

引文: 谢福寿, 杨迪, 陈兵, 等. 天然气提氦工艺关键技术研究进展[J]. 天然气工业, 2025, 45(4): 155-169.

XIE Fushou, YANG Di, CHEN Bing, et al. Research progress on key technologies of helium extraction from natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2025, 45(4): 155-169.

天然气提氦工艺关键技术研究进展

谢福寿¹ 杨迪¹ 陈兵^{1,2} 韩泽²

1. 西安交通大学制冷与低温研究所 2. 宁夏天利丰能源利用有限公司

摘要: 中国氦气资源匮乏, 如何从天然气中高效、低成本提取氦气是缓解氦气资源紧张的主要途径。为此, 全面系统梳理归纳了从天然气中提取氦气最常用的 3 种技术, 即低温法、变压吸附法和膜分离法, 并介绍了各技术的特点。天然气提纯氦气的方式有很多, 工艺设计时需要针对不同原料气组成以及参数对不同的提氦工艺技术进行筛选、集成和具体论证, 在保证氦气回收率和纯度前提下, 亟需形成提取氦气成本最低的工艺流程。研究结果表明: ①低温法是通过沸点差异来实现与其他气体的分离, 考虑天然气组分及经济性, 通常应用在初步的提纯并得到液化天然气; ②变压吸附法是利用吸附剂对气体的选择性吸附进行分离, 通常使用在最终提纯; ③膜分离法是利用膜根据气体分子大小差异进行分离, 由于其能耗低、纯度相对较低等特点通常与其他技术耦合使用, 具体选择与实际相结合。结论认为: ①结合天然气液化联产提出的主动式+被动式新型氦气提取技术, 其粗氦回收率超过 99%, 后续集成其他技术进行纯化, 可得到纯度超过 99.99% 的高纯氦气, 该技术既采用了 BOG 提氦(即被动式提氦)技术, 又避免了由于环境影响造成的提氦不连续; ②通过归纳总结 3 种提氦工艺的适用范围和阶段, 同时提出的主动式+被动式新型天然气提氦耦合天然气液化工艺技术, 可以为我国提氦行业的高质量发展提供新思路。

关键词: 天然气提氦; 低温法; 变压吸附法; 膜分离法; BOG; 主动式+被动式

中图分类号: TE645; TQ116.4^{†1} 文献标识码: A DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2025.04.013

Research progress on key technologies of helium extraction from natural gas

XIE Fushou¹, YANG Di¹, CHEN Bing^{1,2}, HAN Ze²

(1. Institute of Refrigeration and Cryogenics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an, Shaanxi 710049, China; 2. Ningxia Tianlifeng Energy Limited Liability Company, Wuzhong, Ningxia 751501, China)

Natural Gas Industry, Vol.45, No.4, p.155-169, 4/25/2025. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: China is a helium-poor country, and the efficient and low-cost helium extraction from natural gas is one of the main ways to alleviate the shortage of helium resources. In this paper, three most commonly used technologies of helium extraction from natural gas, i.e., cryogenic method, pressure swing adsorption method, and membrane separation method, are reviewed systematically, and their characteristics are presented. There are many ways to extract helium from natural gas, and process design requires screening, integration and demonstration of different helium extraction technologies for different feed gas compositions and parameters. It is in urgent need to form the process with the lowest helium extraction cost while ensuring helium recovery efficiency and purity. The following results are obtained. First, the cryogenic method separates helium from other gases based on the differences in boiling points. In view of the natural gas components and economy, the cryogenic method is usually applied in preliminary purification and natural gas liquefaction. Second, the pressure swing adsorption method takes advantage of the selective adsorption of gases by adsorbents for separation, and it is usually used for final purification. Third, the membrane separation method makes use of the membrane for separation based on the differences in the size of gas molecules. Due to its low energy consumption and relatively low purity, it is usually coupled with other technologies, and the selection of specific technology is based on the actual conditions. In conclusion, a new active + passive helium extraction technology proposed on the basis of natural gas liquefaction and co-production not only adopts the BOG helium extraction (i.e. passive helium extraction) technology, but also avoids the discontinuous helium extraction caused by environmental impacts. The crude helium recovery rate can reach up to 99% or more, with subsequent integration of other helium purification technologies to obtain high purity helium with a purity of 99.99% or more. Moreover, by summarizing the application scope and stages of the three helium extraction processes, and by proposing a new active-positive helium extraction coupled with natural gas liquefaction technology, new ideas can be provided for the high-quality development of helium extraction industry in China.

Keywords: Helium extraction from natural gas; Cryogenic method; Pressure swing adsorption method; Membrane separation method; BOG; Active + passive

基金项目: 宁夏回族自治区重点研发计划项目“单列大型天然气液化及高纯氦提取一体化关键技术研发与应用研究”(编号: 2023BDE02016)。

作者简介: 谢福寿, 1987 年生, 副教授; 主要从事天然气液化与提氦技术研究工作。地址: (710049) 陕西省西安市碑林区太乙路街道咸宁西路 28 号。ORCID: 0000-0002-7981-9849。E-mail: xiefushou@xjtu.edu.cn

0 引言

近年来, 氦气在半导体、高端装备的气密性检查、液晶显示器和光纤等领域被广泛应用。中国是氦气使用大国, 现需求量居全球第二。2012—2023 年, 中国氦气年需求量从 $500 \times 10^4 \text{ m}^3$ 增长到约 $2\,565 \times 10^4 \text{ m}^3$, 预计到 2025 年中国氦气年需求量会达到 $2\,700 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。2017 年以来, 中国氦气年进口量常年保持在 $2\,000 \times 10^4 \text{ m}^3$ 以上, 而在 2020 年以前, 中国氦气自产量不到 $50 \times 10^4 \text{ m}^3$ 。2020—2023 年, 中国提氦技术取得突破性进展, 氦气产能明显提升, 2023 年氦气产量达到 $268 \times 10^4 \text{ m}^3$, 但是自产量仅占需求量的 10% 左右。

氦气主要从天然气中提取。中国在 20 世纪 60 年代开始引入低温法提氦技术, 并在四川威远建立了天然气液化提氦装置。2012 年, 中国石油西南油气田公司在四川省荣县东兴场镇建成了天然气提氦装置, 该装置设计天然气日处理量为 $40 \times 10^4 \text{ m}^3$, 是当时中国唯一运行的天然气提氦装置。

低温法可以实现高效的提氦和回收, 该技术是应用最早也是现今应用最多的提氦技术之一, 但由于中国天然气气田多为贫氦, 低温提氦的成本和能耗较高。为了降低提氦成本和能耗, 近些年来也采用变压吸附技术和膜分离技术从天然气中提取氦气。同时, 围绕液化天然气在储存期间会产生大量的蒸发气体 (BOG), 该 BOG 中通常含有 3% 以上的氦气, 相应地产生了 BOG 提氦技术。2017 年, 中国科学院理化技术研究所联合相关企业, 从液化天然气—闪蒸气 (LNG—BOG) 中提取氦气, 于 2020 年 7 月研制出国内首套 BOG 提氦 / 液化一体化装备, 并应用于宁夏盐池某天然气液化厂, 到如今已有多家 LNG—BOG 提氦厂投产。然而, BOG 提氦与 LNG 储罐漏热量密切相关, 每天产生的 BOG 量是恒定的, 故该方法是一种被动式提氦技术, 限制了提氦规模。

目前, 中国从天然气中提取氦气的技术有所突破, 但仍存在成本高、能耗大、纯度低、BOG 气源被动输送等不足。为了建立适用于中国贫氦气田的高效、低成本天然气提氦工艺, 本文结合不同应用工艺梳理归纳了相关提氦技术, 分析了每个工艺流程的基本原理、使用范围以及各自的优缺点。在此基础上, 将传统 BOG 被动提氦技术改为 LNG 液化过程中分离主动提氦技术, 从而提出了一套单列大型天然气液化与高纯氦提取一体化工艺流程, 使提氦量不再受 BOG 蒸发量和尾气消耗量波动因素的限制。这些研究将为中国后续天然气提氦项目实施提供一定的参考依据。

1 低温法氦气提取技术

低温法提氦是目前天然气提氦的主流技术, 其利用天然气中各组分沸点差异进行氦气提取。低温提氦法通常包含 3 种方式, 即闪蒸提氦、精馏提氦以及闪蒸与精馏相结合的提氦方法^[1]。

1.1 闪蒸提氦工艺

闪蒸提氦基本工作原理是将含有氦气的原料气先通过降温, 使高沸点气体变成饱和液体或过冷液体再进行等焓降压 (一部分发生气化), 然后进入闪蒸罐中将饱和蒸汽和饱和液进行分离。在低温工艺中, 基于闪蒸的工艺比精馏工艺设备使用更少、配置简单, 但冷量要求高, 且最终提取的氦气浓度较低^[2-4], 需要进一步纯化。

林德公司 (Linde) 与美国空气及化工产品工业公司 (APCI) 是世界上最大的两家氦气生产商, 分别开发了从天然气中回收氦气的闪蒸工艺。Linde 和 APCI 技术也是发明最早的两个闪蒸提氦工艺, 后续的闪蒸提氦技术多以这两种工艺为基础进行优化改进。由于闪蒸技术方便简单, 很多天然气提氦工艺都可以集成闪蒸技术。

1.1.1 Linde 多级闪蒸提氦工艺

含有氦气的原料气降温后依次通过四级闪蒸生成 LNG, 前三级闪蒸罐的闪蒸气降温后分别进入不同的气液分离器, 得到氦气含量较高的气相粗氦。降温所需的冷量由换热器下游气液分离器中的液相节流和低温气相提供^[5-6], 如图 1-a 所示。该工艺氦气回收率最终可达到 95% 以上。

1.1.2 APCI 闪蒸提氦工艺

含氦原料气经过降温后, 依次通过三级闪蒸生成 LNG。其中一级闪蒸罐闪蒸出的气体经过换热器进一步降温, 通入气液分离器内进行气液分离, 降温所需冷量由气液分离器液相节流提供^[7], 如图 1-b 所示。与 Linde 工艺相比, 该工艺仅提出了一级闪蒸罐的闪蒸气, 得到的氦气比 Linde 工艺获得的氦气纯度高, 但回收率低, 最终得到的氦气回收率为 90%。该工艺适用于氦气含量大于 0.1% 的天然气作为提氦气源。

