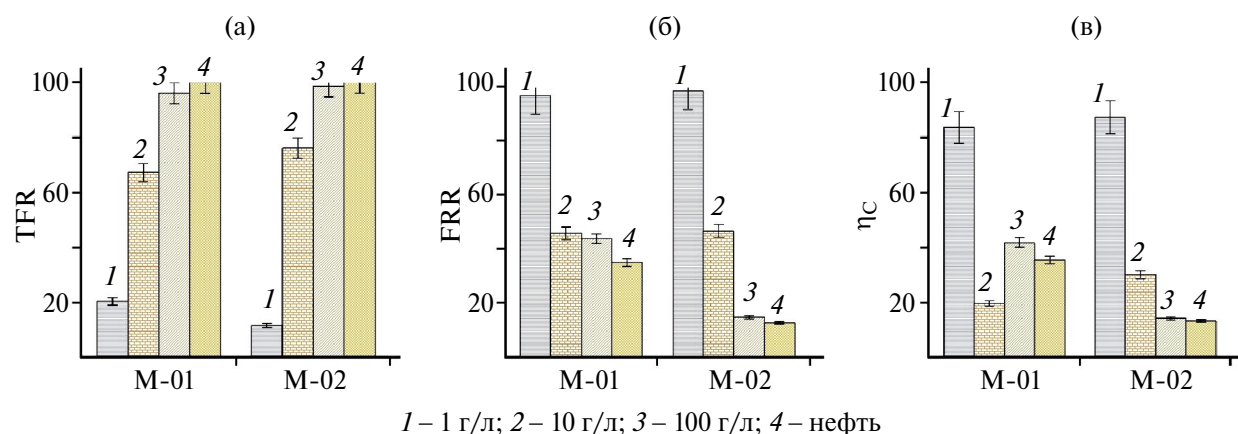


Рис. 5. Параметры засорения мембран при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле: (а) общее засорение; (б) восстановление потока; (в) степень очистки.

Образующийся на поверхности мембран слой осадка был исследован методом ИК-НПВО. Были исследованы поверхности мембраны до и после фильтрации раствора 100 г/л нефти в толуоле. На рис. 6 показан ИК-спектр мембраны М-02. На нем присутствуют все полосы, характеризующие сополимер поли(акрилонитрил-со-метилакрилат): валентные колебания $\text{C}\equiv\text{N}$ проявляются в области $2940\text{--}2850\text{ см}^{-1}$, полоса при 2243 см^{-1} характеризует группу $\text{C}\equiv\text{N}$, деформационные $\text{C}\text{--}\text{H}$ при ~ 1453 и 1371 см^{-1} , смешанные $\text{C}\text{--}\text{H}$ и маятниковые CH_2 в области $1040\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ и слабые полосы поглощения при 1236 и 773 см^{-1} , валентные колебания $\text{C}=\text{O}$ при 1738 см^{-1} , смешанные валентные $\text{C}\text{--}\text{O}$ и деформационные от $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}\text{--}\text{O}$ в области $1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ характеризуют метилакрилатную группу [21, 38]. Полоса в области $1670\text{--}1630\text{ см}^{-1}$ предположительно вызвана асимметричной растягивающей вибрацией --COO-- групп [22].

При сравнении ИК-спектров мембраны до и после фильтрации можно наблюдать изменения в интенсивности некоторых полос, связанные с засорением мембраны соединениями, со-

держающие алифатические цепи ($2937, 2854\text{ см}^{-1}$), ароматические (802 см^{-1}) и карбоксильные ($1630\text{--}1670\text{ см}^{-1}$) группы. ИК-спектр поверхности мембраны М-01 до и после фильтрации раствора 100 г/л нефти в толуоле характеризовался такими же преобразованиями.

Изменения состава образцов фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле с помощью ГХ-ПИД оценивали с использованием метода «отпечатков пальцев», который заключается в сравнении хроматограмм без идентификации индивидуальных компонентов.

