

基于 Incopat 专利信息的膜法天然气提氦技术发展态势分析

张超^{1,2}, 郑佩君³, 费鹏飞¹, 路厚源⁴, 罗双江^{3*}

(1. 中国科学院 文献情报中心, 北京 100190;

2. 中国科学院大学 经济与管理学院 信息资源管理系, 北京 100190;

3. 中国科学院 过程工程研究所, 北京 100190; 4. 山西大学 经济与管理学院, 太原 030006)

摘要: 氦是一种与天然气伴生的不可再生惰性气体, 在高温气冷堆、核磁共振、半导体制造和大科学装置等领域都发挥着不可替代的作用. 近年来, 全球氦气的消耗量逐年增加, 但氦气的生产能力无法满足其消费量. 开发低成本、高效率的天然气提氦技术具有重要意义. 本文使用 Incopat 全球专利检索和分析系统, 精确检索了天然气提氦的相关专利技术, 介绍氦气分离领域专利的总体情况和揭示重点专利, 系统总结和讨论了该技术的发展趋势. 通过对重点专利技术的深入分析发现, 中国、美国、日本、德国和俄罗斯的技术创新能力和活跃程度相对较高, 是该技术领域的专利主要持有国, 前三位的提氦技术为深冷法、膜分离法和多技术耦合法, 膜分离技术是重点专利中快速发展的分离技术; 本文从膜材料和膜分离工艺两个方向, 重点概述天然气提氦膜分离技术最新研究进展. 研究发现, 开发和设计具有成本效益的膜工艺, 例如膜分离与低温技术耦合工艺等进行系统集成和优化, 是进一步提高提氦经济性的关键. 本文旨在揭示天然气提氦技术, 尤其是膜分离氦气技术的全球研发态势, 帮助研究人员准确把握研究趋势, 为科研机构制定科学政策和战略计划提供支持.

关键词: 天然气提氦; 专利分析; 膜分离

中图分类号: TQ460.6+4 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2024)03-0163-11

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2024.03.019

氦气是一种沸点最低、电离能最高、分子尺寸最小、导热性极好的气体, 同时也是不可再生的稀缺性战略资源, 目前被广泛应用于各种科学和工业领域, 如在半导体制造、医用核磁共振、大科学装置中的低温超导设备、高端装备气密检测、焊接保护气、航空

航天发射、深海潜水呼吸气及特种金属冶炼等方面氦气都具有重要的用途^[1-2]. 随着社会的不断发展和进步, 全球对氦气的需求不断增长, 2005~2015年, 全球氦气消费量增长130%, 导致供需矛盾不断扩大^[3]. 氦气资源在世界范围内的分布也极不平衡,

收稿日期: 2023-08-25; 修改稿收到日期: 2023-11-27

基金项目: 中国科学院文献情报建设能力建设专项资助; 支撑产业链供应链自主可控的产业创新情报研究(EI291115); 中国科学院稳定支持基础研究领域青年团队项目(YSBR-017)

第一作者简介: 张超(1982-), 女, 山东滨州人, 博士, 研究馆员, 主要研究方向为化工能源领域学科情报研究. * 通讯作者, E-mail: sjluo@ipe.ac.cn

引用本文: 张超, 郑佩君, 费鹏飞, 等. 基于 Incopat 专利信息的膜法天然气提氦技术发展态势分析[J]. 膜科学与技术, 2024, 44(3): 163-173.

Citation: Zhang C, Zheng P J, Fei P F, *et al.* Analysis of the development trend of helium recovery from natural gas technology based on incopat patent information[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2024, 44(3): 163-173.

其中美国是世界上氦资源最丰富的国家,占世界总储量的 40% 以上.我国对氦气的需求量居全球第二,我国已探明氦气储量 11 亿 m^3 ,其中可直接采收的氦资源总量不到全球的 0.1%,因此我国超过 95% 的氦气都依赖于进口,是严重的“卡脖子”气体.因此,发展高效、低成本的提氦新技术对于提高我国氦资源的利用率、维护氦资源安全具有重要意义.