1.1.3 Linde 和 APCI 闪蒸提氦改进工艺

Ansarinassab 等^[2] 基于 Linde 闪蒸提氦法提出了一种新工艺, 进料降温、逐级降压闪蒸。前两级闪蒸罐的闪蒸气降温至 $-183\text{ }^{\circ}\text{C}$, 然后进入换热器下游的两个气液分离器, 气相得到含氦气量较多的粗氦。冷量

是换热器下游的两个气液分离器液相 / 气相节流提供，如图 2-a 所示。研究发现该工艺回收率（95.8%）比 Linde 工艺（95%）更高。

Ansarinasab 等^[8]还提出了一个基于 APCI 闪蒸提氦法的新工艺，将原料气一分为二进行降温冷却，一级闪蒸罐与二级闪蒸罐气相降温至 $-175.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，然后

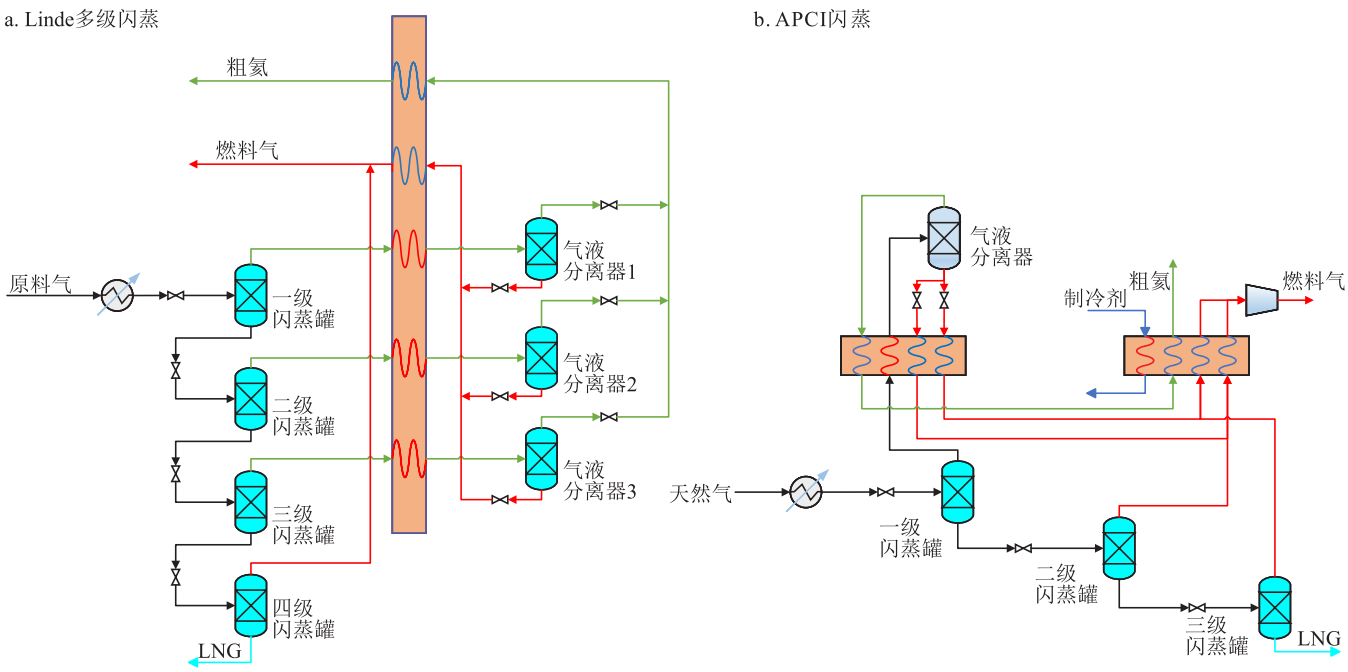


图 1 闪蒸提氦的初始工艺流程图

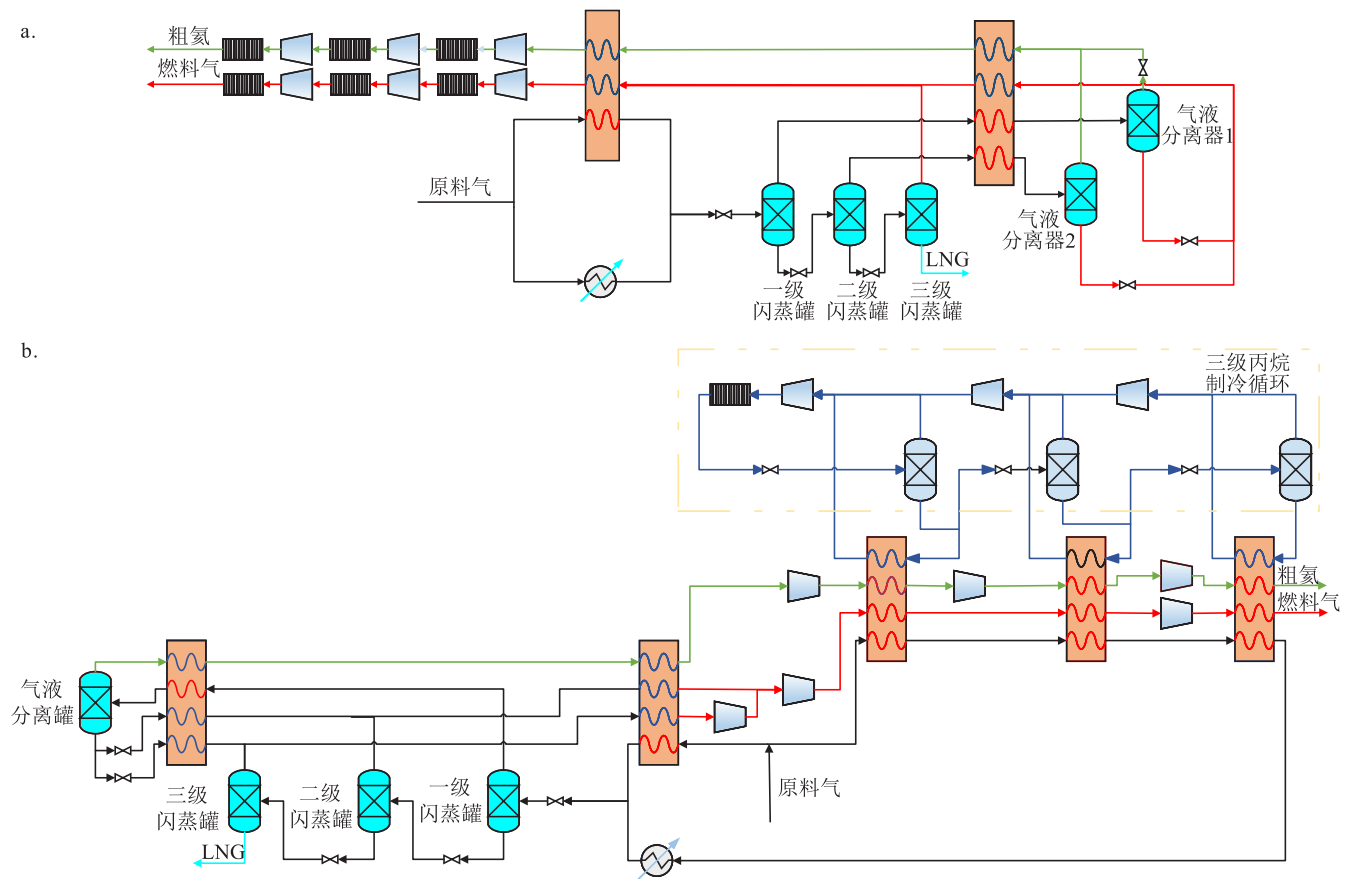
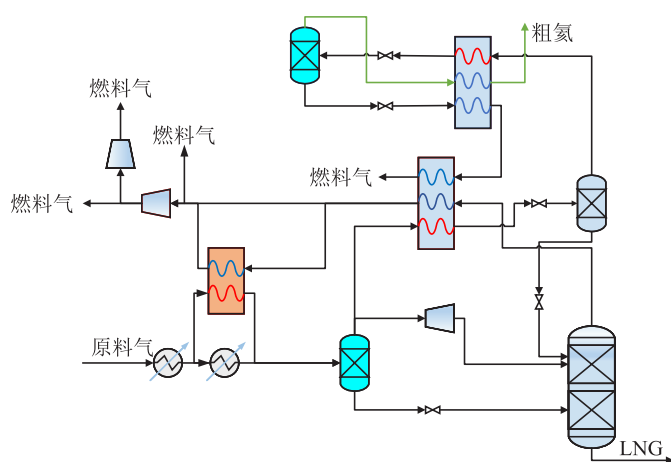


图 2 改进的闪蒸提氦工艺图

a. 埃克森美孚提氦工艺



b. 集成优化工艺

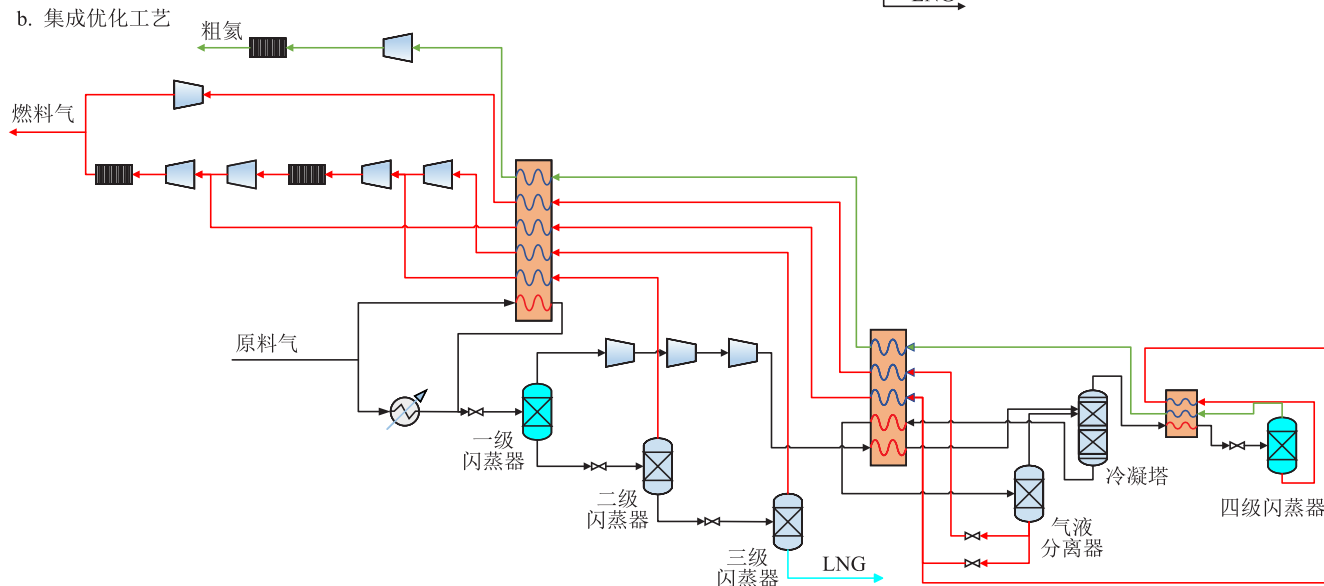


图4 埃克森美孚提氦工艺及其集成工艺优化图

氦工艺可适用于管网发达的贫氦天然气。

Zaitsev 等^[18]提出了一个吸收式循环预冷+MFC制冷的闪蒸和精馏集成工艺。该工艺在提氦过程中采用了闪蒸加精馏相结合的方式。在保证氦气回收率为95.1%的情况下可以得到比功耗为132.9 kWh/kmol He的粗氦，粗氦浓度为48.92%。