На хроматограммах исследованных образцов наблюдаются пики компонентов вплоть до тетраэканта (рис. 7). Полученные данные показывают, что при использовании метода «отпечатков пальцев» (сравнение общего профиля хроматограмм без идентификации каждого компонента) в результате фильтрации не обнаруживается дискриминация состава нефти по более легколетучим растворимым в толуоле компонентам с температурами кипения как минимум

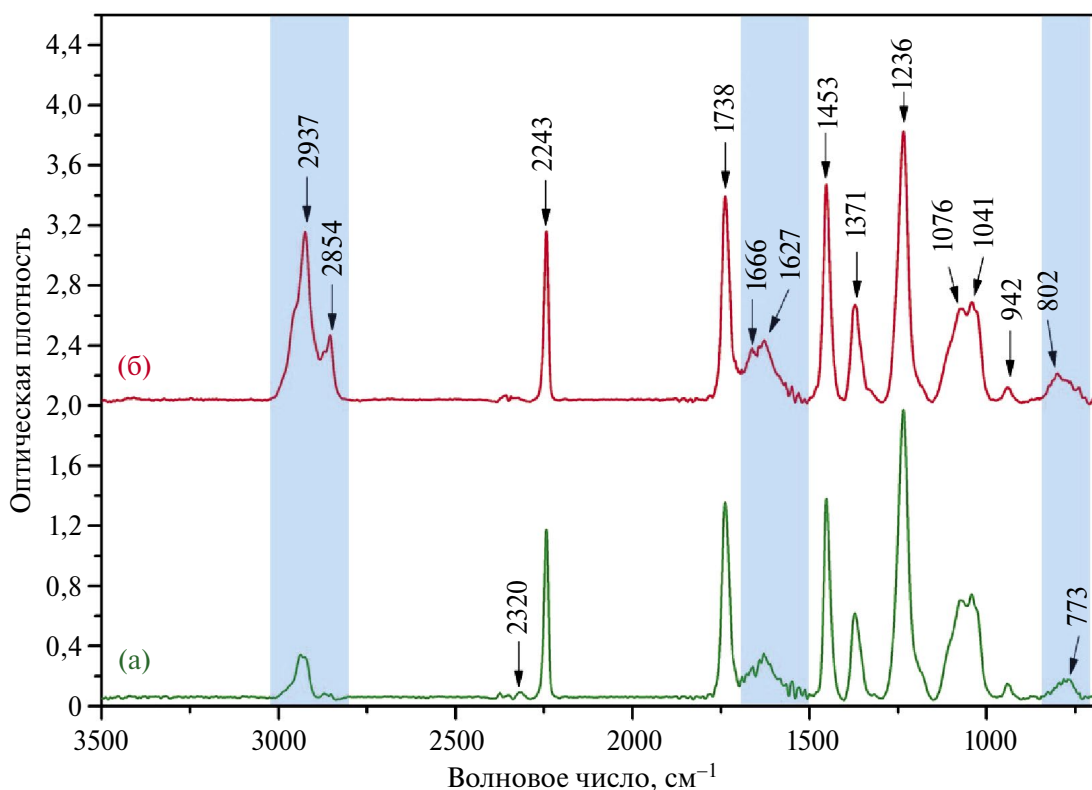


Рис. 6. ИК-спектр поверхности мембраны М-02 до и после фильтрации раствора 100 г/л нефти в толуоле: (а) поверхность мембраны до фильтрации, (б) поверхность мембраны после фильтрации.

