

引文：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 CH₄/N₂ separation membranes[J]. Natural Gas Industry, 2022, 42(5): 120-130.

甲烷—氮气分离膜研究进展及展望

陈 雷¹ 李东泽¹ 刘 刚¹ 崔 鹏² 杜 伟³

1. 中国石油大学（华东）山东省油气储运安全省级重点实验室 2. 中国石油大港油田公司采油工艺研究院
3. 国家石油天然气管网集团有限公司西气东输公司

摘要：油气行业是甲烷减排的重要关注行业，膜分离技术是实现甲烷高效、低成本回收与减排的重要技术之一。针对油气生产与运输过程中存在的 CH₄ 与 N₂ 混合排放问题，分类综述了聚合物膜、无机膜、MOF 混合基质膜在 CH₄/N₂ 分离领域的研究进展，分析了存在的主要问题以及可行的解决途径，探讨了油气行业 CH₄/N₂ 膜分离技术未来的研究方向。研究结果表明：①提高 CH₄/N₂ 分离膜的分离性能仍是当下研究的首要目标，需借助分子模拟、机器学习等技术探寻合适的 MOF、离子液体等材料与基质膜的配对组合；②应考虑油气行业特定的复杂应用场景，开展 CH₄/N₂ 分离膜修饰层构建方法研究，提高膜的耐污能力，保证膜的分离效率与使用寿命；③应加强与分离膜相匹配的底膜材料的研发，基于膜组件研发，还应综合考虑膜材料性能、分离效果、经济效益，对膜分离工艺流程及运行参数进行优化设计。结论认为，尽管相关研究已开展多年，但尚处于实验室探索阶段，亟待形成以高性能膜材料为核心的甲烷“零成本/负成本”回收方法，以促进油气行业“碳中和”目标的早日实现。

关键词：油气行业；甲烷减排；膜分离；聚合物膜；MOF；混合基质膜；渗透系数；选择性

DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2022.05.013

Research progress and prospect of CH₄/N₂ separation membranes

CHEN Lei¹, LI Dongze¹, LIU Gang¹, CUI Peng², DU Wei³

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Safety, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266000, China; 2. Oil Production Technology Institute, PetroChina Dagang Oilfield Company, Tianjin 300280, China; 3. PipeChina West East Gas Pipeline Company, Zhengzhou, Henan 450008, China)

Natural Gas Industry, Vol.42, No.5, p.120-130, 5/25/2022. (ISSN 1000-0976; In Chinese)

Abstract: Oil and gas industry is an important industry concerned with ethane emission reduction, and membrane separation technology is one of the important technologies to achieve high energy efficiency, low-cost recovery and emission reduction of methane. To address the mixed emission of CH₄ and N₂ in the process of oil and gas production and transportation, this paper overviews the research progress of polymeric membranes, inorganic membranes and MOF mixed matrix membranes in the field of CH₄/N₂ separation. Then, the main problems and their feasible solutions are analyzed, and the future research direction of CH₄/N₂ membrane separation technology in oil and gas industry is discussed. And the following research results are obtained. First, improving the separation performance of CH₄/N₂ separation membranes is still the primary goal of current research, and it is necessary to explore the suitable pairing combination of MOF, ionic liquid and other materials and matrix membranes by virtue of molecular simulation and machine learning. Second, it is necessary to take into consideration the specific complex application scenarios in oil and gas industry and research the construction method of CH₄/N₂ separation membrane modification layer, so as to improve the fouling resistance of membrane and ensure the membrane separation efficiency and service life. Third, it is necessary to strengthen the research and development of substrate membrane materials matching with the separation membrane. Based on the research and development of membrane module, the process flow and operation parameters of membrane separation shall be optimized by considering membrane material performance, separation effect and economic benefit comprehensively. In conclusion, the related researches have been carried out for many years, but they are still in the stage of laboratory exploration, so it is in an urgent need to develop a methane recovery method of "zero cost/negative cost" with high performance membrane materials as the core, so as to achieve the "carbon neutrality" goal in oil and gas industry as soon as possible.

Keywords: Oil and gas industry; Methane emission reduction; Membrane separation; Polymer membrane; MOF; Mixed matrix membrane; Permeability coefficient; Selectivity

基金项目：广东省重点领域研发计划项目“油气储运重大基础设施灾害防御关键技术及装备研发与示范”（编号：2019B111102001）。

作者简介：陈雷，1989 年生，副教授，本刊青年编委；主要从事甲烷高效回收方法、油气管网运行精确数字化映射等研究工作。地址：（266555）山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号。ORCID: 0000-0002-3565-9353。E-mail: leo@upc.edu.cn

通信作者：李东泽，1994 年生，博士研究生；主要从事基于膜分离法的甲烷高效回收方法研究工作。地址：（266555）山东省青岛市黄岛区长江西路 66 号。E-mail: B19060007@s.upc.edu.cn

1 研究简况

甲烷是全球第二大温室气体,其20年水平的全球增温潜势是二氧化碳的84倍,我国在“十四五”规划中首次明确加大甲烷的控制力^[1]。油气行业是甲烷主要排放源之一,据国际能源署最新统计数据表明,2020年油气行业甲烷排放量达 $7\,200 \times 10^4 \text{ t}$ ^[2]。甲烷具有资源属性,采取合适的措施可以大大降低甲烷的减排成本,甚至实现负成本减排^[3]。在实际生产过程中,甲烷往往与氮气同时排放,例如,页岩气、煤层气的开采过程^[4-5],油气田注氮气驱开采过程^[6-8],天然气管道投产注氮置换过程^[9-10],LNG储罐冷却时的BOG排放过程^[11-12],未稳定液烃储罐进料闪蒸与呼吸过程等^[13-15]。由于具有相似的理化性质与分子动力学直径(CH_4 为0.38 nm, N_2 为0.364 nm,图1),甲烷和氮气的分离被认为是最具有挑战性的气体分离工作之一^[16-17]。

传统气体分离技术中,低温精馏法能耗高,吸收法回收率低,吸附法对甲烷和氮气的吸附量和选择性差^[18-20]。膜法气体分离技术是一种新型的环境友好型分离技术,具有低能耗、高效率、操作简单等优点,近些年来成为学术界和工业界普遍关注的先进分离技术^[21]。笔者以聚合物膜、无机膜、MOF膜为对象,综述了近年来用于 CH_4/N_2 分离的膜材料研究进展、存在的主要问题以及可行的解决途径,探讨了 CH_4/N_2 膜分离技术的未来研究方向,以期开展基于膜分离技术的甲烷减排、回收方法研究提供参考依据。

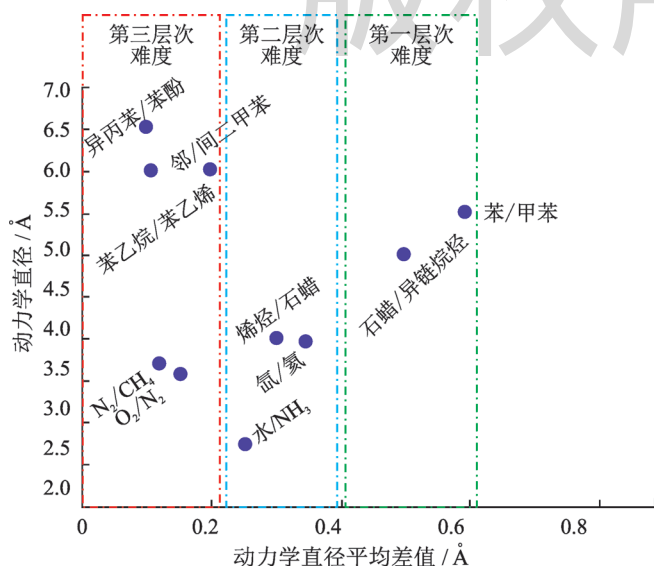


图1 不同复杂程度混合物分离难度等级分类图^[17]