目前规模储量的氦气均来自天然气伴生气,美国于 1903 年在堪萨斯州(Kansas) Dexter 油井发现氦气,从 20 世纪 20 年代开始由天然气中提取氦气,成为了世界上首个掌握工业制备高纯氦的国家^[4].目前天然气提氦技术主要有低温法、膜分离法和变压吸附法(PSA)等^[5].其中,低温精馏法是目前世界各国从天然气中提取氦气广泛采用的方法.据统计,目前美国有提氦工业化装置 17 套.其中,7 套装置采用深冷工艺生产粗氦;5 套装置采用深冷工艺生产 A 级氦和液氦;5 套装置采用变压吸附与膜分离组合工艺^[6].在国内,已经逐步开展了低温精馏、低温吸附、变压吸附、氦液化、膜分离等多项关键技术的研发.1986 年,大化所与有关单位合作,用国产中空纤维膜从含氦体积分数 0.2% 的天然气中浓缩氦体积分数至 1.2%.2012~2016 年,天邦膜技术中心与中石化合作建成了地热水溶氦“膜法提浓+变压吸附”现场试验装置,得到摩尔分数 99% 的氦气;2017 年起中国科学院理化技术研究所联合相关企业,采用低温精馏结合低温液化等技术,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 LNG-BOG 提氦、液化装备,应用于宁夏盐池某天然气液化厂.中科富海等采用低温精馏技术于 2021 年在内蒙古万瑞建成 LNG 联产提氦装置,年产 50 万 m^3 氦气.中石化联合中科院过程所等于 2022 年 11 月在重庆建成膜与低温吸附技术的 BOG 提氦项目,可年产高纯氦 20 t 以上^[6].近年来,越来越多的材料和技术不断被报道,天然气提取氦气的技术得到了不断的进步和创新^[7-10].

为准确掌握天然气提氦的发展现状,绘制天然气提氦技术发展趋势的“地形图”,本论文基于 Incopat 全球专利检索和分析系统,采取文献计量学方法全面分析了天然气提氦技术的发展趋势,并重点梳理了近年来膜分离技术在天然气提氦中最新研究进展,为科研管理者了解天然气中提取氦气的全球技术布局和发展趋势提供参考.

1 天然气中提取高纯氦气技术专利研发情况

为保证检索的全面性,首先在 Incopat 数据库中进行相关主题检索,经过人工判读后,共检索得到与“高纯氦气分离”相关的 330 项同族专利文献(检索时间 2022 年 12 月).对检索出的数据采用 DDA 和 Excel 等工具进行分析,结果如下.

1.1 总体情况分析

1.1.1 专利申请趋势

氦气分离领域近 20 年全球专利申请趋势见图 1.2012 年之前每年仅有个位数专利申请,近 5 年专利申请量增长明显,尤其是 2020 年,有 40 项相关专利申请.因专利申请到公开具有滞后性(最长可达 18 个月),因此目前仍有大量专利处于未公开状态,因此该趋势图中未能很好展示 2020 年以后的专利申请态势.

由于氦气的分离提纯与天然气的开采有直接联系,结合天然气产业来看,目前氦气行业被巨头垄断,几乎没有外来挑战者,因此氦气分离提纯领域的市场创新活跃度并不高.但由于氦气独特的物理与化学性质,氦气被越来越多地应用于航天、半导体等高新技术领域.特别是 2020 年后,全球半导体需求的持续增加,全球对于氦气的需求量也持续上升,导致该领域近两年的专利申请趋势明显上升.

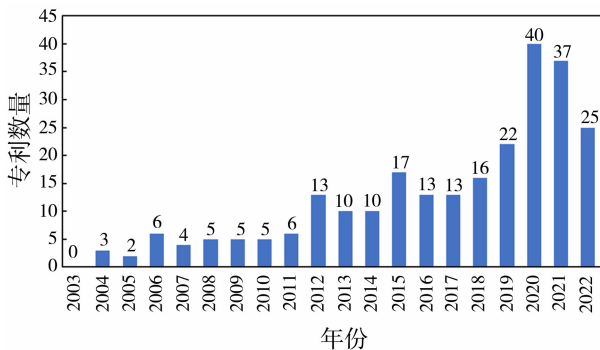


图 1 氦气分离领域全球专利申请趋势

Fig. 1 Global patent application trends in helium separation

1.1.2 地域分布

(1) 技术来源国/地区排名

氦气分离技术主要来源于中国、美国、日本、德国和俄罗斯.这 5 个国家的技术创新能力和活跃程度相对较高,是该技术领域的专利主要持有国

(图 2). 从主要技术来源国的年度申请趋势来看(图 3), 日本、美国、俄罗斯、德国在该领域的专利布局比较提前, 较早认识到氦气在未来国家工业产业发展中的地位, 并进行了相关的专利布局. 而中国是在 2009 年才开始申请相关专利, 专利申请数量也比较少, 直至 2019 年后, 专利申请进入爆发态势.