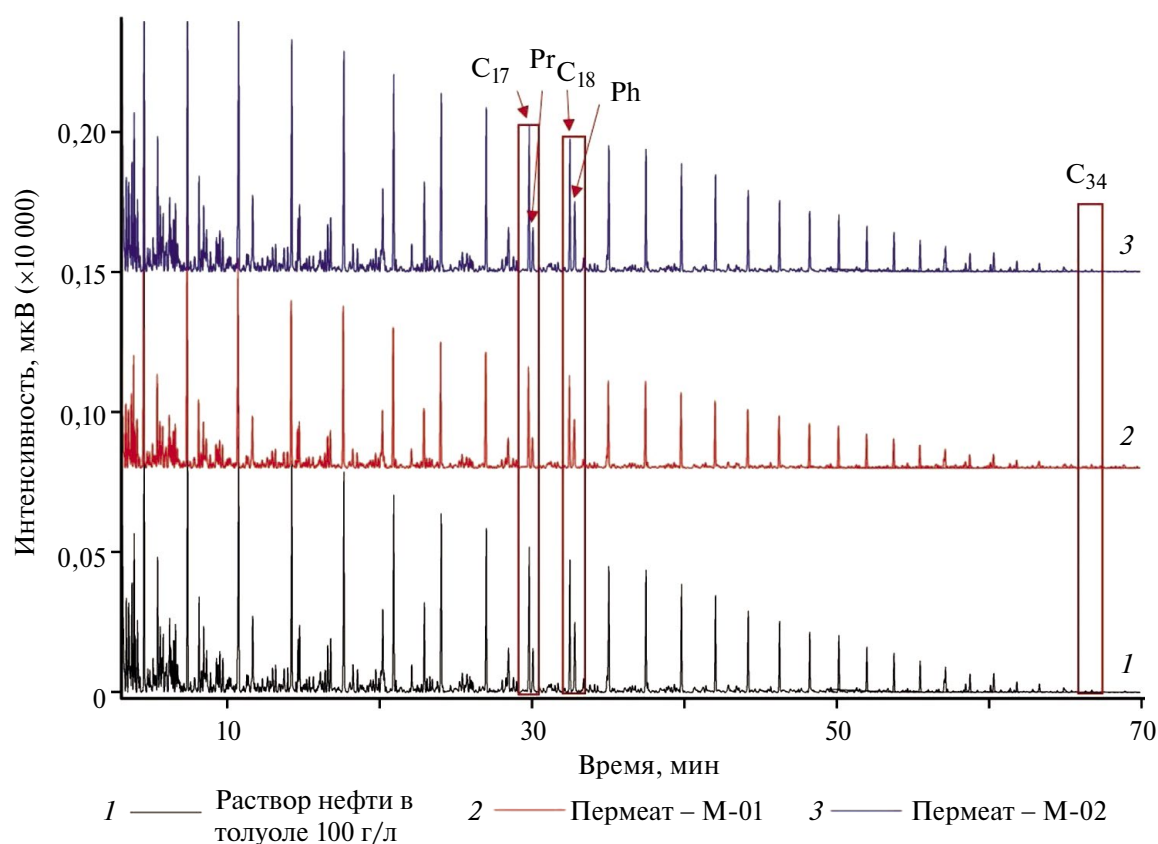


Рис. 7. Хроматограммы нефти, пермеата и ретентата, полученные методом отпечатков пальцев при фильтрации через мембраны М-01 и М-02 (1 — раствор нефти в толуоле 100 г/л; 2 — пермеат М-01; 3 — пермеат М-02).

до 478°C (тетра триаконтан), а также по относительному количеству линейных/разветвленных углеводородов. Последнее отдельно продемонстрировано на примере сравнения площадей пиков для пристана/гептадекана и фитана/октадекана, которое оставалось постоянным в пределах погрешности (табл. 3) до и после проведения мембранной очистки.

Это говорит как об отсутствии собственной сорбционной активности материала мембраны по отношению к углеводородным компонентам, так и о стабильности ее свойств с точки зрения появления нежелательных сорбционных эффектов в процессе работы, что подтверждает потенциал полученных мембран для несорбционного выделения асфальтенов и смол из нефти.