2 气体膜分离机理

目前开发出来的气体分离膜主要可以分为3大类:聚合物膜、无机膜和混合基质膜^[22]。根据膜种类的不同,其分离机理主要有溶解—扩散机理、努森扩散机理、表面扩散机理、毛细管冷凝机理与尺寸筛分机理。对于致密高分子膜主要遵循溶解—扩散机理,包括溶解、扩散、解吸3个步骤,适用于解释聚合物膜以及以聚合物膜为连续相的混合基质膜的气体传质特性。

评价气体分离膜性能的2个主要指标是膜渗透系数和选择性,渗透系数计算公式如式(1)所示,而膜的选择性 α_{ij} 等于两种气体渗透系数之比。

$$P_i = \frac{J_i l}{p_{i0} - p_{i1}} \quad (1)$$

式中 P_i 表示*i*组分气体对膜材料的渗透系数, barrer{1 barrer = $(10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm})/[\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm}(\text{Hg})]$, 1 cm(Hg) = 1.333 kPa}; J_i 表示*i*组分气体通过膜材料的体积通量, $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$; l 表示膜厚度, cm; p_{i0} 表示进气侧*i*组分气体分压, cm(Hg); p_{i1} 表示渗透侧*i*组分气体分压, cm(Hg)。

3 甲烷—氮气膜分离技术研究进展

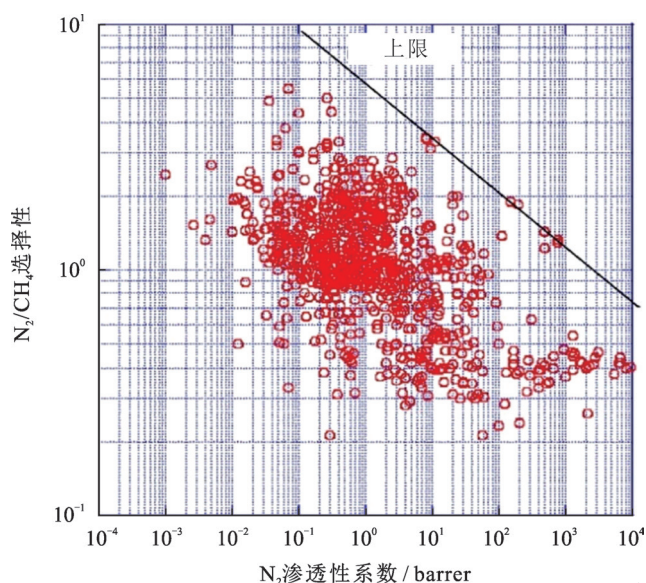
3.1 聚合物膜

根据膜结构的不同,聚合物膜可以分为橡胶态聚合物膜、玻璃态聚合物膜和嵌段聚合物膜,前二者的差异在于链段柔软性与灵活度的不同,玻璃态聚合物链段僵硬,优先渗透 N_2 ,理论最大选择性 $\alpha_{\text{N}_2/\text{CH}_4}$ 为2.5,而橡胶态膜材料柔软的链段有助于提高其气体渗透性能,往往优先渗透 CH_4 ,理论最大选择性 $\alpha_{\text{CH}_4/\text{N}_2}$ 为3.5^[23]。嵌段聚合物由增加透气性的柔性橡胶段和提供高机械性能的玻璃段组成,兼具二者的优良性质,在气体分离领域极具应用潜力^[24-26]。

2008年,Robeson^[27]以气体渗透系数为横坐标,选择性为纵坐标,在1991版的基础上更新了聚合物膜气体分离性能上限数据,首次总结了 N_2/CH_4 分离上限(图2),成为衡量聚合物膜 N_2/CH_4 分离性能的重要指标。

3.1.1 橡胶态聚合物膜

在常见的几种橡胶态聚合物材料中,天然橡胶作为应用最广的通用橡胶材料,具有不错的 CH_4/N_2 选择性($\text{CH}_4/\text{N}_2 = 3.70$),但 CH_4 渗透系数 P_{CH_4} 仅为30 barrer^[28];而聚二甲基硅氧烷(PDMS)在具有

图2 聚合物气体分离膜 N_2/CH_4 分离 Robeson 上限图^[27]

较高气体渗透性 ($P_{CH_4} = 760$ barrer) 的同时, 又保持了不错的选择性 ($CH_4/N_2 = 3.30$)^[23], 但其较差的机械性和成膜性限制了其工业应用^[29]。表1给出了部分典型橡胶态聚合物膜的 CH_4/N_2 气体分离性能数据。

表1 部分典型橡胶态聚合物膜的 CH_4/N_2 气体分离性能表

橡胶态聚合物	渗透性		选择性
	CH_4	N_2	CH_4/N_2
天然橡胶 ^[28]	30.0 barrer	8.1 barrer	3.70
PDMS ^[29]	760.0 barrer	230.0 barrer	3.30
PAA ^[30]	900 GPU ^①	679 GPU ^①	1.32
PIM-1 ^[31]	1 161.0 barrer	610.0 barrer	1.90
聚丁二烯 ^[32]	76.0 barrer	27.0 barrer	2.81

注: ① GPU 表示气体渗透速率, $10^{-6} \text{ cm}^3/[\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm(Hg)}]$;
1 barrer = 1 GPU $\times 1 \mu\text{m}$ 。

3.1.2 玻璃态聚合物膜

常见的玻璃态聚合物, 如聚砜 (PSF)、聚碳酸酯 (PC)、聚酰亚胺 (PI) 等由于链段僵硬, 自由体积小, 通常对 CH_4 、 N_2 的渗透性很低^[33]。含氟聚合物薄膜由于在制造过程中预先产生空洞和微通道, 其气体渗透性能远强于传统的玻璃态聚合物^[34]。在过去 30 年里, Teflon[®] AF、Cytop[™] 和 Hyflon[®] AD 已经实现商业化, 对某些气体组分的分离效果优异, 但对于 CH_4/N_2 的分离选择性过低。近年来, 虽然相继有超越“Robeson 上限”的无定型含氟聚合物材料被报道, 但均是以牺牲渗透性或者选择性为代价, 难以实现二者间的相互平衡^[35-37]。表2给出了代表性的玻璃态聚合物膜的 CH_4/N_2 气体分离性能数据。

表2 部分典型玻璃态聚合物膜的 CH_4/N_2 气体分离性能表

玻璃态聚合物膜	渗透系数 /barrer		选择性
	CH_4	N_2	CH_4/N_2
FPB-15 ^[32]	21.00	7.80	2.69
聚砜 ^[33]	0.23	0.14	1.64
聚碳酸酯 ^[33]	0.45	0.37	1.21
Copoly-HFP-FMVE ^[35]	9.20	20.00	0.46
Teflon AF 2400 ^[36]	—	2 700.00	0.83
Copolymer D ^[36]	—	29.00	0.19
Cytop ^[36]	—	18.00	0.33
Poly(PFMMD-co-PFMD) ^[37]	1.47	8.80	0.18
Poly(PFMMD-co-CTFE) ^[37]	0.18	0.98	0.18

3.1.3 嵌段聚合物

嵌段聚合物是将两种或两种以上性质不同的聚合物链段连在一起制备而成的一种特殊聚合物, 其结构通常有 AB、ABA、 $(AB)_n$ 这 3 种类型。嵌段聚合物通常由玻璃态的“硬段”和橡胶态的“软段”组成, 这使其兼具二者的优点, 在具有较高气体渗透性能的同时, 又保持了一定的结构强度, 是高分子研究领域里程碑式的成果。

目前, 文献中已报道的用于 CH_4/N_2 分离的嵌段聚合物主要有聚醚酰胺 (Pebax)、聚(苯乙烯-丁二烯-苯乙烯) (SBS) 以及其姊妹产品聚(苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯) (SIS)、氢化产品聚(苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯) (SEBS)。

二嵌段聚合物 Pebax 由于具有优异的稳定性、较高的机械强度以及对极性和非极性分子良好的选择性, 在气体分离领域, 尤其是 CO_2 分离方面应用广泛。在 CH_4/N_2 分离方面, Pebax2533 也一度是选择性最高的聚合物材料^[23], 但 Pebax 较低的气体渗透性限制了其进一步大规模应用^[38]。