荣杨佳等^[19]提出了闪蒸提氦与轻烃联产工艺。该工艺对比单一APCI闪蒸提氦工艺和单一DHX轻烃回收工艺的组合有明显节能优势，总压缩功耗降低约22.20%，单位综合能耗降低约17.27%。

1.4 液化天然气蒸发气提氦工艺

中国氦气含量超过0.3%的天然气气田很少^[20]，直接提取氦气的成本较高。BOG的主要成分与LNG相似^[21]，且氦气含量相对较高，对BOG进行提氦处理能降低成本。

2020年中科富海依托中国科学院理化技术研究所研制出了国内首套液化天然气BOG低温提氦装

置^[22]，如图5所示。该LNG储罐中BOG的氦气含量达到1%，该工艺既回收了天然气，又可提取纯度在99.999 9%以上的氦气，并生产出液氦产品。该工艺基本流程如下：①BOG气体通过低温回收大部分甲烷，剩余气体主要为沸点更低的氢气、氖气和氮气的混合物；②将混合气体冷却到更低的温度（氮沸点以下），利用冷凝分离除去大部分氮气，获得浓度大于75%的粗氦；③通过催化除氢得到浓度大于95%的粗氦进入氦液化器中的内纯化系统，利用低温吸附除去杂质气体（氢、氖等），获得高纯氦气；④液化得到液氦。该提氦工艺可适用于 $50 \times 10^4 \text{ m}^3$ 及以上的LNG液化工厂进行BOG提氦。

2020年以来，氦气需求量增加，以BOG为基础的天然气提氦厂逐渐增多，我国部分BOG提氦厂信息如表1所示。

低温法提氦的氦气纯度很高，但这需要很低的温度才能达到，能耗很大，所以很少有企业以纯粹的低

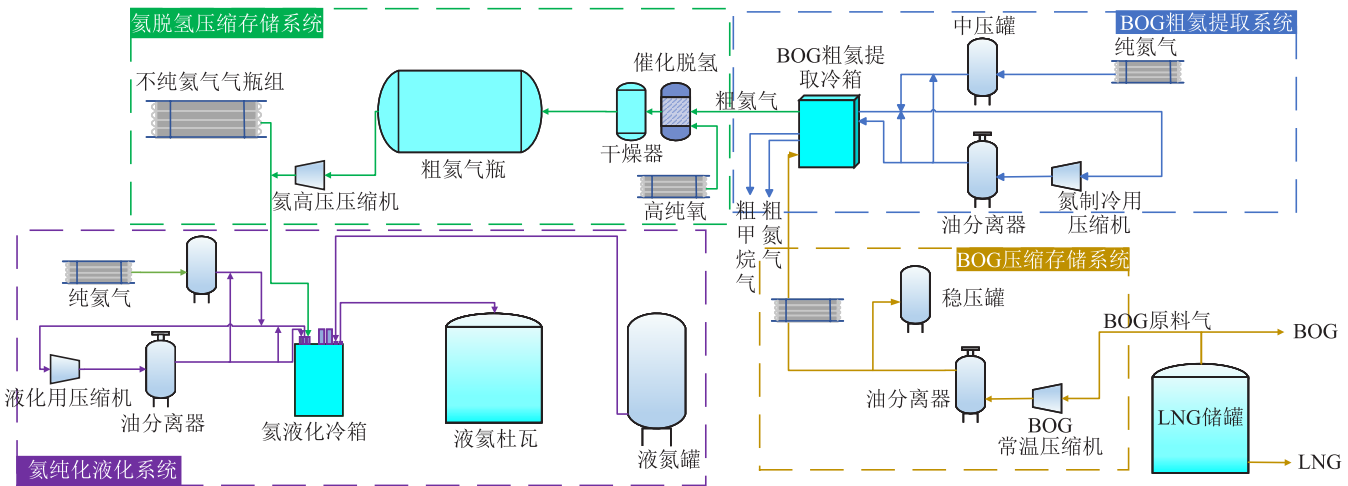


图 5 中科富海研制的液化天然气闪蒸汽低温提氮工艺图

表 1 中国部分 BOG 提氮厂信息表

投产时间	公司及地点	生产能力	特点
2020-08	内蒙古兴圣天然气公司, 内蒙古鄂尔多斯市杭锦旗 ^[23]	氢气纯度达 99.999%, 年产能达 $100 \times 10^4 \text{ m}^3$	全国首套自主研发的百万方级 BOG 提氮设备, 采用低温分离等工艺
2020-10	宁夏深燃众源公司, 宁夏盐池 ^[24]	最大液氮产能 42.9 L/h, 氢气回收率达 98%	国内首套 LNG-BOG 低温提氮项目, 中科富海第二套 BOG 提氮装置, 采用低温分离 + 催化脱氢 + 低温吸附
2021-01	宁夏天利丰能源利用有限公司, 宁夏盐池 ^[25]	年产 $50 \times 10^4 \text{ m}^3$ 高纯度氢气	常温提氮, 采用膜分离 + 变压吸附
2021-05	内蒙古森泰天然气有限公司, 内蒙古鄂尔多斯鄂托克前旗 ^[26]	氢气纯度 99.999%, 年产量 $20 \times 10^4 \text{ m}^3$	采用催化脱氢 + 低温吸附
2021-06	庆阳瑞华能源有限公司, 甘肃庆阳 ^[27]	氢气纯度可达到 99.999%	常温膜法氮气提取技术
2021-11	水发燃气, 内蒙古鄂尔多斯鄂托克旗 ^[28]	氢气回收率 96% 以上, 纯度超过 99.999%, 年产量预计 $16.5 \times 10^4 \text{ m}^3$	采用膜分离 + 催化脱氢 + 低温吸附
2021-12	万瑞天然气, 内蒙古鄂尔多斯杭锦旗 ^[29]	年产氢气量 $40 \times 10^4 \text{ m}^3$	高纯气氮与液氮联产, 中科富海第二套 BOG 提氮装置, 采用低温分离 + 催化脱氢 + 低温吸附
2022-11	中国石化重庆石油分公司, 重庆涪陵 ^[30]	年产 99.999% 的氢气超过 $11.2 \times 10^4 \text{ m}^3$	开发基于 LNG-BOG 的新型氮气分离膜材料及中空纤维膜组件, 采用变压吸附、低温精馏技术耦合催化脱氢 + 膜分离

温来得到纯氮气, 工程上也多以低温法提氮作为第一步得到粗氮, 后续利用其他技术对氮气进行提纯, 达到减少能耗的效果。如今采用的 LNG—BOG 提氮, 也是基于低温法的氮气提纯。

2 变压吸附氮气提取技术

2.1 变压吸附系统

变压吸附 (PSA) 是利用吸附剂对某一组分进行高压吸附, 饱和后降压、解吸使吸附剂再生, 然后升压吸附的循环过程。Skarstrom 早在 1960 年就提

出了第一个 PSA 技术的专利申请, 用于纯化氧^[31-32]。由于 PSA 的经济性, 美国在 20 世纪 70 年代就选择了 PSA 技术代替低温法进行粗氮提纯^[33], 随后对于 PSA 纯化氮气系统的研究也逐渐增多。

Das 等^[34]开发了 3 床 7 步变压吸附氮气纯化系统, 测试了氧气和氮气两种杂质, 并使用 LiLSX 吸附剂, 将氮气纯度提升至 99.95% 以上, 回收率超过 89%。

Jahromi 等^[35]对脱氮装置后氮气含量为 1%、氮气含量为 99% 的组分进行纯化。对 3 个循环 (压力平衡次数不同) 进行对比, 随着压力平衡步骤的增加, 可有效提高纯度和回收率, 但成本投入会增加。最终

得到一个最佳循环（具有一个压力平衡步骤的3床5步变压吸附循环），既可以有效提高纯度和回收率，又可以减少投资成本，系统可得到纯度为94.3%，回收率为62.1%的氦气。

Wu等^[36]提出了一个改进深冷工艺结合2床6步变压吸附工艺来提纯氦气。吸附部分的工艺原料气采用氦气和氮气，含量分别为75.4%和24.6%，以13X沸石为吸附剂，吸附压力为1 000 kPa，解吸压力为10 kPa，最终可得到纯度在99.999%以上的氦气。

Weh等^[37]研究了双回流变压吸附循环工艺（DR PSA级联），使用无黏结剂沸石13X作为变压吸附的吸附剂，通过对进料塔和加压组分的组合分离性能进行对比，得出向高压塔进料、重组分加压时分离性能最佳。为保证产品纯度，拓展为两阶段DR PSA级联，如图6所示。两个塔处于不同的恒定压力下，通过压缩机或阀门以升高或降低压力^[38]。在进料流速为1 000 mL/min、吸附压力和解吸压力分别为500 kPa和140 kPa、步长为30 s且在保证95%的回收率下，能够将1%的氦气进料纯化至99.999%的氦气。这种DR PSA级联可应用于小型的氦气回收和净化，并且较小的回流流量或进料步长缩短使分离性能更好。