Таблица 3. Соотношение площадей пиков изопреноидов и линейных алканов в растворе 100 г/л нефти в толуоле, пермеате и ретентате

Мембрана	Соотношение площадей пиков	Раствор нефти в толуоле 100 г/л	Пермеат	Ретентат
М-01	$S(\text{Pr})/S(\text{C}_{17}\text{H}_{36})$	$0,44 \pm 0,05$	$0,48 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,04$
	$S(\text{Ph})/S(\text{C}_{18}\text{H}_{38})$	$0,74 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,02$	$0,79 \pm 0,06$
М-02	$S(\text{Pr})/S(\text{C}_{17}\text{H}_{36})$	$0,39 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,06$	$0,41 \pm 0,04$
	$S(\text{Ph})/S(\text{C}_{18}\text{H}_{38})$	$0,71 \pm 0,06$	$0,69 \pm 0,04$	$0,66 \pm 0,01$

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были исследованы ультрафильтрационные ПАН-мембраны, полученные при добавлении в формовочный раствор соразвителя — этилацетата. Показано, что добавление этилацетата в формовочный раствор снижало в 1,5–2 раза его вязкость. Это также приводило к уменьшению размера пор получаемых мембран, причем в случае НМП данный эффект проявляется сильнее, чем в случае ДМСО: средний размер пор у мембран, полученных из НМП, снижался с 28,8 до 9,6 нм, а у мембран из ДМСО — с 24,7 до 19,2 нм. При этом проницаемость мембран из НМП была в 1,9–3,25 раза выше по сравнению с мембраной с ДМСО, несмотря на больший размер пор. Это можно объяснить более высокой связностью пор мембраны, полученной из раствора с НМП. Мембраны, полученные с добавлением этилацетата, задерживали более 95% асфальтенов из нефти и раствора 100 г/л нефти в толуоле, что говорит о высокой эффективности таких мембран для выделения асфальтенов из нефти. Анализ состава исходной смеси, пермеата и ретентата, полученных при фильтрации нефти и растворов нефти в толуоле, методом ГХ позволил продемонстрировать отсутствие собственной и приобретенной в процессе мембранного разделения сорбционной активности материала по отношению к углеводородам, что было бы нежелательным побочным явлением. Кроме того, мембрана, полученная из ДМСО, была больше подвержена засорению в процессе фильтрации. В случае мембран из НМП промывка мембраны толуолом позволила восстанавливать 44–97% проницаемости после фильтрации растворов нефти и до 35% после фильтрации нефти, что говорит об устойчивости мембраны к засорению.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования выполнены при финансовой поддержке РНФ в рамках проекта 24-29-00851.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Небесская Александра Павловна, м.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0009-0006-7470-079X>

Шворобей Юлия Вадимовна, ст. лаб.

Балынин Алексей Викторович, м.н.с., ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-4764-8643>

Канатьева Анастасия Юрьевна, к.х.н., в.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1633-0197>