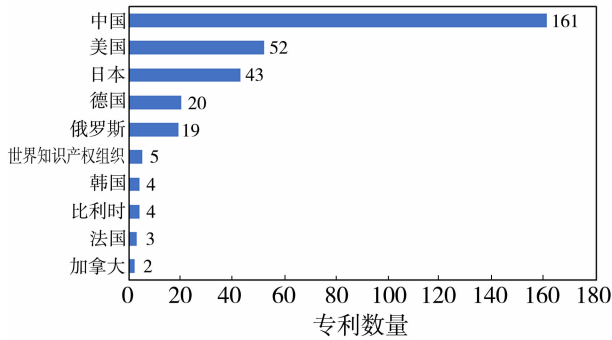


图 2 氦气分离领域专利申请主要来源国分布
Fig. 2 Distribution of main source countries for patent applications in the field of helium separation

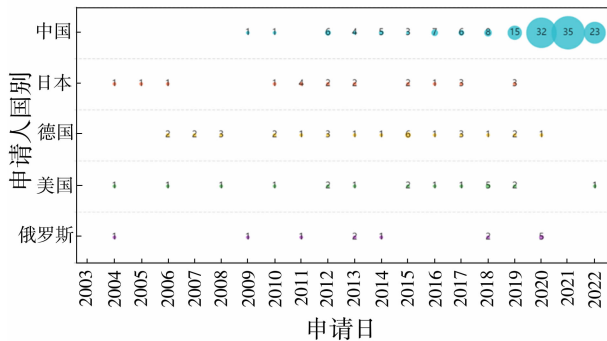


图 3 氦气分离领域专利申请主要来源国年度申请趋势
Fig. 3 Annual application trends of major source countries for patent applications in the field of helium separation

(2) 目标市场国/地区排名

专利的目标市场国, 表示相关技术主要布局的国家/地区, 而专利申请量的多少在一定程度上反映了氦气产业的受关注程度. 从图 4 氦气分离领域专利申请目标市场国分布, 可以看出日本、中国、美国、欧洲、俄罗斯的是主要的氦气分离技术持有国. 从图 5 的年度增长趋势来看, 中国的氦气市场越来越多开始受到企业的关注, 是未来氦气消费市场的增长点, 其次是日本、美国、欧洲地区.

1.2 专利研发技术构成

对天然气中提取氦气 330 项同族专利进行了归类分析, 发现深冷法提纯氦气相关专利有 106 项, 占

比 32%, 其次为膜分离法, 共有 69 项同族专利, 占比 21%, 多技术组合法同族专利 55 项, 占比 17% (见图 6).

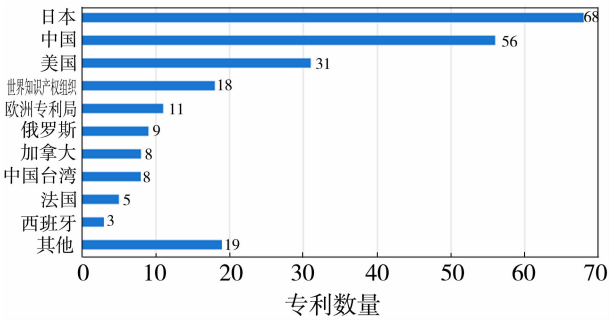


图 4 氦气分离领域专利申请目标市场国/地区分布

Fig. 4 Distribution of target market countries for patent applications in the field of helium separation

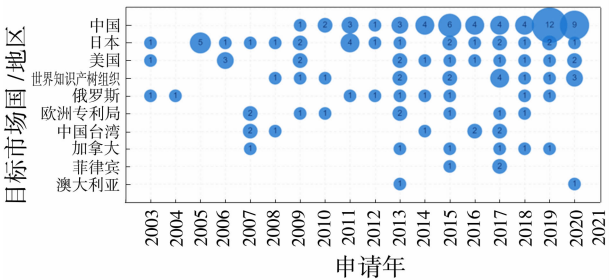


图 5 氦气分离领域专利申请主要目标市场国/地区年度趋势
Fig. 5 Annual trends of major target market countries for patent applications in the helium separation field

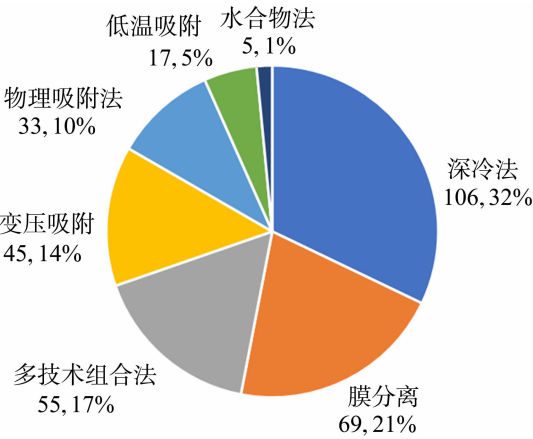


图 6 天然气提取氦气专利技术占比图
Fig. 6 Proportion of patented technology for extracting helium from natural gas

氦气分离领域专利技术构成主要集中在惰性气体、化合物、气体分离的方法或者设备, 同时也是

各企业或机构的近年来重点发展的技术,各分离领域专利构成见表 1.