除了 Pebax 外, 三嵌段聚合物 SBS 也是 CH_4/N_2 分离问题中研究较多的一种聚合物。SBS 由 2 个聚苯乙烯 (PS) 硬段和 1 个中心聚丁二烯 (PB) 软段组成 (图3)。Bazzarelli 等^[39] 最早将 SBS 制备成膜并测试了对 CH_4/N_2 组分的分离性能, 与 Pebax2533 相比, SBS 的渗透性有所提高, 但选择性降低。Buonomenna 等^[40] 分别以甲苯和氯仿为有机溶剂, 以聚苯乙烯质量百分比为 21% 和 28% 的 SBS 为聚合物材料, 通过自组装方式制备 4 组 SBS 膜, 在测试了 CH_4/N_2 分离性能后发现, 当聚苯乙烯质量百分比为 21%, 溶剂为甲苯时, CH_4/N_2 选择性可达 7.2, 这

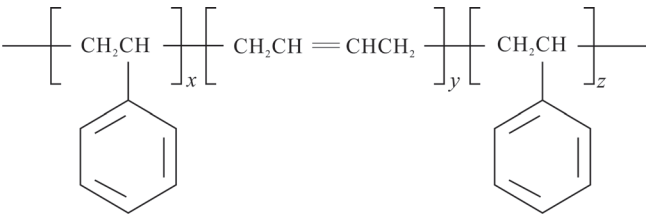


图 3 嵌段聚合物 SBS 化学结构图

也是目前 CH_4/N_2 气体分离聚合物膜选择性的最高值。Buonomenna 等^[40]认为不同的有机溶剂与 PS 和 PB 的亲合力不同，导致了二者不同的特征分布，从而对宏观上 SBS 膜的气体渗透与选择性能产生了影响。

与其他聚合物材料相比，SBS 虽然有着不错的渗透性和最高的选择性，但丁二烯中存在的碳碳双键易被氧化，大大降低了其稳定性。SEBS 作为 SBS 的氢化产品，不含不饱和双键，因此具有良好的稳定性和耐老化性。Chi 等^[41]测试后发现，SEBS 对 CH_4/N_2 的分离性能与 SBS 相差不大，但其较高的稳定性使其在大规模工业应用中更具有竞争力。但 Tian 等^[42]的研究结果表明，SEBS 对 CH_4/N_2 的渗透性和选择性明显小于 SBS，这之间的差异或可归结于实验原材料来自不同厂家。表 3 给出了部分典型嵌段聚合物膜的 CH_4/N_2 气体分离性能数据。

表 3 部分典型嵌段聚合物膜的 CH_4/N_2 气体分离性能表

嵌段聚合物	渗透系数 /barrer		选择性
	CH_4	N_2	CH_4/N_2
Pebax2533 ^[23]	20.00	4.80	4.20
SBS28 ^[35]	44.00	14.00	3.14
Pebax1657 ^[38]	4.70	1.60	2.88
SBS28TI ^[40]	48.00	13.00	3.70 ± 0.18
SBS21TI ^[40]	41.00	5.80	7.20 ± 0.34
SEBS29THF ^[41]	39.70	13.80	2.87
SBS ^[42]	96.00	29.00	3.31
SEBS ^[42]	10.00	4.30	2.33
SEBS-TEO-18 ^[42]	32.00	9.90	3.23
PEO ₁₀₀₀ -T Φ T ^[43]	5.70	1.90	2.95
PEO ₁₅₀₀ -T Φ T ^[43]	6.90	2.40	2.92
PA-PDMS-20 ^[44]	0.66	0.51	1.29

3.1.4 交联聚合物膜

交联是指在聚合物大分子链之间产生化学反应，从而形成化学键的过程。聚合物交联后，其机械强度、热稳定性等性能均有所提升。Luo 等^[45]通过

氢化反应将 PDMS 引入 SBS 中，制备了新型 SBS-PDMS 交联聚合物膜。结果表明，当交联膜中 PDMS 含量仅为 1.24% 时， CH_4 渗透系数增加了 40%；当将硅酮通过硅氢化反应引入 SBS 后，在硅酮质量百分比为 45% 时 CH_4 渗透系数增加了 214%，达到 118 barrer。但当硅酮质量百分比超过 45% 后，硅酮中大量的硅氢键大大增加了交联度，从而无法制备交联膜。在此基础上，Yang 等^[24]将部分含有硅氢键的 PDMS-co-PMHS 引入 SBS 中，在交联度相同的情况下，该方法能够将更多的 Si-O 键引入交联膜内。当 PDMS-co-PMHS 含量达到 70% 时， CH_4 渗透系数达到 443.6 barrer， CH_4/N_2 选择性为 3.10。表 4 给出了部分典型交联聚合物膜的 CH_4/N_2 气体分离性能数据。

表 4 部分典型交联聚合物膜的 CH_4/N_2 气体分离性能表

交联聚合物	渗透系数 /barrer		选择性
	CH_4	N_2	CH_4/N_2
SBS-c-PDMS-co-PMHS-70 ^[24]	443.6	142.5	3.10
SBS-c-PDMS-45 ^[45]	118.0	39.3	3.00
Pebax /SBS ^[46]	43.5	15.8	2.75
SIS-PDMS-70 ^[47]	503.0	164.7	3.00

目前已经实现工业化应用的气体分离膜主要是聚合物膜，但受到渗透性与选择性之间的“trade-off”关系制约，气体分离性能仍有待提高。特别是对于 CH_4/N_2 混合气的分离，目前聚合物膜距离工业化应用要求差距较大。但聚合物膜原料易得和易于大规模加工的优点，使其成为极具潜力的混合基质膜的基质材料。

3.2 无机膜

相较于聚合物膜，沸石、陶瓷膜等无机膜具有更好的热稳定性和化学稳定性，且分离性能普遍优于聚合物膜。李雯等^[48]较为系统地总结了沸石分子筛膜、碳分子筛膜等无机膜用于 CH_4/N_2 分离的研究进展，笔者在其基础上，补充了近几年的研究成果。

SAPO-34 是具有类菱沸石型结构的分子筛，由于具有与 CH_4 分子动力学直径相近的孔道尺寸（ $0.38 \text{ nm} \times 0.38 \text{ nm}$ ）^[49]，对 CH_4 、 N_2 具有很好的筛分作用。目前已经有诸多学者开展了 SAPO-34 膜合成及 N_2/CH_4 分离的相关研究^[49-55]，研究重点在于如何合成无缺陷的、可靠的 SAPO-34 膜以提高 N_2/CH_4 分离性能。

沸石膜的合成方法主要有 2 种：①原位结晶，即在没有种子的载体上直接生长分离层^[56-59]；②二

次生长法,即在载体表面均匀的覆盖足够数量的晶种颗粒^[60-65]。二次生长法具有易于操作、晶体取向、晶体形状和薄膜厚度可控性强等优点^[66],被广泛应用于 SAPO-34 膜的合成过程中。表 5 给出了基于不同合成方法制备的 SAPO-34 膜的 N₂/CH₄ 分离性能。

表 5 部分 SAPO-34 膜的 N₂/CH₄ 气体分离性能表

沸石分子筛膜	渗透速率 /GPU ^①		选择性
	CH ₄	N ₂	N ₂ /CH ₄
SAPO-34 ^[50]	91	399	4.38
SAPO-34 ^[54]	—	1 300	8.00
SAPO-34 ^[55]	—	1 200	11.00
SSZ-13 ^[67]	—	66	13.00
SAPO-34 ^[67]	—	300	5.00 ~ 7.00
SSZ-13 ^[68]	—	2 500	13.50
SAPO-34 ^[69]	—	2 600	7.40
AIPO-18 ^[70]	—	3 076	4.60

注: ① GPU 表示气体渗透速率, $10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$; 1 barrer = 1 GPU × 1 μm。