Юшкин Алексей Александрович, к.х.н., с.н.с.,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0118-1515>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Moghani A.M., Loni R. Review on energy governance and demand security in oil-rich countries // *Energy Strategy Reviews*. 2025. V. 57. ID 101625. <https://doi.org/10.1016/j.esr.2024.101625>
2. Kammakakam I., Lai Z. Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges // *Chemosphere*. 2023. V. 316. ID 137666. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.137669>
3. Iulianelli A., Drioli E. Membrane engineering: Latest advancements in gas separation and pre-treatment processes, petrochemical industry and refinery, and future perspectives in emerging applications // *Fuel Process. Technol.* 2020. V. 206. ID 106464. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2020.106464>
4. Munirasu S., Haija M.A., Banat F. Use of membrane technology for oil field and refinery produced water treatment. A review // *Process Safety and Environmental Protection*. 2016. V. 100. P. 183–202. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.01.010>
5. Юшкин А.А., Балынин А.В., Нехаев А.И., Волков А.В. Разделение асфальтенов типа «Архипелаг» и «Континент» на ультрафильтрационных мембранах // *Мембраны и мембранные технологии*. 2021. Т. 11. № 2. С. 155–162. <https://doi.org/10.1134/S2218117221020097>
[Yushkin A.A., Balynin A.V., Nekhaev A.I., Volkov A.V. Separation of Archipelago- and Continent-Type Asphaltenes on Ultrafiltration Membranes // *Membr. Technol.* 2021. V. 3. P. 139–145. <https://doi.org/10.1134/S2517751621020098>]
6. Ramirez-Corredores M.M. In: «The Science and Technology of Unconventional Oils: Finding Refining Opportunities». New-York : Academic press. Elsevier, 2017. P. 41–222. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-801225-3.00002-4>
7. Магомедов Р.Н., Припахайло А.В., Марютина Т.А., Шамсуллин А.И., Айнуллов Т.С. Тренды развития и роль процесса сольвентной деасфальтизации в современной практике нефтепереработки (об-