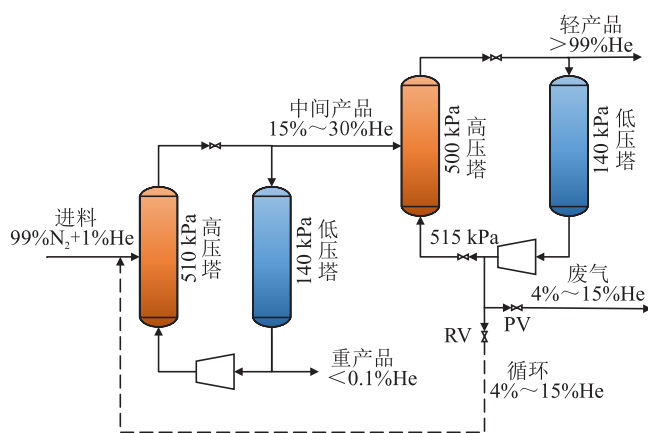


图6 DR PSA 级联图

Jahromi等^[39]设计了相对真空下床再生的变压吸附系统，使用13X沸石作为吸附剂，在吸附和解吸压力分别为575 kPa和5 kPa、空间速度为2.25 m³/(m³·h)下，对进料组成为1.5%氦气、82.5%的甲烷和16.5%氮气进行纯化，得到纯度为99.9%、回收率为70%的氦气。该工艺可直接从贫氦的天然气气源中提纯氦气。

Guo等^[40]提出了一种三重回流变压吸附（TR—PSA）工艺，如图7所示。该工艺通过双回流变压吸附工艺的吸附柱引入中间产物流股和中间回流流股来

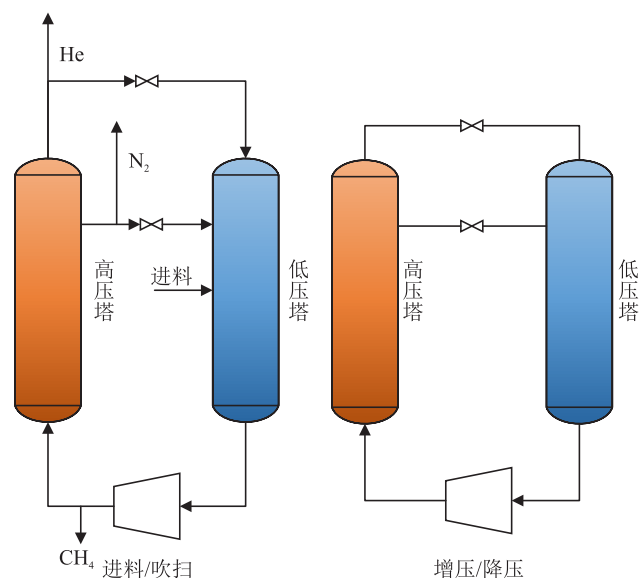


图7 三重回流 TR—PSA 工艺示意图

实现，避免了单级DR—PSA对三元混合物的分离性能不足。进料组成为70%氮气、20%甲烷和10%氦气，吸附剂使用Norit RB3，吸附和解吸压力分别为500 kPa和100 kPa，可以获得纯度为60.0%、回收率为90.4%的重产物甲烷和纯度为45.3%、回收率为91.3%的轻产物氦气，以及纯度为95.8%、回收率为68.9%的中间产物氮气。TR—PSA分离性能与两级DR—PSA相当，但投资和能耗均显著降低。

李均方等^[41]改进变压吸附纯化氦气为中压低温冷凝和常温中压变压吸附工艺，如图8所示。工艺通过使用氧催化脱氢法将氢气含量脱除至 1×10^{-6} 以下，通过吸附法将水含量脱除至 1×10^{-6} 以下，然后通过低温冷凝将过量氧气等杂质脱除，并且氦气含量较高的解吸气循环返回氧催化脱氢单元以提高回收率，该工艺可将浓度在50%~70%的粗氦提纯至99.995%以上。

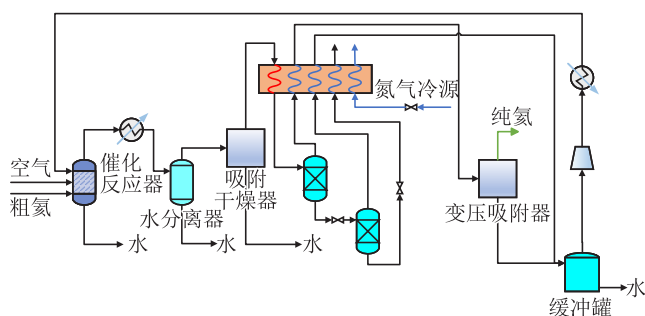


图8 改进的变压吸附纯化氦工艺图

Liemberger等^[42]利用从天然气中提取氢气的工艺来类比提取氦气，工艺使用了两个膜分离和一个变压吸附，如图9所示。原料气进入膜1系统分离后压

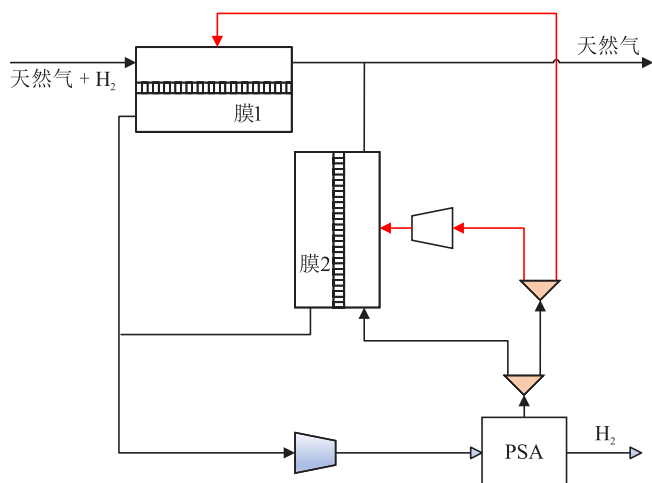


图9 膜分离和变压吸附集成工艺图

缩进行变压吸附得到纯气体。变压吸附解吸气一部分进入膜2，一部分用于膜1和膜2的吹扫以提高工艺效率和氢气回收率，该工艺可以使氢气产品浓度达到99.9%以上。对于天然气提取氢气来说，氢气与氢气动力学直径分别为0.260 nm和0.289 nm，而膜分离是基于气体分子选择透过性来进行分离，变压吸附能力由吸附剂在一定状态下对气体的吸附能力大小决定。通过改变吸附剂等条件可以达到该工艺的氢气产品浓度。

2.2 吸附剂

吸附剂是利用其表面的孔隙结构和化学性质选择性吸附气体分子来进行气体分离、纯化。在氢气回收纯化中，吸附剂的选择非常重要。

不同吸附剂对氢气的吸附能力不同，需要根据具体的应用需求和气体混合物的成分选择合适的吸附剂。

常用的吸附剂包括分子筛、活性炭、沸石等^[43]，不同种类吸附剂的吸附能力和选择性也各有不同，如表2所示。

表2 常用吸附剂结构性能特点表

吸附剂	结构	特点
碳分子筛 (CMS)	高度孔隙结构	可以选择性吸收小分子气体，分子筛的吸附能力和选择性较高，可以实现高效的氢气回收和纯化
活性炭	大孔隙结构	高表面积、孔径。成本较低、可用性较高
沸石 (13X、5A、LiLSX)	多孔结构	高表面积、孔径，能够指定孔径，可形成许多微小的孔道

需要注意的是，吸附剂的选择不仅要考虑吸附能力和选择性，还要考虑吸附剂的稳定性、再生性、成

本等因素。变压吸附技术中吸附剂的吸附能力对于实现氢气的高纯度以及高产量是非常重要的。

直接使用变压吸附进行提氢会因为处理量过大导致投资成本过高，并且由于能达到的纯度很高（几乎与低温法接近），该技术通常用于氢气纯化过程的最后一步。

3 膜分离法氢气提取技术

膜分离是基于选择透过性来对不同粒径的分子混合物进行分离，而氢、氮和甲烷的动力学直径分别为0.26 nm、0.364 nm和0.38 nm，可以使用膜分离法来进行分离。膜分离法相对于PSA和低温法来说，能耗更低^[44]。膜技术被认为是传统氢气回收提纯技术的一种有前途的替代技术^[45]，具有连续、简单和碳足迹低的特点^[46]。

膜分离性能是由对气体的渗透性和选择性来评估^[47-48]。与PSA及低温法对比，膜分离技术在纯度及回收率上略低，但工艺灵活性高，且在碳足迹和能耗方面很小，对周围环境的影响也比PSA及低温法小^[3,45]，是很有前景的天然气提氢技术手段。对于天然气提氢，开发高性能膜（高渗透性、高选择性、稳定性）和膜分离工艺的设计至关重要。

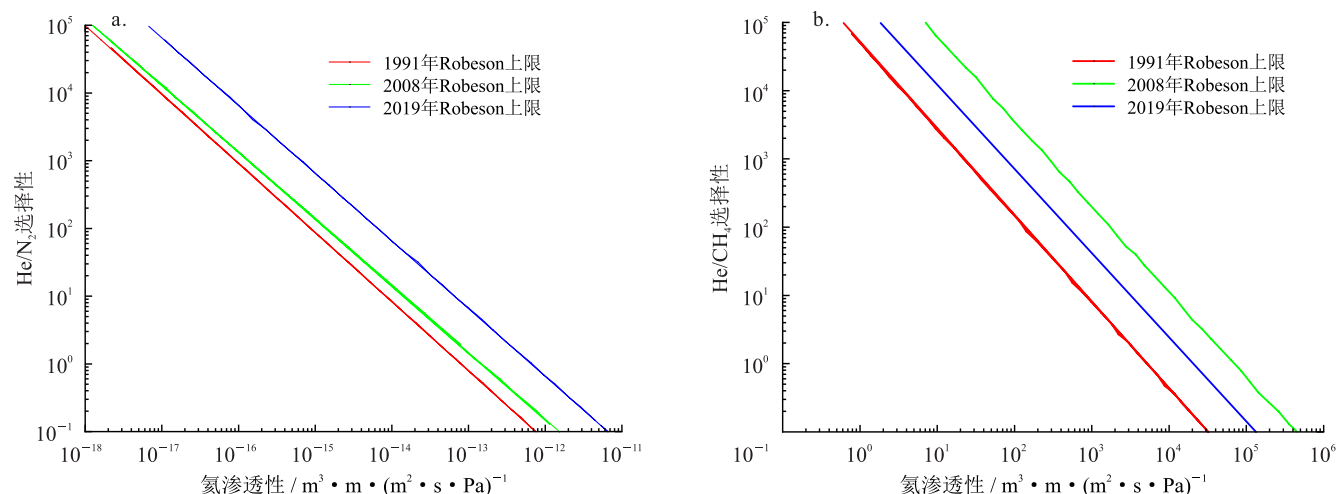
3.1 膜材料

虽然有很多对氢气高选择性的材料，但由于渗透率和选择性之间的权衡关系，高选择性膜通常表现为低渗透率，反之一样^[45,49]。在工艺成本上膜的渗透性比选择性更重要^[50]。