除沸石分子筛膜外,碳分子筛膜(CMSM)也是另一种常用于 N₂/CH₄ 分离的无机膜^[48],是由聚合物前驱体在一定条件下高温热解制备而成,主要包括碳层间空隙构成的超微孔(小于 0.6 nm)和碳微晶结构无序堆叠形成的微孔(0.6 ~ 2.0 nm)^[71],CMS 的刚性窗口孔径介于 CH₄ 和 N₂ 分子动力学直径之间,是 CMSM 具有 N₂/CH₄ 高选择性的原因之一^[72]。

Hosseini 等^[73]制备了以 PBI/Matrimid® 5218 为前驱体的 CMS,并首次证明了 CMS 材料在 N₂/CH₄ 分离上具有良好的选择性。Ning 等^[74-75]系统地研究了由 Matrimid® 5218 为前驱体制备的 CMSM 的气体传输机制, N₂/CH₄ 选择性可达到 8,并指出高熵选择性是 CMSM 具有高选择性的重要原因。Zhang 等^[76]提升热解温度制备了以 Matrimid® 5218 为前驱体的 CMSM,选择性达到了 63,推测可能是形成了可将体积较大的 CH₄ 分子排除的超选择性微孔。表 6 给出了部分 CMSM 的 N₂/CH₄ 气体分离性能数据。

由表 6 可以看出, CMSM 对 N₂/CH₄ 分离具有极佳的选择性,但气体渗透性能差。除此之外,包括沸石分子筛膜和 CMSM 在内的无机膜都面临着材料成本高、制备工艺复杂、大规模生产困难等缺点,大大限制了其工业应用^[78]。

表 6 部分 CMSM 的 N₂/CH₄ 气体分离性能表

碳分子筛膜	渗透系数 /barrer		选择性
	CH ₄	N ₂	N ₂ /CH ₄
PBI/Matrimid (25:75 质量百分比) ^[73]	0.473	3.780	7.99
PBI/Matrimid (50:50 质量百分比) ^[73]	0.278	1.260	4.53
Matrimid® 5218_800 °C ^[74]	0.880	6.780	7.70
Matrimid® 5218_900 °C ^[76]	< 0.010	< 1.000	63.00
CMS PI/LPSQ 10%_950 °C ^[77]	—	< 2.000	28.00

3.3 MOF 气体分离膜

金属有机框架(MOFs)材料作为配位聚合物的一种,具备比传统多孔碳材料更高的比表面积^[79]和孔隙率^[80],且具有开放的金属位点以及超高的结构多样性,可以根据需要实现孔体系的精确调节^[81],因此在气体分离领域具备极高的应用潜力。Li 等^[82]系统总结了目前用于 CH₄/N₂ 分离的 MOFs 性能及相关研究进展,可为混合基质膜填料的选取提供借鉴。此外,Chang 等^[83]也对部分 MOFs 材料的 CH₄/N₂ 的分离性能数据做了整理,此处引用作为补充(图 4)。

相较于其他气体分离体系,用于 CH₄/N₂ 分离的 MOFs 材料相对较少,若作为吸附剂,则在工业应用面临吸附量低、选择性不佳、制备成本高昂等一系列瓶颈问题^[84-86]。而膜分离法不需考虑吸附量的问题,成本相对较低,是 MOF 材料实现工业化应用的一条不错途径。MOF 气体分离膜可以分为 MOF 晶体膜和 MOF 混合基质膜。

3.3.1 MOF 晶体膜

MOF 晶体膜的制备方法与沸石膜的方法相近,目前基于 MOF 晶体膜分离 N₂/CH₄ 混合气的研究鲜有报道。Shah 等^[87]制备了 MOF-5、ZIF-7、ZIF-90、HKUST-1 等 MOF 晶体膜,均具有较高的气体渗透性,但选择性低。Dou 等^[88]制备了孔表面由极性基团羰基修饰的 MIL-100(In) 晶体膜, CH₄ 渗透速率达到 2 419 GPU, CH₄/N₂ 选择性为 3.38。Liang 等^[89]采用聚合物协同法调控界面处晶体核的生长过程,制备的 CuTCPP 膜 CH₄/N₂ 选择性约为 1.61。与 MOFs 相类似, MOF 晶体膜具有极强的可设计性,因而可兼顾渗透性和选择性,但制备成本高昂、制备工艺复杂以及机械强度差等缺点使其目前仍局限于实验室规模的研究中,实现工业化应用困难。

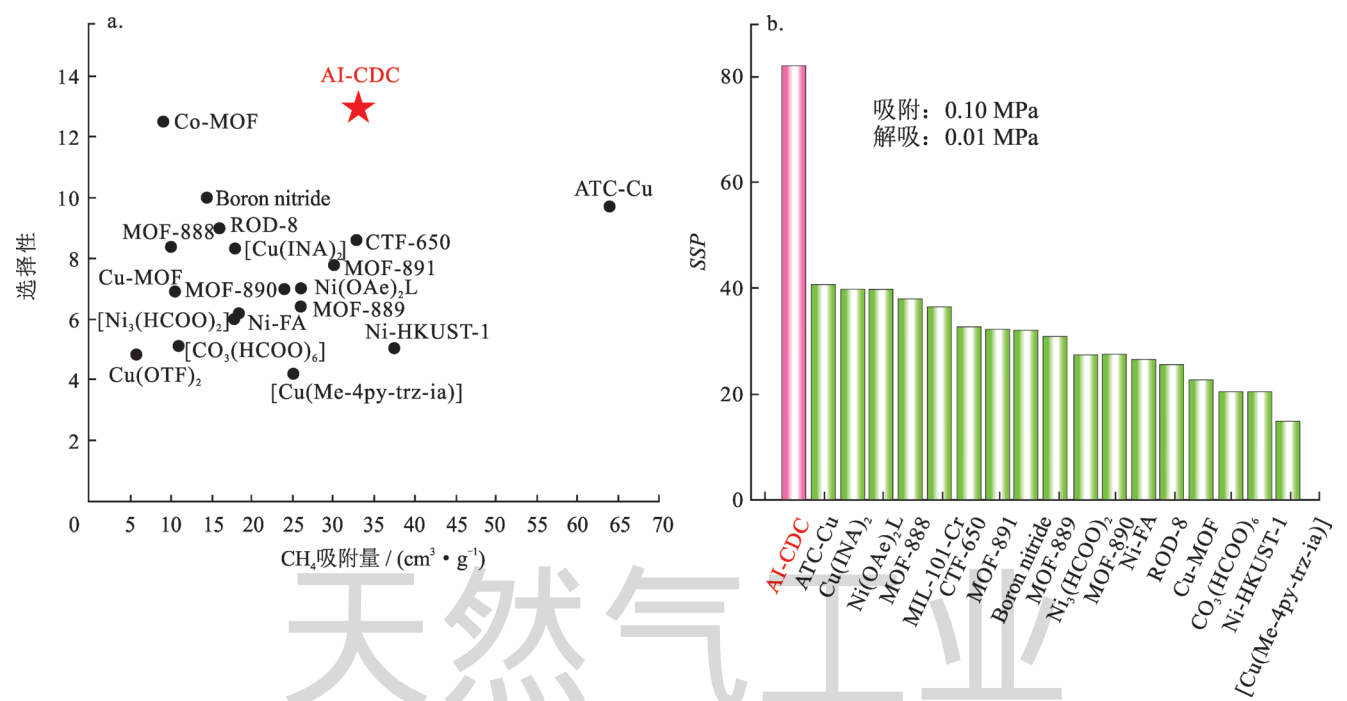


图 4 用于 CH₄/N₂ 分离的 MOFs 材料性能对比图^[83]

3.3.2 MOF 混合基质膜

混合基质膜 (Mixed Matrix Membranes, MMMs) 通过向聚合物基体内引入填料制备而成, 兼具聚合物材料与填料的优点, 具有克服传统聚合物膜 “trade-off” 制约关系的潜力^[90-91]。对于混合基质膜, 聚合物基质决定了气体分离性能的下限, 填料性质决定了分离性能的提高程度^[92], MOFs 材料由于其超高的结构多样性与可修饰性, 是十分理想的 MMMs 填料之一^[93-94]。