- зор) // Журн. прикл. химии. 2019. Т. 92. № S13. С. 1641–1656.
<https://doi.org/10.1134/S0044461819130024>
 [Magomedov R.N., Pripakhaylo A.V., Maryutina T.A., Shamsullin A.I., Ainulloev T.S. Role of solvent deasphalting in the modern oil refining practice and trends in the process development // Russ. J. Appl. Chem. 2019. V. 92. № 12. P. 1634–1648.
<https://doi.org/10.1134/S1070427219120036>
8. Chisca S., Musteata V.E., Zhang W., Vasylevskiy S., Falca G., Abou-Hamad E., Emwas A.-H., Altunkaya M., Nunes S.P. Polytriazole membranes with ultrathin tunable selective layer for crude oil fractionation // Science 2022. V. 376. P. 1105–1110.
<https://doi.org/10.1126/science.abm7686>
 9. Duong A., Chattopadhyaya G., Kwok W.Y., Smith K.J. An experimental study of heavy oil ultrafiltration using ceramic membranes // Fuel. 1997. V. 76. № 9. P. 821–828.
[https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(97\)00074-4](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(97)00074-4)
 10. Ashtari M., Ashrafi-zadeh S.N., Bayat M. Asphaltene removal from crude oil by means of ceramic membranes // J. Pet. Sci. Eng. 2012. V. 82–83. P. 44–49.
<https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.01.001>
 11. Ashtari M., Bayat M., Sattarin M. Investigation on asphaltene and heavy metal removal from crude oil using a thermal effect // Energy Fuels. 2010. V. 25. № 1. P. 300–306.
<https://doi.org/10.1021/ef100986m>
 12. Ching M.J.T.M., Pomerantz A.E., Andrews A.B., Dryden P., Schroeder R., Mullins O.C., Harrison C. On the nanofiltration of asphaltene solutions, crude oils, and emulsions // Energy Fuels. 2010. V. 24. № 9. P. 5028–5037.
<https://doi.org/10.1021/ef100645b>
 13. Юшкин А.А., Бальнин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П. Деасфальтизация нефти с использованием ультрафильтрационных ПАН мембран // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 6. С. 521–534.
<https://doi.org/10.31857/S2218117223060093>
 [Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Muratov D.G., Karpacheva G.P. Oil deasphalting using ultrafiltration pan membranes // Membr. Membr. Technol. 2023. V. 5. P. 454–466].
<https://doi.org/10.1134/S2517751623060094>
 14. Юшкин А.А., Бальнин А.В., Небеская А.П., Ефимов М.Н., Бахтин Д.С., Баскаков С.А., Канатьева А.Ю. Получение ультрафильтрационных мембран из композитов ПАН с гидрофильными частицами для выделения тяжелых компонентов нефти // Мембраны и мембранные технологии. 2023. Т. 13. № 4. С. 331–344.
<https://doi.org/10.31857/S2218117223040077>
 [Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Efimov M.N., Bakhtin D.S., Baskakov S.A., Kanatieva A.Y. Fabrication of ultrafiltration membranes from PAN composites with hydrophilic particles for separation of heavy oil components // Membr. Membr. Technol. 2023. V. 5. P. 290–301].
<https://doi.org/10.1134/S2517751623040078>
 15. Yushkin A.A., Balynin A.V., Nebesskaya A.P., Chernikova E.V., Muratov D.G., Efimov M.N., Karpacheva G.P. Acrylonitrile–acrylic acid copolymer ultrafiltration membranes for selective asphaltene removal from crude oil // Membranes. 2023. V. 13. № 9. ID 775. <https://doi.org/10.3390/membranes13090775>
 16. Shi T.P., Hu Y.X., Xu Z.M., Su T., Wang R.A. Characterizing petroleum vacuum residue by supercritical fluid extraction and fractionation // Ind. Eng. Chem. Res. 1997. V. 36. № 9. P. 3988–3992.
<https://doi.org/10.1021/ie970152b>
 17. Barbier J., Marques J., Caumette G., Merdrignac I., Bouyssiere B., Lobinski R., Lienemann C.P. Monitoring the behaviour and fate of nickel and vanadium complexes during vacuum residue hydrotreatment and fraction separation // Fuel Process. Technol. V. 119. P. 185–189.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.11.004>
 18. Sarrade S., Schrive L., Gourguillon D., Rios G.M. Enhanced filtration of organic viscous liquids by supercritical CO₂ addition and fluidification // Application to used oil regeneration. Sep. Purif. Technol. 2001. V. 25. № 1–3. P. 315–321.
[https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(01\)00058-2](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(01)00058-2)
 19. Rouzegari F., Sargolzaei J., Ramezani N. A composite ultrafiltration membrane for regeneration of used engine oil // Energy Sour. Part A. 2020. V. 42. P. 1–16.
<https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1818009>
 20. Song G.-J., Seo Y.-C., Pudasainee D., Kim I.-T. Characteristics of gas and residues produced from electric arc pyrolysis of waste lubricating oil. Waste Management. 2010. V. 30. № 7. P. 1230–1237.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2009.10.004>
 21. Rodriguez C., Sarrade S., Schrive L., Dresch-Bazile M., Paolucci D., Rios G.M. Membrane fouling in cross-flow ultrafiltration of mineral oil assisted by pressurised CO₂ // Desalination. 2002. V. 144. № 1–3. P. 173–178.
[https://doi.org/10.1016/S0011-9164\(02\)00308-9](https://doi.org/10.1016/S0011-9164(02)00308-9)
 22. Nebesskaya A., Kanatieva A., Borisov R., Yushkin A., Volkov V., Volkov A. Polyacrylonitrile ultrafiltration membrane for separation of used engine oil // Polymers. 2024. V. 16. № 20. ID 2910.
<https://doi.org/10.3390/polym16202910>