20世纪60年代开始采用膜分离法进行回收氢气研究，醋酸纤维素是第一种试验材料^[51]。目前开发出来的气体分离膜包括聚合物膜、无机膜、碳分子筛膜和混合基质膜等^[47]。

聚合物膜具有自由度高、成本低和易于大面积制备等优点^[52]。聚合物膜材料的分离性能（渗透系数和选择性）受气体分离平衡上限的影响为聚合物膜的Robeson上限（1991年由Robeson提出）（图10）。Robeson上限代表了气体渗透性和选择性之间的权衡关系。

聚合物膜材料中，基于溶液扩散机制的聚合物膜使用很多，但分离性能低^[56]。而全氟化聚合物在氢气和甲烷上对氢气的分离性能很好，通常具有超高的氢渗透性和中等选择性^[44]，但生产成本昂贵且复杂。目前只有少数玻璃态全氟聚合物上市，包括以二氧羰基为原料的Teflon AF和Hyflon AD以及以二氢呋喃为原

图10 聚合物膜的 He/N₂ 和 He/CH₄ 分离性能图

(资料来源：据本文参考文献 [53-55])

料的 Cytos^[57]。

天然气中的部分气体会对聚合物膜产生塑化、老化及降解等效应。在低温下聚合物膜有脆性和刚性^[58]，并且分离性能降低^[59]。

碳分子筛 (CMS) 膜在 20 世纪 70 年代就应用于氦气分离，是聚合物膜的衍生，一般基于分子筛机制分离气体。在成本、可加工性和可扩展性方面具有优势，但处理氧化原料的能力有限、化学稳定性不足^[60]。CMS 膜的性能主要取决于碳化温度、前驱体类型和碳化气氛。

无机膜与聚合物膜相比具有许多优点，如无膨胀、压实和稳定性，但制备复杂、成本高。对于大多数多孔无机膜，气体分离是通过分子筛来实现的。其中二氧化硅是在氦气分离中使用最多的无机材料，最早使用在 20 世纪 80 年代初，二氧化硅膜在高温高压条件下分离性能很好，热稳定性以及机械强度高。纯二氧化硅的特点是毛细管壁紧密，只允许氦气通过，而对其他成分不渗透^[61]，但制备复杂昂贵^[62]，且制取的二氧化硅膜性能波动大。近年来基于新型纳米材料的无机膜也被广泛研究，可通过选择有机连接物调节膜的孔径。

沸石膜分子筛具有孔隙均匀、分子尺寸大、孔隙率高、热化学稳定性好等独特优势。与二氧化硅膜相比，沸石膜容易制备，可通过阳离子交换改变化学组成从而改变孔径，但沸石膜对氮气和甲烷的氦选择性较低。

混合基质膜是由有机聚合物基质和无机相组成的杂化膜。大多数混合基质膜具有较高的气体渗透率，但选择性较低，且还会出现非选择性区域。

3.2 膜结构设计

改变膜的结构可以对膜的性质进行优化。用于气体分离的膜结构均是基于平板膜和管式膜。平板膜分为板框式和螺旋卷式，管式膜分为管式、毛细管式和中空纤维式^[63-64]。

1960 年, Loeb 和 Sourirajan 发明了非对称复合膜，在多孔支架上通过相转化形成薄选择性层，该结构在保证膜选择性的情况下能够降低传质阻力^[63]。这种结构利用多孔载体上高性能聚合物的超薄层减少高性能聚合物数量，已应用于平板式和中空纤维式^[10,65-66]。

中空纤维膜是一种具有自支撑结构的非对称膜，特点是单位面积下拥有更大的有效膜面积。

Chen 等^[67]和肖武等^[68]提出了一种双膜结构，如图 11 所示。将两个单独的膜分离系统合到一个结构，即一个进料流股同时作用在两个膜材料上进行渗透，得到两个渗透流和一个渗余流。相比两个膜分离系统，级联减少了中间压缩，降低了能耗和成本。多层膜是由两种及以上的材料交替形成的多层结构薄膜。

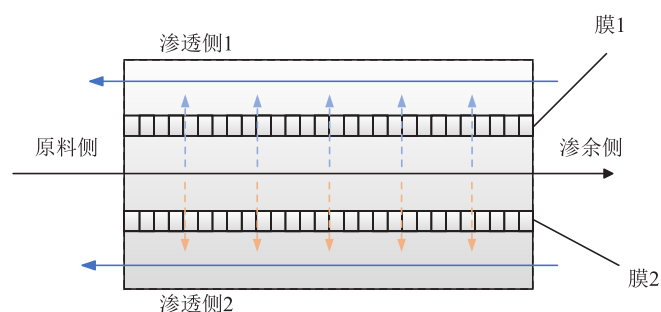


图11 双膜结构图

3.3 膜分离工艺

在装置运行中, 渗余气会残余一部分产品组分, 通过使用多级工艺、循环和混合工艺可保证氢气的高纯度及高回收率^[63]。对于使用多种膜的工艺, 可以在第一阶段中使用高渗透性、中等选择性膜, 在最后阶段使用高选择性膜^[48], 这种配置可以显著提高氢气纯度和回收率。

Pathare 等^[69]早在 2010 年就提出了一个膜级联式工艺, 如图 12 所示, 该工艺为多级膜的布置提供了基础。

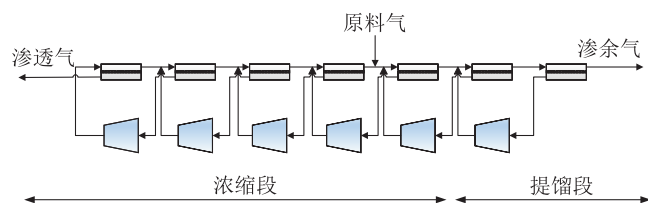


图 12 膜级联布置工艺图

Quader 等^[49]使用带有渗余物回收的三级级联式膜分离工艺, 如图 13 所示。每个阶段使用不同渗透性和选择性的商业膜材料, 该工艺有两个产物流, 一是膜 1 的渗余流, 二是膜 4 的富氢渗透物流。工艺中所有膜的进料压力保持不变, 中间渗透流在进入下一阶段前被重新压缩并冷却 (35 °C)。膜采用逆流中空纤维膜结构, 膜单元的渗余流压降为 1 kPa, 每个膜级出口的渗透压力为 100 kPa。使用 CCAD60X-PI 膜能够得到纯度为 90% 的氢气 (回收率为 95%), 使用 CC-AD60X-PS 膜能够得到纯度为 99% 的氢气 (回收率为 82%)。

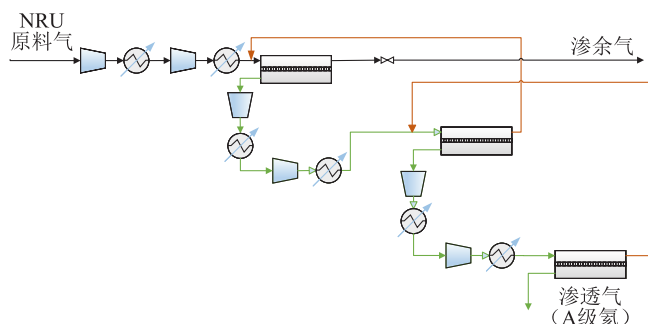


图 13 带有渗余物回收的三级级联式膜分离工艺图

(注: NRU 原料气表示经过脱氮装置的原料气)

Alders 等^[59]研究了精馏—膜混合工艺提纯氢气。当原料气中氢气浓度较低时, 实现氢气分离需要很大的膜面积, 该工艺与低温精馏相比耗能低, 但成本高且提纯氢气的能力较弱。通过分析两种方法发现, 使用单柱精馏脱氮装置和两级聚吡咯基膜单元可以将氢

气含量 1% 的进料纯化至 94%。

实际上, 膜分离技术大多与 PSA 串联组合, Scholes 等^[70]提出了一个膜+PSA 的工艺。该工艺中 PSA 吸附床的再生使用上一级膜分离的渗余气, 这样可以减少能耗。

由于膜两侧的压差是膜分离技术的驱动力, 对于多级膜级联工艺, 能耗更大。Hamed 等^[71]提出使用吹扫气体增强二氧化硅膜选择性与渗透性来代替多级膜的布置, 以减去昂贵的级间压缩, 降低能耗。Hamed 等^[9]还提出集成脱氮单元和膜分离提氢工艺。脱氮塔的塔顶物流复温后进入膜单元, 粗氢或升级氢从二级膜中抽取, 来自一级膜的渗余气在膨胀后释放到大气中或储存使用, 膜系统选择级联, 其中二级膜的渗余气循环到一级膜进料, 以提高氢气回收率。

Quader 等^[58]提出了 4 种不同的混合膜精馏工艺, 将脱氮装置和提氢装置集成, 同时生产管道级甲烷和 A 级氢。通过对比发现, 两柱—膜级顶抽混合工艺较优。通过脱氮塔和提氢塔集成, 在提氢塔得到浓度为 90% 的氢气, 最终与无进料压缩的单级膜单元集成得到 A 级氢, 与其他设计相比, 提氢塔的操作压力提供了驱动力, 减少了膜分离装置上游的设备使用, 降低了能耗。