SBS 由于其优异的机械性能、可加工性, 且目前已实现大规模工业应用, 是用于制备 CH₄/N₂ 分离 MMMs 的常用聚合物基质之一。Wang 等^[95-96]以 Ni₃(HCOO)₆、Ni-MOF-74 为填料, SBS 为聚合物基质制备的 MMMs, 将渗透性提高了 100% 以上, 但选择性不同程度降低。SEBS 作为 SBS 的氢化产物, 具有比 SBS 更好的抗氧化性, Chi 等^[41]制备的 SEBS/ZIF-8 混合基质膜表现出了与 SBS 混合基质膜相似的分离性能, 同样牺牲了部分选择性。Gu 等^[30]采用高真空电阻烧结法制备了 PAA/ZIF-8@VR, 表现出了前所未有的 CH₄ 高渗透性和不错的选择性, 并且具有很好的酸稳定性以及成膜性。表 7 给出了部分 MMMs 的 CH₄/N₂ 气体分离性能数据。

相比于传统聚合物膜和无机膜, 混合基质膜具有更好的气体分离性能与潜力, 加工制备难度与成本也相对可控, 同时具有聚合物膜优异的机械强度、优良的耐老化性能, 具有良好的工业化应用前景。

表 7 部分 MMMs 的 CH₄/N₂ 气体分离性能表

MMMs	渗透系数 /barrer		选择性
	CH ₄	N ₂	CH ₄ /N ₂
PAA (质量百分比 66.8%) /ZIF-8@VR-800 ^[30]	1 410.00	453.60	3.12
SEBS/ZIF-8 (S) ^[41]	84.90	41.20	2.10
[Ni ₃ (HCOO) ₆]/SBS (质量百分比为 5%) ^[95]	77.70	26.70	2.90
Ni-MOF-74/SBS (质量百分比为 15%) ^[96]	74.70	32.20	2.30
Pebax@1657/glycerol 15%/PEG200 20%/NiFe ₂ O ₄ 3% ^[97]	4.07	0.98	4.13
Pebax1657/Ag 0.5%/[BMIM][BF ₄] 50% ^[98]	2.95	0.96	3.07
MOF-5 (质量百分比为 30%) / Matrimid [®] ^[99]	0.45	0.52	0.87
MOP-18 (质量百分比为 44%) / Matrimid [®] 5218 ^[100]	0.95	0.60	1.58

4 未来研究方向

目前, 基于膜法分离 CH₄/N₂ 的研究多为膜材料开发或实验室小试研究, 且进展缓慢, 鲜有突破性的成果, 距离在油气行业的工业应用仍有较大差距。原因如下: ①以往对甲烷作为强温室气体的危害认识不足, 对甲烷的逸散排放情况严重低估, 致使油气行业甲烷管控相关研究热度不高, 但随着近年来 “双

碳目标”的提出,这一形势必定扭转;② CH_4/N_2 分离难度极高,虽然与吸附法相比,膜分离法不必考虑吸附量目标,但仍存在诸多难点。基于此, CH_4/N_2 膜分离技术的未来研究应从以下几方面展开。

4.1 提高分离性能

优异分离性能是膜分离技术工业化应用的必要条件,以往研究多以此为目标,但成效不彰。要提高膜的分离性能,突破 Robeson 上限:①考虑新型材料,如 MOF、离子液体等^[101-103],与传统聚合物的优势互补,引入分子模拟、机器学习等方法实现对聚合物基质与填料配对组合的高通量筛选^[104-105];②发展高效的填料分散技术,探寻合适的填料修饰方法,强化聚合物基质与填料相间的连接纽带,保证提高填料负载量的同时,避免聚合物/填料界面产生非选择性空隙^[106-108]。

4.2 强化耐污能力

实际油气生产过程中,甲烷与氮气同时排放的同时,可能还会伴随有其他的杂质气体。例如,煤层气中的 O_2 、液烃储罐挥发气中的 VOCs (挥发性有机物),不仅会由于竞争吸附的关系影响膜的分离性能,更会堵塞膜的气体传输通道,缩短膜的使用寿命。因此,在获得优异的 CH_4/N_2 分离性能后,应针对特定的应用场景,开展膜的耐污特性测试,探寻膜表面亲 CH_4 、疏杂质气体修饰层的构建方法,降低杂质气体与膜的特异性或非特异性相互作用,最大限度保证 CH_4/N_2 分离性能的同时,强化膜的耐污能力。

4.3 设计膜组件

膜组件是膜分离装置的核心,工业化应用要求膜组件高密度填充,因此大面积、高质量膜的制备是需要解决的关键问题。特别当填料为 MOF 等固体颗粒时,产生缺陷的可能性增大。除此之外,制备膜组件时,分离膜与支撑层之间往往需要底膜起到连接作用,根据分离膜的结构,针对性地设计筛选与分离膜具有优异粘连性的底膜材料,也是膜组件制备过程中极具挑战性的一项工作。

4.4 优化工艺流程

膜分离工艺流程需要考虑多因素,如原料气组成、流量、压力,产品气要求以及膜的分离性能等。针对特定应用场景与实际需求,应以物料平衡方程与气体膜渗透方程为基础,借助计算机辅助手段,开展物料和热量衡算,确定膜分离系统级数与所需膜面

积,完成设备选型,优选最佳的工艺流程与参数配置,在达成分离指标的同时最大限度降低投资成本。

5 结论及展望

1) 聚合物膜对 CH_4/N_2 混合气的分离性能不佳,但部分具有机械性能高、耐老化性好、易于大规模加工的优点,可发展为混合基质膜的基质材料;无机膜通常具有极佳的选择性,但渗透性能差,通常制备工艺复杂、成本高、大规模生产困难;混合基质膜具有更好的气体分离性能潜力,兼具聚合物膜优异的机械性能、耐老化性与填料的可设计性,具有良好的工业化应用前景。

2) CH_4/N_2 膜分离技术研究尚处于实验室探索阶段。面向工业化,应注重提升膜分离性能,强化膜材料对复杂油气环境的适应能力,发展大面积、高质量膜的制备技术,建立完备的膜分离工艺流程及设施的优化方法。形成以高性能膜材料为核心的甲烷“零成本/负成本”回收方法,是促进油气行业“碳达峰、碳中和”宏伟目标早日实现的重要举措。

参 考 文 献

- [1] 新华社. 中华人民共和国国民经济和社会发展第十四个五年规划和 2035 年远景目标纲要 [N]. 人民日报, 2021-03-13(001).
Xinhua News Agency. The fourteenth five-year plan for the national economic and social development of the People's Republic of China and the outline of the long-term goals for 2035 [N]. People's Daily, 2021-03-13(001).
- [2] IEA. Methane from oil&gas-methane tracker 2021-analysis-IEA[EB/OL]. [2022-03-30]. <https://www.iea.org/fuels-and-technologies/methane-abatement>.
- [3] SHINDELL D T, FUGLESTVEDT J S, COLLINS W J. The social cost of methane: Theory and applications[J]. Faraday Discussions, 2017, 200: 429-451.
- [4] NING Xue, KOROS W J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation[J]. Carbon, 2014, 66: 511-522.
- [5] 席芳, 林文胜, 顾安忠, 等. 煤层气在活性炭和炭分子筛上变压吸附分离 [J]. 化工学报, 2010, 61(增刊 2): 54-57.
XI Fang, LIN Wensheng, GU Anzhong, et al. Adsorption separation of coalbed methane on activated carbon and carbon molecular sieve[J]. CIESC Journal, 2010, 61(S2): 54-57.
- [6] 郭海星. 高含氮天然气冷油吸收工艺处理研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
GUO Haixing. Study on cold oil absorption process for high nitrogen gas[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019.
- [7] 李雅娴. 高含氮天然气液化工艺的研究与优化 [D]. 成都: 西