23. *Marbelia L., Mulier M., Vandamme D., Muylaert K., Szymczyk A., Vankelecom I.F.J.* Polyacrylonitrile membranes for microalgae filtration: Influence of porosity, surface charge and microalgae species on membrane fouling // *Algal Res.* 2016. V. 19. P. 128–137.
<https://doi.org/10.1016/j.algal.2016.08.004>
24. *Guillen G.R., Pan Y., Li M., Hoek E.M.V.* Preparation and characterization of membranes formed by nonsolvent induced phase separation: a review // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 7. P. 3798–3817.
<https://doi.org/10.1021/ie101928r>
25. *Yushkin A.A., Efimov M.N., Malakhov A.O., Karpacheva G.P., Bondarenko G., Marbelia L., Vankelecom I.F.J., and Volkov A.V.* Creation of highly stable porous polyacrylonitrile membranes using infrared heating // *Reactive and Functional Polymers.* 2021. V. 158. ID 104793.
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104793>
26. *Moghadassi A.R., Bagheripour E., Hosseini S.M.* Investigation of the effect of tetrahydrofuran and acetone as cosolvents in acrylonitrile–butadiene–styrene–based nanofiltration membranes // *J. Appl. Polym. Sci.* 2017. V. 134. Is. 26. ID 44993.
<https://doi.org/10.1002/app.44993>
27. *Юшкин А.А., Балинин А.В., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П., Волков А.В.* Формование многослойных мембран из одного полимера с использованием обработки ИК-излучением. Мембраны и мембранные технологии // 2022. Т. 12. № 4. С. 286–293.
<https://doi.org/10.31857/S2218117222040113>
28. *Yushkin A., Basko A., Balynin A., Efimov M., Lebedeva T., Ilyasova A., Pochivalov K., Volkov A.* Effect of acetone as co-solvent on fabrication of polyacrylonitrile ultrafiltration membranes by non-solvent induced phase separation // *Polymers.* 2022. V. 14. № 21. ID 4603. <https://doi.org/10.3390/polym14214603>
29. *Xu Y., Tognia M., Guo D., Shen L., Li R., Lin H.* Facile preparation of polyacrylonitrile-co-methylacrylate based integrally skinned asymmetric nanofiltration membranes for sustainable molecular separation: a one-step method // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 546. P. 251–261.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.03.067>
30. *Yushkin A., Balynin A., Efimov M., Pochivalov K., Petrova I., Volkov A.* Fabrication of polyacrylonitrile UF membranes by VIPS method with acetone as co-solvent // *Membranes.* 2022. V. 12. № 5. ID 523.
<https://doi.org/10.3390/membranes12050523>
31. *Barth C., Goncalves M.C., Pires A.T.N., Roeder J., Wolf B.A.* Asymmetric polysulfone and polyethersulfone membranes: effects of thermodynamic conditions during formation on their performance // *J. Memb. Sci.* 2000. V. 169. № 2. P. 287–299.
[https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00344-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00344-0)
32. *Jung B., Yoon J.K., Kim B., Rhee H.W.* Effect of molecular weight of polymeric additives on formation, permeation properties and hypochlorite treatment of asymmetric polyacrylonitrile membranes // *J. Membr. Sci.* 2004. V. 243. № 1–2. P. 45–57.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2004.06.011>
33. *Rekha Panda S., De S.* Effects of polymer molecular weight, concentration, and role of polyethylene glycol as additive on polyacrylonitrile homopolymer membranes // *Polym. Eng. Sci.* 2014. V. 54. № 10. P. 2375–2391.
<https://doi.org/10.1002/pen.23792>
34. *Lohokare H., Bhole Y., Taralkar S., Kharul U.* Poly (acrylonitrile) based ultrafiltration membranes: Optimization of preparation parameters. *Desalination.* 2011. V. 282. P. 46–53.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2011.04.009>
35. Российский федеральный геологический фонд: официальный сайт. URL: <http://www.rfgf.ru> (дата обращения: 09.11.2024)
36. *Saini B., Sinha M.K., Dey A.* Functionalized polymeric smart membrane for remediation of emerging environmental contaminants from industrial sources: Synthesis, characterization and potential applications // *Process Saf. Environ. Prot.* 2022. V. 161. P. 684–702.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2022.03.075>
37. *Shenghui L., Jintuan Z., Haotian J., Zhou J.* The establishment of PES/AMPS-PAN ultrafiltration membrane with the property of self-repairing both physical and chemical damage // *J. Memb. Sci.* 2023. V. 687. ID 122051.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2023.122051>
38. *Bellamy L.* The Infra-Red Spectra of Complex Molecules. Springer Science & Business Media: Berlin/Heidelberg, Germany, 2013.
<https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>