Heidari 等^[72]对低温—膜耦合系统进行了建模。该系统对设计参数进行了合理的假设, 并进行了多目标优化, 在膜材料方面选用 10%CuBTC/PVDF 混合基质膜。工艺是利用多级闪蒸的方法从天然气中得到浓度约为 60% 的粗氢, 然后利用二级膜级联获得纯度 99% 的氢气, 在研究中还发现进膜两侧压差越大, 所需膜面积越小。

Li 等^[73]在三级聚酰亚胺 (PI) 膜基础上建立了 PI 膜和聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 膜的双膜分离系统, 如图 14 所示。工艺可得到氢气与甲烷产品, 并减

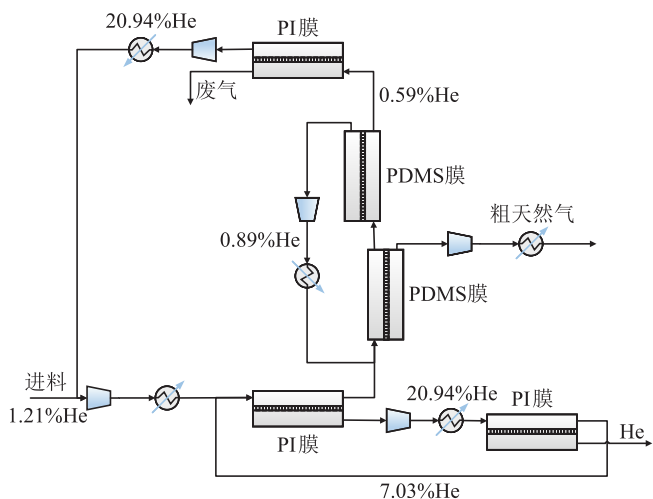


图 14 基于三级 PI 膜系统的双膜系统图

少 PI 膜投资。该工艺可得到回收率为 99.8% 的氮气，并使 LNG 产量提高 9.7%，回收率达到 98.7%。

膜分离法的主要能耗是膜两侧的压力差，采用膜分离技术有利于降低工厂的运营成本，但由于膜分离技术是基于选择透过性来进行提氮，相比低温法与变压吸附法纯度稍低。因此，该方法多使用在工艺的中间步骤，既能避免工艺能耗过大，又可以减少运营成本。

4 提氮方法对比分析及提氮新工艺

现今中国最新建立的提氮装置基本都是基于 LNG—BOG 提氮，这种方式受环境影响较大，冬夏的温度不同，BOG 也会发生变化，造成高纯氮的产生不连续。

根据本文详细梳理的 3 种常用提氮技术研究进展和技术难点，分别归纳了 3 种提氮技术各工艺适用范围，如表 3 所示。

表 3 工艺适用范围和特点表

氮提取技术	适用条件	特点
低温法	适用含氮量较高的天然气、通常温度和压力分别在 $-210 \sim -110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $2\,000 \sim 3\,000\text{ kPa}$	可有效分离杂质，氮气纯度高、效率高，但能耗大 近年来我国通常使用的 BOG 提氮属于低温法，BOG 较初始原料气氮气含量高
变压吸附法	适用于含氮量高的粗氮，通常温度在 $20 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、吸附压力 $500 \sim 1\,500\text{ kPa}$ 、解吸压力 $5 \sim 140\text{ kPa}$	操作灵活、氮气纯度高、能耗较大
膜分离法	适用于含氮量高的粗氮，通常温度和压力分别在 $20 \sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100 \sim 1\,300\text{ kPa}$	具有更低的能耗和成本，工艺简单、操作灵活、碳足迹小，对环境的影响小，但分离的效率和性能受膜材料及制备方式影响

通过对上述 3 种常用提氮技术的归纳分析，根据各自特点和原料气参数，结合天然气液化工艺，本文提出了单列大型天然气液化与高纯氮提取一体化工艺，如图 15 所示。提取氮气一部分采用低温精馏后粗氮进行主动式提取，另一部分是采用 LNG 储罐闪蒸生成的 BOG 进行被动式提取。

整个流程的初始进料是净化天然气。先通过多股流换热器降温，冷量由混合制冷剂（MRC）制冷循环提供，该部分不仅限于单个换热器，也不限于节流次

数的 MRC 循环制冷。然后进入到第一精馏塔（脱氮塔）进行分离，脱氮塔液相继续在多股流换热器中降温到 $-160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右，接着通过节流阀等降压元件降至接近常压输送到 LNG 储罐储存。节流阀与 LNG 储罐相当于一个闪蒸阶段，由于液化天然气闪蒸和环境漏热产生的 BOG 会经过复热、压缩等措施，重新进入到脱氮塔进行提纯，脱氮塔气相经过换热器进入第二精馏塔（提氮塔）中，冷量由氮气膨胀制冷循环提供，这一部分的提纯是使用低温精馏的方式提高氮气的浓

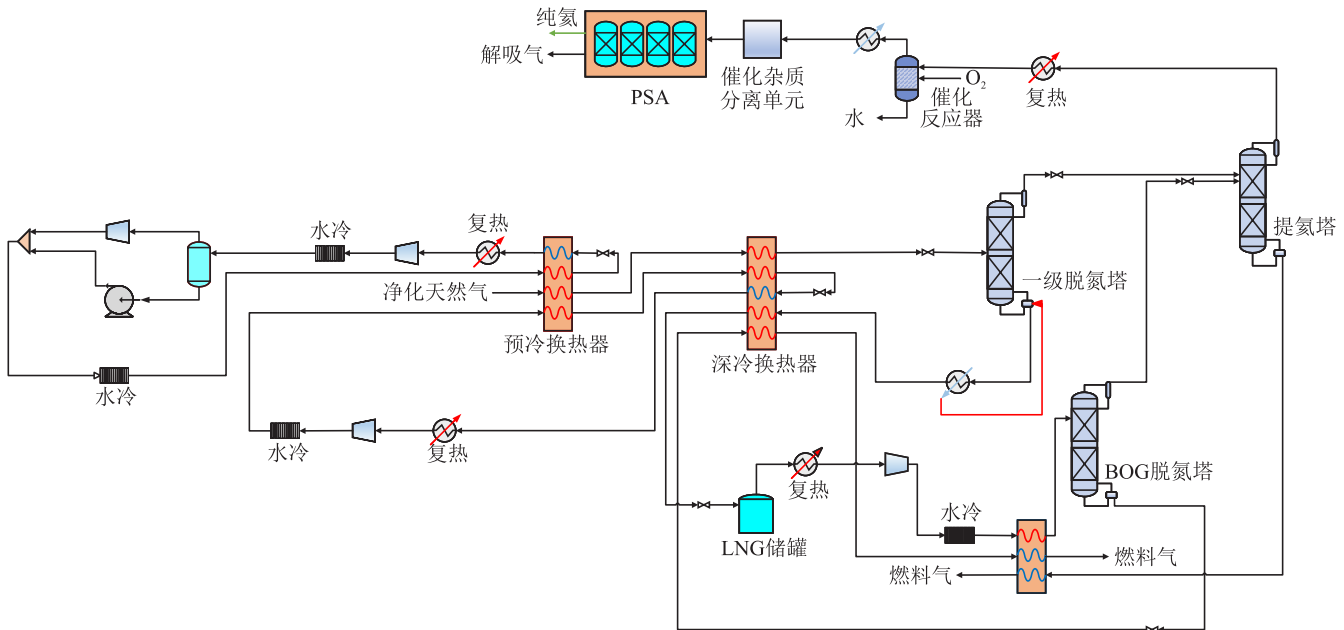


图 15 单列大型天然气液化与高纯氮提取一体化工艺流程图

度, 该方式可以使提氦塔气相的氦回收率达到 99% 以上。此时, 高浓度的气相粗氦再经过氧催化脱氢和四床四步的变压吸附得到纯度为 99.99% 以上的高纯氦气。变压吸附解吸后的流股还可以经过降温循环回到提氦塔以提高氦气回收率。在提氦塔后还可进行天然气和氮气的三相精馏, 得到一部分的液化天然气、氮气和液氮。经过模拟, 该方案对于贫氦的天然气气田或者管道天然气也同样适用。

天然气提氦除了最常用的 3 种技术, 还有扩散法、水合物法和吸收法等。由于氢气的物性原因, 很难与氦气进行分离, 在新型天然气提氦工艺中采用了氧催化脱氢。而脱氢在天然气提氦中十分重要, 虽然氢气所占比例较少, 但对氦气最终达到的纯度影响很大。在许多天然气提氦生产过程中, 产品是液化氦且浓度需要达到 99.999% 以上。有些组分难以除去, 需要额外的阶段来进行纯化, 包括对氢气的去除可使用氧催化脱除, 然后使用系列吸附床去除副产品 H_2O 、 O_2 等^[58]。

由于氢气的催化氧化会产生一些杂质, 流程更加复杂。程安迪等^[74]提出了一个电化学氢泵分离氢气与氦气, 可一步对氢气进行脱除, 无需进行后续其他副产品的操作步骤。

原料气使用经过脱氮后氦气含量较多的天然气, 先经过两级膜分离富集氦气, 然后进入 PSA 单元进行非氦气脱除, 最后膜分离渗余气和 PSA 解吸气进行循环回收, 以增加氦气的回收率。经过 PSA 后的氢氦混合气采用两级电化学氢泵 (EHP) 进行分离, 得到的氦气浓度为 99.99%, 装置回收率为 95.67%。

该工艺不需要对氧催化脱氢带来的杂质进行处理, 而且可以在脱氢过程中得到高纯度氦气副产品, 对脱氢有一定的启示。

5 结论及建议

氦气对于中国的高新技术发展至关重要, 为了能够得到能耗低、效率高的天然气提氦工艺流程, 本文详细梳理了 3 种主要的天然气提氦方式, 低温法、变压吸附法和膜分离法。并提出了单列大型天然气液化与高纯氦提取一体化工艺流程方案, 总结如下:

1) 低温法是利用各组分流沸点来进行分离的一种方式。低温法是一项十分成熟的技术, 氦气回收率高, 是目前天然气提氦的主流技术, 但耗能高, 通常使用在提氦的初步阶段。