- 南石油大学, 2019.
- LI Yaxian. Research and optimization of nitrogen-containing natural gas liquefaction process[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019.
- [8] 何金蓬. 塔河油田高含氮天然气处理研究 [D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
- HE Jinpeng. Treatment of high nitrogen-containing natural gas in Tahe Oilfield[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019.
- [9] 张楠, 胡其会, 李玉星. 起伏输气管道投产置换混气过程机理研究 [J]. 油气田地面工程, 2019, 38(增刊 1): 56-60.
- ZHANG Nan, HU Qihui, LI Yuxing. Mechanism study on the gas mixing process of undulating pipeline commissioning and purging[J]. Oil-Gasfield Surface Engineering, 2019, 38(S1): 56-60.
- [10] 叶恒, 李光越, 刘钊, 等. 中俄东线大口径输气管道的投产气体运移规律及注氮量优化 [J]. 天然气工业, 2020, 40(9): 123-130.
- YE Heng, LI Guangyue, LIU Zhao, et al. Gas migration laws and nitrogen injection rate optimization in the commissioning process of large-diameter gas pipes in the Russia-China Eastern Route Pipeline project[J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(9): 123-130.
- [11] 孔令海, 黎文锋, 邓文源, 等. LNG 接收站储罐冷却过程中蒸发气体的零排放技术 [J]. 天然气工业, 2017, 37(5): 81-87.
- KONG Linghai, LI Wenfeng, DENG Wenyuan, et al. BOG zero emission technology in the process of tank cooling in LNG terminals[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(5): 81-87.
- [12] 戴政, 肖荣鸽, 马钢, 等. LNG 站 BOG 回收技术研究进展 [J]. 油气储运, 2019, 38(12): 1321-1329.
- DAI Zheng, XIAO Rongge, MA Gang, et al. Research progress on the BOG recovery technologies used at LNG stations[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2019, 38(12): 1321-1329.
- [13] ALVAREZ R A, ZAVALA-ARAIZA D, LYON D R, et al. Assessment of methane emissions from the U.S. oil and gas supply chain[J]. Science, 2018, 361(6398): 186-188.
- [14] 黄维秋, 王丹莉, 李峰, 等. 油气回收技术的研究进展与研究重点 [J]. 油气储运, 2012, 31(9): 641-646.
- HUANG Weiqiu, WANG Danli, LI Feng, et al. Research progress and highlight in light oil recovery technology[J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2012, 31(9): 641-646.
- [15] Climate & Clean Air Coalition. Third-year report oil and gas methane partnership[R/OL]. [2022-03-30]. https://www.cca-coalition.org/sites/default/files/resources/OGMP_Third-Year_Report_OFFICE%20%28jan%202019%29.pdf.
- [16] JARAMILLO D E, REED D A, JIANG H Z H, et al. Selective nitrogen adsorption via backbonding in a metal-organic framework with exposed Vanadium sites[J]. Nature Materials, 2020, 19(5): 517-521.
- [17] ADIL K, BELMABKHOUT Y, PILLAI R S, et al. Gas/vapour separation using ultra-microporous metal-organic frameworks: Insights into the structure/separation relationship[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(11): 3402-3430.
- [18] 刘业业. 石油炼制工业过程碳排放核算及环境影响评价 [D]. 济南: 山东大学, 2020.
- LIU Yeye. Process-based carbon emission estimation method and life cycle environment assessment of the petroleum refining industry[D]. Jinan: Shandong University, 2020.
- [19] 张崇海, 李克兵, 张宇恒, 等. 炼油厂 VOCs 回收装置现状分析及技术升级改造 [J]. 石油与天然气化工, 2019, 48(2): 33-36.
- ZHANG Chonghai, LI Keping, ZHANG Yuheng, et al. Status analysis and technical upgrading transform of VOCs recovery unit in refinery[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2019, 48(2): 33-36.
- [20] 王淑敏. Ni-MOFs/SBS 混合基质膜的制备及其在 CH_4/N_2 分离中的应用 [D]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- WANG Shumin. Preparation of Ni-MOFs/SBS mixed matrix membranes and its application of CH_4/N_2 separation[D]. Taiyuan: Taiyuan University of Technology, 2018.
- [21] AMBROSI A, CARDOZO N S M, TESSARO I C. Membrane separation processes for the beer industry: A review and state of the art[J]. Food and Bioprocess Technology, 2014, 7(4): 921-936.
- [22] 杨畅, 夏炎. “膜”法世界——膜材料的发展与应用 [J]. 化学教育(中英文), 2021, 42(10): 1-6.
- YANG Chang, XIA Yan. "Membrane" world: Development and application of membrane materials[J]. Chinese Journal of Chemical Education, 2021, 42(10): 1-6.
- [23] LOKHANDWALA K A, PINNAU I, HE Zhenjie, et al. Membrane separation of nitrogen from natural gas: A case study from membrane synthesis to commercial deployment[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 346(2): 270-279.
- [24] YANG Xing, ZHU Tengyang, XU Zongxiang, et al. Significantly enhanced CH_4 permeability base on poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene)-poly(dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane) crosslinked membranes[J]. Reactive and Functional Polymers, 2018, 124: 48-54.
- [25] SEMSARZADEH M A, GHAHRAMANI M. Synthesis and morphology of polyacrylate-poly (dimethyl siloxane) block copolymers for membrane application[J]. Macromolecular Research, 2015, 23(10): 898-908.
- [26] SCOFIELD J M P, GURR P A, KIM J, et al. High-performance thin film composite membranes with well-defined poly(dimethylsiloxane)-*b*-poly(ethylene glycol) copolymer additives for CO_2 separation[J]. Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry, 2015, 53(12): 1500-1511.
- [27] ROBESON L M. The upper bound revisited[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 320(1/2): 390-400.
- [28] KOROS W J, STORY B J, JORDAN S M, et al. Material selection considerations for gas separation processes[J]. Polymer Engineering & Science, 1987, 27(8): 603-610.
- [29] STAFIE N, STAMATIALIS D F, WESSLING M. Effect of PDMS cross-linking degree on the permeation performance of PAN/PDMS composite nanofiltration membranes[J]. Separation and Purification Technology, 2005, 45(3): 220-231.
- [30] GU Zhenjie, YANG Zibo, GUO Xiangyu, et al. Vacuum resistance treated ZIF-8 mixed matrix membrane for effective CH_4/N_2 sep-