2) 变压吸附法是利用组分在经过吸附剂时高压吸附、低压解吸的特点来进行氦气纯化, 循环系统的

步骤、步长、解吸压力和采用的吸附剂等都对变压吸附提氦的性能有所影响, 需要对循环系统进行合理选择以达到最佳提氦效果, 实际应用中一般和其他方式结合使用, 通常使用在提氦的最终阶段, 保证氦气的纯度。

3) 膜分离法是基于选择透过性来分离不同粒径的分子, 具有能耗低、占地面积小、环境影响小等特点, 一般用于低温精馏处理后浓度较高的粗氦, 虽然膜分离能够达到的纯度相对较低, 但常耦合于提氦技术的前、中阶段, 具有很好的经济性。

4) 在归纳分析的基础上, 根据原料气参数和 3 种提氦技术适应范围, 结合天然气液化提出了一套单列大型天然气液化与高纯氦提取一体化工艺流程。该流程能够合理利用冷量, 并且不受天然气组分影响, 得到高回收率、高纯度氦气。

5) 对于天然气氦提取技术, 还需要综合考虑对提氦纯度、产量、能耗、设备成本等因素进行优化: ①对整个流程进行设计, 开发出高效、节能的提氦流程; ②调整操作参数 (温度、压力、流速等) 以改善提氦效果; ③研发高性能氦分离膜和吸附剂; ④研究其他可应用的氦气提取技术; ⑤提氦装备国产化。

参 考 文 献

- [1] MEHRPOOYA M, SHAF AEI A. Advanced exergy analysis of novel flash based helium recovery from natural gas processes[J]. Energy, 2016, 114: 64-83.
- [2] ANSARINASAB H, MEHRPOOYA M, PARIVAZH M M. Evaluation of the cryogenic helium recovery process from natural gas based on flash separation by advanced exergy cost method-Linde modified process[J]. Cryogenics, 2017, 87: 1-11.
- [3] RUFFORD T E, CHAN K I, HUANG S H, et al. A review of conventional and emerging process technologies for the recovery of helium from natural gas[J]. Adsorption Science & Technology, 2014, 32(1): 49-72.
- [4] JIANG Hong, GAO Peng, LI Haoyu. Optimization of co-production process of cryogenic helium concentration and liquefied natural gas[J]. Applied Thermal Engineering, 2023, 225: 120153.
- [5] BRÄUTIGAM M, CLAUSEN J. Large scale helium extraction from natural gas and liquefaction of helium[C]//Proceedings of the Nineteenth International Cryogenic Engineering Conference. Grenoble: Narosa Publishing House, 2002.
- [6] SCHMIDT H. Method for the simultaneous recovery of a pure helium and pure nitrogen fraction: US 20090013718 A1[P]. 2009-01-15.
- [7] ROBERTS M J, REPASKY J M. Method and apparatus for producing products from natural gas including helium and

- liquefied natural gas: US 7437889 B2[P]. 2008-10-21.
- [8] ANSARINASAB H, MEHRPOOYA M, POURIMAN M. Advanced exergoeconomic evaluation of a new cryogenic helium recovery process from natural gas based on the flash separation-APCI modified process[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 132: 368-380.
- [9] HAMEDI H, KARIMI I A, GUNDERSEN T. Optimization of helium extraction processes integrated with nitrogen removal units: A comparative study[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2019, 121: 354-366.
- [10] RUFFORD T E, SMART S, WATSON G C Y, et al. The removal of CO₂ and N₂ from natural gas: A review of conventional and emerging process technologies[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, 94/95: 123-154.
- [11] HAMEDI H, KARIMI I A, GUNDERSEN T. Optimal cryogenic processes for nitrogen rejection from natural gas[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2018, 112: 101-111.
- [12] 蒋洪, 祝梦雪, 张文强. 双塔天然气氦气回收工艺研究[J]. *现代化工*, 2022, 42(9): 214-218.
JIANG Hong, ZHU Mengxue, ZHANG Wenqiang. Study on technology for recovering helium from natural gas by double-tower[J]. *Modern Chemical Industry*, 2022, 42(9): 214-218.
- [13] 杜双. 天然气低温提氦工艺优化研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
DU Shuang. Study on optimization of low temperature helium extraction process from natural gas[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019.
- [14] VICTORY D, MILES M W, OELFKE R H. Helium recovery from natural gas integrated with NGL recovery: US 20110174017 A1[P]. 2011-07-21.
- [15] MEHRPOOYA M, MOOD N G, ANSARINASAB H, et al. A novel sensitivity analysis of a new integrated helium extraction process through the interaction of costs and environmental impacts[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2019, 159: 113787.
- [16] SHAF AEI A, MEHRPOOYA M. Process development and sensitivity analysis of novel integrated helium recovery from natural gas processes[J]. *Energy*, 2018, 154: 52-67.
- [17] 王金波, 白宸瑞, 宋晓娟, 等. 新型天然气提氦工艺模拟与分析[J]. *石油与天然气化工*, 2023, 52(1): 58-68.
WANG Jinbo, BAI Chenrui, SONG Xiaojuan, et al. Simulation and analysis of a novel process for extracting helium from natural gas[J]. *Chemical Engineering of Oil and Gas*, 2023, 52(1): 58-68.
- [18] ZAITSEV A, MEHRPOOYA M, GHORBANI B, et al. Novel integrated helium extraction and natural gas liquefaction process configurations using absorption refrigeration and waste heat[J]. *International Journal of Energy Research*, 2020, 44(8): 6430-6451.
- [19] 荣杨佳, 王成雄, 赵云昆, 等. 天然气轻烃回收与提氦联产工艺[J]. *天然气工业*, 2021, 41(5): 127-135.
RONG Yangjia, WANG Chengxiong, ZHAO Yunkun, et al. Co-production process of light hydrocarbon recovery and helium extraction from natural gas[J]. *Natural Gas Industry*, 2021, 41(5): 127-135.
- [20] 秦胜飞, 李济远, 王佳美, 等. 中国含油气盆地富氦天然气藏氦气富集模式[J]. *天然气工业*, 2022, 42(7): 125-134.
QIN Shengfei, LI Jiyuan, WANG Jiamei, et al. Helium enrichment model of helium-rich gas reservoirs in petroliferous basins in China[J]. *Natural Gas Industry*, 2022, 42(7): 125-134.
- [21] 张丽萍, 巨永林. 天然气及液化天然气蒸发气提氦技术研究进展[J]. *低碳化学与化工*, 2022, 47(5): 32-41.
ZHANG Liping, JU Yonglin. Research progress of helium extraction of natural gas and liquefied natural gas boil-off gas[J]. *Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering*, 2022, 47(5): 32-41.
- [22] 中国科学院理化技术研究所. 理化所 BOG 提氦装备产业化取得突破性进展 [EB/OL]. (2020-07-23)[2024-10-28]. http://www.ipc.cas.cn/xwzx/kyjz/202007/t20200723_5643653.html.
Technical Institute of Physics and Chemistry, CAS. Breakthrough in the industrialization of BOG helium extraction equipment at RIKEN[EB/OL]. (2020-07-23)[2024-10-28]. http://www.ipc.cas.cn/xwzx/kyjz/202007/t20200723_5643653.html.
- [23] 张睿书. 国内最大规模氦气项目产能突破 100 万方 [EB/OL]. (2021-12-15)[2024-10-28]. http://www.hjq.gov.cn/zwgk2023/xxgk/fdzdggk/zdggk/202308/t20230819_3468747.html.
Zhang Ruishu. Capacity of the largest helium project in China exceeds 1 million cubic meters[EB/OL]. (2021-12-15)[2024-10-28]. http://www.hjq.gov.cn/zwgk2023/xxgk/fdzdggk/zdggk/202308/t20230819_3468747.html.
- [24] 王迎霞. 国产首台套 BOG 提氦装置示范项目通过技术鉴定 [EB/OL]. (2020-10-21)[2024-10-28]. http://stdaily.com/index/kejixinwen/2020-10/21/content_1030479.shtml.
WANG Yingxia. Demonstration project of the first domestic BOG helium extraction plant passed technical appraisal[EB/OL]. (2020-10-21)[2024-10-28]. http://stdaily.com/index/kejixinwen/2020-10/21/content_1030479.shtml.
- [25] 蒲利宏. 宁夏天利丰能源利用有限公司 BOG 提氦装置示范项目打破国外垄断 [EB/OL]. (2021-05-24)[2024-10-28]. http://www.shizuishan.gov.cn/xwzx/zwxx/qzfx/202105/t20210524_2851820.html.
PU Lihong. The demonstration project of BOG helium extraction device of Ningxia Tianlifeng Energy Utilization Co.[EB/OL]. (2021-05-24)[2024-10-28]. http://www.shizuishan.gov.cn/xwzx/zwxx/qzfx/202105/t20210524_2851820.html.
- [26] 四川远丰森泰能源集团有限公司人力资源部. “氦”! 你好——内蒙氦气项目专题宣传 [EB/OL]. (2021-05-28)[2024-10-28]. http://www.st-gas.com/news-dt?article_id=435.
Human Resources Department of Sichuan Yuanfeng Sentai Energy Group Co., Ltd. "Helium"! Hello-special publicity for the helium project in Inner Mongolia[EB/OL]. (2021-05-28)[2024-10-28]. http://www.st-gas.com/news-dt?article_id=435.
- [27] 庆阳瑞华能源有限公司. 瑞华能源携手庆阳老区共启资源开发新篇 [EB/OL]. (2021-12-22)[2024-10-28]. https://www.qyruihua.com/company_detail.html?id=12.
Qingyang Ruihua Energy Co. Ruihua Energy partners with Qingyang old district to start a new chapter in resource development[EB/OL]. (2021-12-22)[2024-10-28]. https://www.qyruihua.com/company_detail.html?id=12.