- aration[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 272: 118845.
- [31] BUDD P M, MCKEOWN N B, GHANEM B S, et al. Gas permeation parameters and other physicochemical properties of a polymer of intrinsic microporosity: Polybenzodioxane PIM-1[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 325(2): 851-860.
- [32] JIA Weiguang, JEON J Y, ZHU Lingxiang, et al. Gas transport characteristics of fluorinated polystyrene-*b*-polybutadiene-*b*-polystyrene (F-SBS)[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 591: 117296.
- [33] BAKER R W. Membrane technology and applications[M]. New York: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [34] 王汉利, 单体美, 王磊. 无定型含氟聚合物的制备及其在气体分离膜领域的研究进展 [J]. 有机氟工业, 2018(2): 21-29.
WANG Hanli, SHAN Timei, WANG Lei. Research progress in preparation of amorphous fluorinated polymer in gas separation membrane field[J]. Organo-Fluorine Industry, 2018(2): 21-29.
- [35] BELOV N A, ZHAROV A A, SHASHKIN A V, et al. Gas transport and free volume in hexafluoropropylene polymers[J]. Journal of Membrane Science, 2011, 383(1/2): 70-77.
- [36] OKAMOTO Y, ZHANG Hao, MIKES F, et al. Newperfluoro-dioxolane-based membranes for gas separations[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 471: 412-419.
- [37] FANG Minfeng, HE Zhenjie, MERKEL T C, et al. High-performance perfluorodioxolane copolymer membranes for gas separation with tailored selectivity enhancement[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(2): 652-658.
- [38] CAR A, STROPNIK C, YAVE W, et al. PEG modified poly (amide-*b*-ethylene oxide) membranes for CO₂ separation[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 307(1): 88-95.
- [39] BAZZARELLI F, BERNARDO P, TASSELLIF, et al. Multilayer composite SBS membranes for pervaporation and gas separation[J]. Separation and Purification Technology, 2011, 80(3): 635-642.
- [40] BUONOMENNA M G, GOLEMMEG, TONE C M, et al. Nanostructured poly(styrene-*b*-butadiene-*b*-styrene) (SBS) membranes for the separation of nitrogen from natural gas[J]. Advanced Functional Materials, 2012, 22(8): 1759-1767.
- [41] CHI W S, HWANG S, LEE S J, et al. Mixed matrix membranes consisting of SEBS block copolymers and size-controlled ZIF-8 nanoparticles for CO₂ capture[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 495: 479-488.
- [42] TIAN Ding, ALEBRAHIM T, KLINE G K, et al. Structure and gas transport characteristics of triethylene oxide-grafted polystyrene-*b*-poly (ethylene-co-butylene)-*b*-polystyrene[J]. Journal of Polymer Science, 2020, 58(18): 2654-2663.
- [43] REIJERKERK S R, ARUN A, GAYMANS R J, et al. Tuning of mass transport properties of multi-block copolymers for CO₂ capture applications[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 359(1/2): 54-63.
- [44] REN Liexiang, LIU Jin. Synthesis and gas transport properties of polyamide membranes containing PDMS groups[J]. RSC Advances, 2019, 9(17): 9737-9744.
- [45] LUO Jujie, ZHU Tengyang, SONG Yanhui, et al. Improved permeability by incorporating polysiloxane in SBS block copolymers for CH₄/N₂ gas separation[J]. Polymer, 2017, 127: 52-65.
- [46] GUAN Panpan, LUO Jujie, LI Wei, et al. Enhancement of gas permeability for CH₄/N₂ separation membranes by blending SBS to Pebax polymers[J]. Macromolecular Research, 2017, 25(10): 1007-1014.
- [47] YANG Xing, ZHENG Yayun, WANG Lan, et al. Application of CH₄/N₂ separation based on poly (styrene-*b*-isoprene-*b*-styrene) (SIS)-poly (dimethylsiloxane-co-methylhydrosiloxane) (PDMS-co-PMHS) crosslinked membrane[J]. Reactive and Functional Polymers, 2019, 142: 36-43.
- [48] 李雯, 王志, 李潘源, 等. 用于甲烷-氮气体系分离的膜技术研究进展 [J]. 化工学报, 2016, 67(2): 404-415.
LI Wen, WANG Zhi, LI Panyuan, et al. Progress in membrane technology for CH₄-N₂ separation[J]. CIESC Journal, 2016, 67(2): 404-415.
- [49] WU Ting, DIAZ M C, ZHENG Yihong, et al. Influence of propane on CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ separations in CHA zeolite membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 473: 201-209.
- [50] ALAM S F, KIM M Z, KIM Y J, et al. A new seeding method, dry rolling applied to synthesize SAPO-34 zeolite membrane for nitrogen/methane separation[J]. Journal of Membrane Science, 2020, 602: 117825.
- [51] RIVERA-RAMOS M E, HERNÁNDEZ-MALDONADO A J. Adsorption of N₂ and CH₄ by ion-exchanged silicoaluminophosphate nanoporous sorbents: Interaction with monovalent, divalent, and trivalent cations[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(14): 4991-5002.
- [52] LI Shiguang, FALCONER J L, NOBLE R D, et al. Modeling permeation of CO₂/CH₄, CO₂/N₂, and N₂/CH₄ mixtures across SAPO-34 membrane with the maxwell-stefan equations[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2007, 46(12): 3904-3911.
- [53] LI Shiguang, ZONG Zhaowang, ZHOU S J, et al. SAPO-34 Membranes for N₂/CH₄ separation: Preparation, characterization, separation performance and economic evaluation[J]. Journal of Membrane Science, 2015, 487: 141-151.
- [54] ZONG Zhaowang, FENG Xuhui, HUANG Yi, et al. Highly permeable N₂/CH₄ separation SAPO-34 membranes synthesized by diluted gels and increased crystallization temperature[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 224: 36-42.
- [55] HUANG Yi, WANG Lei, SONG Zhuonan, et al. Growth of high-quality, thickness-reduced zeolite membranes towards N₂/CH₄ separation using high-aspect-ratio seeds[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 54(37): 10843-10847.
- [56] ZHANG Yanfeng, AVILA A M, TOKAY B, et al. Blocking defects in SAPO-34 membranes with cyclodextrin[J]. Journal of Membrane Science, 2010, 358(1/2): 7-12.
- [57] ZHOU Junjie, ZHOU Chen, XU Kai, et al. Seeding-free synthesis of large tubular zeolite FAU membranes for dewatering of dimethyl carbonate by pervaporation[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2020, 292: 109713.

- [58] YU Liang, ZENG Changfeng, WANG Chongqing, et al. In situ impregnation–gelation–hydrothermal crystallization synthesis of hollow fiber zeolite NaA membrane[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2017, 244: 278-283.
- [59] REHMAN R U, SONG Qingnan, PENG Li, et al. Hydrophobic modification of SAPO-34 membranes for improvement of stability under wet condition[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2019, 27(10): 2397-2406.
- [60] DAS J K, DAS N, ROY S N, et al. The growth of SAPO-34 membrane layer on support surface for gas permeation application[J]. *Ceramics International*, 2012, 38(1): 333-340.
- [61] MU Yibing, CHEN Huanhao, XIANG Huan, et al. Defects-healing of SAPO-34 membrane by post-synthesis modification using organosilica for selective CO₂ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 575: 80-88.
- [62] XIAO Wei, CHEN Zhan, ZHOU Liang, et al. A simple seeding method for MFI zeolite membrane synthesis on macroporous support by microwave heating[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2011, 142(1): 154-160.
- [63] WU Xiaowei, LI Yuqin, CHEN Xinyu, et al. Preparation of chabazite zeolite membranes by a two-stage varying-temperature hydrothermal synthesis for water-ethanol separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 234: 116055.
- [64] HAYAKAWA E, HIMENO S. Synthesis of all-silica ZSM-58 zeolite membranes for separation of CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ gas mixtures[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2020, 291: 109695.
- [65] KARAKILIÇ P, WANG Xuerui, KAPTEIJN F, et al. Defect-free high-silica CHA zeolite membranes with high selectivity for light gas separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 586: 34-43.
- [66] JIANG Haiyang, ZHANG Baoquan, LIN YS, et al. Synthesis of zeolite membranes[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2004, 49(24): 2547.
- [67] WU Ting, DIAZ M C, ZHENG Yihong, et al. Influence of propane on CO₂/CH₄ and N₂/CH₄ separations in CHA zeolite membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2015, 473: 201-209.
- [68] LI Yanmei, HE Shengnan, SHU Chaojiu, et al. A facile approach to synthesize SSZ-13 membranes with ultrahigh N₂ permeances for efficient N₂/CH₄ separations[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 632: 119349.
- [69] ZONG Zhaowang, CARREON M A. Thin SAPO-34 membranes synthesized in stainless steel autoclaves for N₂/CH₄ separation[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 117-123.
- [70] ZONG Zhaowang, EL SAIDI S K, THALLAPALLY P K, et al. Highly permeable AlPO-18 membranes for N₂/CH₄ separation[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(14): 4113-4118.
- [71] 樊燕芳, 王启祥, 崔峻巍. 碳分子筛膜的微观结构调变与气体分离性能优化研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2021, 41(2): 117-126.
- FAN Yanfang, WANG Qixiang, CUI Junwei. Recent progress of tailoring microstructure and gas separation performance of carbon molecular sieve membranes[J]. *Membrane Science and Technology*, 2021, 41(2): 117-126.
- [72] CARREON M A. Molecular sieve membranes for N₂/CH₄ separation[J]. *Journal of Materials Research*, 2018, 33(1): 32-43.
- [73] HOSSEINI S S, CHUNG T S. Carbon membranes from blends of PBI and polyimides for N₂/CH₄ and CO₂/CH₄ separation and hydrogen purification[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 328(1/2): 174-185.
- [74] NING Xue, KOROS W J. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation[J]. *Carbon*, 2014, 66: 511-522.
- [75] KOROS W J, NING Xue. Carbon molecular sieve membranes for nitrogen/methane separation: WO2014/070789 A1[P]. 2014-05-08.
- [76] ZHANG Chen, KOROS W J. Ultrasensitive carbon molecular sieve membranes with tailored synergistic sorption selective properties[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(33): 1701631.
- [77] YU H J, SHIN J H, LEE A S, et al. Tailoring selective pores of carbon molecular sieve membranes towards enhanced N₂/CH₄ separation efficiency[J]. *Journal of Membrane Science*, 2021, 620: 118814.
- [78] CARO J. Are MOF membranes better in gas separation than those made of zeolites?[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2011, 1(1): 77-83.
- [79] CHUNG Y G, HALDOUPIS E, BUCIOR B J, et al. Advances, updates, and analytics for the computation-ready, experimental metal–organic framework database: CoRE MOF 2019[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2019, 64(12): 5985-5998.
- [80] FURUKAWA H, GO Y B, KO N, et al. Isoreticular expansion of metal-organic frameworks with triangular and square building units and the lowest calculated density for porous crystals[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(18): 9147-9152.
- [81] 周胜, 侯倩倩, 魏嫣莹, 等. 金属有机骨架膜的制备与应用进展[J]. *化工进展*, 2019, 38(1): 467-484.
- ZHOU Sheng, HOU Qianqian, WEI Yanying, et al. Recent progress on the preparation and applications of metal organic framework
- [82] LI Dongze, CHEN Lei, LIU Gang, et al. Porous metal–organic frameworks for methane storage and capture: Status and challenges[J]. *New Carbon Materials*, 2021, 36(3): 468-496.
- [83] CHANG Miao, ZHAO Yingjie, LIU Dahuan, et al. Methane-trapping metal–organic frameworks with an aliphatic ligand for efficient CH₄/N₂ separation[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(1): 138-142.
- [84] 马蕾, 张飞飞, 宋志强, 等. 金属有机骨架材料用于吸附分离 CH₄ 和 N₂ 的研究进展[J]. *化工进展*, 2021, 40(9): 5107-5117.
- MA Lei, ZHANG Feifei, SONG Zhiqiang, et al. Development of metal-organic frameworks in adsorptive separation of CH₄-N₂[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2021, 40(9): 5107-5117.
- [85] 常苗. 用于 CH₄-N₂ 和 SF₆-N₂ 吸附分离的金属–有机骨架材料的合成与性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2020.
- CHANG Miao. Synthesis and performance study of metal-or-