- qyruihua.com/company_detail.html?id=12.
- [28] 毕陆名. 水发燃气: 公司控股子公司鄂尔多斯水发 BOG 提氦项目于 2021 年 11 月 12 日试运行, 目前已生产氦气 8 400 立方米. 该项目本年度不会对公司业绩产生重大影响 [EB/OL]. (2021-12-02)[2024-10-28]. <https://www.nbd.com.cn/articles/2021-12-02/2020687.html>.
- BI Luming. Shui Fa Gas: The helium extraction project of Ordos Shui Fa BOG, the holding subsidiary of the company, was commissioned on November 12, 2021 and has produced 8,400 cubic meters of helium. The project will not have a significant impact on the company's performance this year[EB/OL]. (2021-12-02)[2024-10-28]. <https://www.nbd.com.cn/articles/2021-12-02/2020687.html>.
- [29] 杭锦旗政府网. 内蒙古万瑞天然气有限责任公司 BOG 提氦项目建成投产 [EB/OL]. (2021-12-16)[2024-10-28]. <https://gas.in-en.com/html/gas-3651079.shtml>.
- Hangjin Banner Government Website. Inner Mongolia Wanrui Natural Gas Limited Liability Company BOG helium extraction project completed and put into production[EB/OL]. (2021-12-16)[2024-10-28]. <https://gas.in-en.com/html/gas-3651079.shtml>.
- [30] 潘亚男, 李玮, 陈春燕. 中国石化取得氦气提纯技术重大突破 [EB/OL]. (2022-12-05)[2024-10-28]. <https://www.cppei.org.cn/dynamic/detail.asp?categoryId=1810&articleId=208281>.
- PAN Yanan, LI Wei, CHEN Chunyan. A major breakthrough in helium purification technology by Sinopec[EB/OL]. (2022-12-05)[2024-10-28]. <https://www.cppei.org.cn/dynamic/detail.asp?categoryId=1810&articleId=208281>.
- [31] GRANDE C A. Advances in pressure swing adsorption for gas separation[J]. International Scholarly Research Notices, 2012, 2012: 982934.
- [32] AKULININ E, GOLUBYATNIKOV O, DVORETSKY D, et al. Optimization and analysis of pressure swing adsorption process for oxygen production from air under uncertainty[J]. Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly, 2020, 26(1): 89-104.
- [33] 唐晓东, 尹代益, 景岷雪. 变压吸附技术在油气工业中的应用 [J]. 天然气工业, 1996, 16(2): 72-77.
- TANG Xiaodong, YIN Daiyi, JING Minxue. Application of transform adsorption technique in oil-gas industry[J]. Natural Gas Industry, 1996, 16(2): 72-77.
- [34] DAS N K, KUMAR P, MALLIK C, et al. Development of a helium purification system using pressure swing adsorption[J]. Current Science, 2012, 103(6): 631-634.
- [35] JAHROMI P E, FATEMI S, VATANI A, et al. Purification of helium from a cryogenic natural gas nitrogen rejection unit by pressure swing adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 193: 91-102.
- [36] WU Xia, JIA Pingyang, JIA Wenlong, et al. A new process for high-efficiency crude helium extraction and purification from natural gas[J]. Gas Science and Engineering, 2024, 124: 205278.
- [37] WEH R, XIAO Gongkui, POUYA E S, et al. Helium recovery and purification by dual reflux pressure swing adsorption[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 288: 120603.
- [38] ZHANG Yechun, SALEMAN T L H, LI Gang (KEVIN), et al. Non-isothermal numerical simulations of dual reflux pressure swing adsorption cycles for separating N_2+CH_4 [J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 292: 366-381.
- [39] JAHROMI P E, FATEMI S, VATANI A. Effective design of a vacuum pressure swing adsorption process to recover dilute helium from a natural gas source in a methane-rich mixture with nitrogen[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2018, 57(38): 12895-12908.
- [40] GUO Yalou, JUSKO V, XIAO Gongkui, et al. Separation of $He/N_2/CH_4$ ternary mixtures by a triple-reflux pressure swing adsorption process[J]. AIChE Journal, 2022, 68(5): e17569.
- [41] 李均方, 张瑞春, 何伟. 变压吸附在粗氦纯化工艺中的流程优化研究 [J]. 石油与天然气化工, 2022, 51(3): 47-55.
- LI Junfang, ZHANG Ruichun, HE Wei. Study on process optimization of pressure swing adsorption in crude helium purification process[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2022, 51(3): 47-55.
- [42] LIEMBERGER W, MILTNER M, HARASEK M. Efficient extraction of helium from natural gas by using hydrogen extraction technology[J]. Chemical Engineering Transactions, 2018, 70: 865-870.
- [43] NANDANWAR S U, CORBIN D R, SHIFLETT M B. A review of porous adsorbents for the separation of nitrogen from natural gas[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2020, 59(30): 13355-13369.
- [44] MARTIN-GIL V, AHMAD M Z, CASTRO-MUÑOZ R, et al. Economic framework of membrane technologies for natural gas applications[J]. Separation & Purification Reviews, 2019, 48(4): 298-324.
- [45] DAI Zhongde, DENG Jing, HE Xuezhong, et al. Helium separation using membrane technology: Recent advances and perspectives[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 274: 119044.
- [46] PARK H B, KAMCEV J, ROBESON L M, et al. Maximizing the right stuff: The trade-off between membrane permeability and selectivity[J]. Science, 2017, 356(6343): eaab0530.
- [47] 陈雷, 李东泽, 刘刚, 等. 甲烷-氮气分离膜研究进展及展望 [J]. 天然气工业, 2022, 42(5): 120-130.
- CHEN Lei, LI Dongze, LIU Gang, et al. Research progress and prospect of CH_4/N_2 separation membranes[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(5): 120-130.
- [48] SANDERS D F, SMITH Z P, GUO Ruilan, et al. Energy-efficient polymeric gas separation membranes for a sustainable future: A review[J]. Polymer, 2013, 54(18): 4729-4761.
- [49] QUADER M A, RUFFORD T E, SMART S. Modeling and cost analysis of helium recovery using combined-membrane process configurations[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 236: 116269.
- [50] BAKER R W, FREEMAN B, KNIEP J, et al. CO_2 capture from natural gas power plants using selective exhaust gas recycle membrane designs[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2017, 66: 35-47.

- [51] AGRAWAL J P, SOURIRAJAN S. Helium separation by cellulose acetate membranes[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1969, 13(5): 1065-1068.
- [52] XU Shuangping, FAN Wenxuan, WANG Bo, et al. Research advances of cardo fluorene-based polymer based membranes for gas separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 342: 126920.
- [53] ROBESON L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 1991, 62(2): 165-185.
- [54] ROBESON L M. The upper bound revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1/2): 390-400.
- [55] WU A X, DRAYTON J A, SMITH Z P. The perfluoropolymer upper bound[J]. *AIChE Journal*, 2019, 65(12): e16700.
- [56] SUNARSO J, HASHIM S S, LIN YS, et al. Membranes for helium recovery: An overview on the context, materials and future directions[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 176: 335-383.
- [57] YAVARI M, FANG Minfeng, NGUYEN H, et al. Dioxolane-based perfluoropolymers with superior membrane gas separation properties[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(7): 2489-2497.
- [58] QUADER M A, RUFFORD T E, SMART S. Integration of hybrid membrane-distillation processes to recover helium from pre-treated natural gas in liquefied natural gas plants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 263: 118355.
- [59] ALDERS M, WINTERHALDER D, WESSLING M. Helium recovery using membrane processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2017, 189: 433-440.
- [60] GENDUSO G, OGIEGLO W, WANG Yingge, et al. Carbon molecular sieve gas separation materials and membranes: A comprehensive review[J]. *Journal of Membrane Science*, 2024, 699: 122533.
- [61] STERN S A, SINCLAIR T F, GAREIS P J, et al. Helium recovery by permeation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry*, 1965, 57(2): 49-60.
- [62] SOLEIMANY A, HOSSEINI S S, GALLUCCI F. Recent progress in developments of membrane materials and modification techniques for high performance helium separation and recovery: A review[J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2017, 122: 296-318.
- [63] ISMAIL A F, KHULBE K C, MATSUURA T. Gas separation membranes[J]. Switz. Springer, 2015, 10: 973-978.
- [64] ISMAIL A F, KHULBE K C, MATSUURA T, et al. Gas separation membrane materials and structures[M]//ISMAIL A F, KHULBE K C, MATSUURA T. *Gas Separation Membranes: Polymeric and Inorganic*. Cham: Springer, 2015: 37-192.
- [65] AL-JUAIED M, KOROS W J. Performance of natural gas membranes in the presence of heavy hydrocarbons[J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 274(1/2): 227-243.
- [66] OMOLE I C, BHANDARI D A, MILLER S J, et al. Toluene impurity effects on CO₂ separation using a hollow fiber membrane for natural gas[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 369(1/2): 490-498.
- [67] CHEN Bo, JIANG Xiaobin, XIAO Wu, et al. Dual-membrane natural gas pretreatment process as CO₂ source for enhanced gas recovery with synergy hydrocarbon recovery[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2016, 34: 563-574.
- [68] 肖武, 高培, 姜晓滨, 等. 双膜组件及耦合工艺的研究与应用进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 136-144.
- XIAO Wu, GAO Pei, JIANG Xiaobin, et al. Research and application progress of dual-membrane modules and coupling processes[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(1): 136-144.
- [69] PATHARE R, AGRAWAL R. Design of membrane cascades for gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2010, 364(1/2): 263-277.
- [70] SCHOLES C A, GHOSH U K. Review of membranes for helium separation and purification[J]. *Membranes*, 2017, 7(1): 9.
- [71] HAMED I H, KARIMI I A, GUNDERSEN T. A novel cost-effective silica membrane-based process for helium extraction from natural gas[J]. *Computers & Chemical Engineering*, 2019, 121: 633-638.
- [72] HEIDARI M, TAVASOLI A, KARIMI A. Multi-objective optimization of a combined cryogenic and membrane process for helium recovery from natural gas using genetic algorithm[J]. *Petroleum & Coal*, 2015, 57(6): 587.
- [73] LI Yupeng, XIAO Hongyan, ZHENG Wenji, et al. Multi-membrane integrated processes for helium and methane synergistic recovery after flash-vaporization units in LNG plants[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 326: 124825.
- [74] 程安迪, 刘世帅, 吴雪梅, 等. 膜分离耦合电化学氢泵提氦工艺设计与优化[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2023, 63(5): 704-713.
- CHENG Andi, LIU Shishuai, WU Xuemei, et al. Design and optimization of a helium separation process by membrane coupled with an electrochemical hydrogen pump[J]. *Journal of Tsinghua University (Science and Technology)*, 2023, 63(5): 704-713.

(修改回稿日期 2025-02-28 编辑 张晓雪)



本文互动