- ganic frameworks materials for adsorption separation of $\text{CH}_4\text{-N}_2$ and $\text{SF}_6\text{-N}_2$ [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020.
- [86] 戴琼斌, 刘宏斌, 夏启斌, 等. 一种新的颗粒炭材料的制备及其高效分离甲烷氮气性能[J]. 化工学报, 2021, 72(8): 4196-4203.
- DAI Qiongbao, LIU Hongbin, XIA Qibin, et al. Preparation of new granular carbon material and its efficient separation of methane and nitrogen[J]. CIESC Journal, 2021, 72(8): 4196-4203.
- [87] SHAH M, MCCARTHY M C, SACHDEVA S, et al. Current status of metal-organic framework membranes for gas separations: Promises and challenges[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(5): 2179-2199.
- [88] DOU Zhongshang, CAI Jianfeng, CUI Yuanjing, et al. Preparation and gas separation properties of metal-organic framework membranes[J]. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie, 2015, 641(5): 792-796.
- [89] LIANG Yueyao, ZHANG Ruquan, QIAO Zhihua, et al. Regulating interface nucleus growth of CuTCPP membranes via polymer collaboration method[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 282(Part A): 120045.
- [90] WINARTA J, MESHRAM A, ZHU Feifei, et al. Metal-organic framework-based mixed-matrix membranes for gas separation: An overview[J]. Journal of Polymer Science, 2020, 58(18): 2518-2546.
- [91] LI Sipei, LIU Yang, WONG D A, et al. Recent advances in polymer-inorganic mixed matrix membranes for CO_2 separation[J]. Polymers, 2021, 13(15): 2539.
- [92] LIN Rijia, HERNANDEZ B V, GE Lei, et al. Metal organic framework based mixed matrix membranes: An overview on filler/polymer interfaces[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(2): 293-312.
- [93] ZHANG Simeng, OU Ranwen, MA Hongyu, et al. Thermally regenerable metal-organic framework with high monovalent metal ion selectivity[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 405: 127037.
- [94] SONG Yimeng, YANG Donghui, YU Shengnan, et al. Hybrid membranes with Cu (II) loaded metal organic frameworks for enhanced desulfurization performance[J]. Separation and Purification Technology, 2019, 210: 258-267.
- [95] WANG Shumin, GUO Qingping, LIANG Shujun, et al. $[\text{Ni}_3(\text{HCOO})_6]/\text{poly}(\text{styrene-}b\text{-butadiene-}b\text{-styrene})$ mixed-matrix membranes for CH_4/N_2 gas separation[J]. Chemical Engineering & Technology, 2018, 41(2): 353-366.
- [96] WANG Shumin, GUO Qingping, LIANG Shujun, et al. Preparation of Ni-MOF-74/SBS mixed matrix membranes and its application of CH_4/N_2 separation[J]. Separation and Purification Technology, 2018, 199: 206-213.
- [97] MIRI S, OMIDKHAH M, AMOOGHIN A E, et al. Membrane-based gas separation accelerated by quaternary mixed matrix membranes[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2020, 84: 103655.
- [98] GHASEMI ESTAHBANATI E, OMIDKHAH M, EBADI AMOOGHIN A. Interfacial design of ternary mixed matrix membranes containing Pebax 1657/silver-nanopowder/[BMIM][BF₄] for improved CO_2 separation performance[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2017, 9(11): 10094-10105.
- [99] PEREZ E V, BALKUS K J JR, FERRARIS J P, et al. Mixed-matrix membranes containing MOF-5 for gas separations[J]. Journal of Membrane Science, 2009, 328(1/2): 165-173.
- [100] PEREZ E V, BALKUS K J, JR, FERRARIS J P, et al. Metal-organic polyhedra 18 mixed-matrix membranes for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2014, 463: 82-93.
- [101] LI Hao, TUO Linghan, YANG Kai, et al. Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO_2 selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid[J]. Journal of Membrane Science, 2016, 511: 130-142.
- [102] MA Jing, YING Yunpan, GUO Xiangyu, et al. Fabrication of mixed-matrix membrane containing metal-organic framework composite with task-specific ionic liquid for efficient CO_2 separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(19): 7281-7288.
- [103] KANG Zixi, FAN Lili, SUN Daofeng. Recent advances and challenges of metal-organic framework membranes for gas separation[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(21): 10073-10091.
- [104] ALTINTAS C, KESKIN S. Molecular simulations of MOF membranes and performance predictions of MOF/polymer mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separations[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7(2): 2739-2750.
- [105] DEMIR H, CRAMER C J, SIEPMANN J I. Computational screening of metal-organic frameworks for biogas purification[J]. Molecular Systems Design & Engineering, 2019, 4(6): 1125-1135.
- [106] YANG Tingxu, XIAO Yuchang, CHUNG T S. Poly-/metal-benzimidazolenano-composite membranes for hydrogen purification[J]. Energy & Environmental Science, 2011, 4(10): 4171-4180.
- [107] XIAO Yuanlong, GUO Xiangyu, HUANG Hongliang, et al. Synthesis of MIL-88B (Fe)/Matrimid mixed-matrix membranes with high hydrogen permselectivity[J]. RSC Advances, 2015, 5(10): 7253-7259.
- [108] ZHANG Chen, ZHANG Kuang, XU Liren, et al. Highly scalable ZIF-based mixed-matrix hollow fiber membranes for advanced hydrocarbon separations[J]. AIChE Journal, 2014, 60(7): 2625-2635.

(修改回稿日期 2022-03-16 编辑 罗冬梅)



本文互动