表 1 氦气分离领域专利技术构成

Table 1 Composition of patented technologies in the field of helium separation

分类号	定义	数量	占比/%
C01B23	惰性气体;其化合物(液化入 F25J)[2006. 01]	75	34. 88
B01D53	气体或蒸气的分离;从气体中回收挥发性溶剂的蒸气;废气例如发动机废气、烟气、烟雾、烟道气或气溶胶的化学或生物净化(通过冷凝作用回收挥发性溶剂入 B01D5/00;升华入 B01D7/00;冷凝阱,冷挡板入 B01D8/00;难凝聚的气体和空气用液化方法分离入 F25J3/00) ^[3,5] [2006. 01]	63	29. 30
F25J3	使用液化或固化作用进行分离气体混合物成分的方法或设备[2006. 01]	26	12. 09
C01B3	氢;含氢混合气;从含氢混合气中分离氢;氢的净化(用固体碳质物料生产水煤气或合成气入 C10J) ^[3] [2006. 01]	13	6. 05
B01D71	以材料为特征的用于分离工艺或设备的半透膜;其专用制备方法	11	5. 12
B01D69	以形状、结构或性能为特征的用于分离工艺或设备的半透膜;其专用制备方法 ^[5]	7	3. 26
B01J20	固体吸附剂组合物或过滤助剂组合物;用于色谱的吸附剂;用于制备、再生或再活化的方法[2006. 01]	6	2. 79
B01D63	用于半透膜分离工艺的一般设备 ^[5] [2006. 01]	5	2. 33
C10L3	气体燃料;天然气;用不包含在小类 C10G, C10K 的方法得到的合成天然气;液化石油气 ^[5] [2006. 01]	5	2. 33
B01D46	为从气体或蒸汽中分离分散颗粒而专门改进的过滤器或过滤工艺(过滤元件 B01D 24/00—B01D 35/00;过滤材料 B01D 39/00;过滤器 B01D 41/00 外的再生)[2022. 01]	4	1. 86

1. 3 五局流向图

从图 7 氦气分离中、美、欧、日、韩的五局的专利流向可以发现,技术申请国的相关专利技术也大都布局在本国. 这是因为氦气产业集中度很高,其来源是自然资源,全球制造商有限. 同时,氦气作为不可再生的能源,各生产国都制定了相关政策以确保持续使用氦气,因此该领域市场有严重的地方政府保护壁垒. 从图 7 可以看到中国 39 件专利申请 100% 布局在中国,并没有进入到全球其他国家或地区. 而

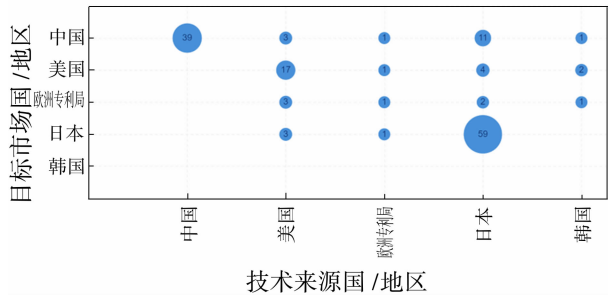


图 7 氦气分离技术专利中、美、欧、日、韩的专利流向
Fig. 7 The patent flow of helium separation technology in the five bureaus of China, the United States, Europe, Japan, and South Korea

美国、日本除大量布局本土外,还在其他国家或地区及进行布局. 韩国则与中国完全相反,可能由于天然气资源缺乏,全部氦气分离领域的相关专利都布局在其他国家或地区.

1. 4 天然气中提取氦气技术领域重点专利

被引用次数排名前 15 位的专利详见表 2,其中被引用最高的专利为美国空气化工的“从多组分气流中回收氦的方法”,被引用数达到 105 次. 15 项专利中有 8 项专利使用了膜分离技术,分别为:“从多组分气流中回收氦的方法”发明专利涉及一种通过基于半透膜的单元与非膜型分离单元集成来实现从含有氦气和至少一种其它组分的气体混合物中回收氦气的有效方法^[11];“强化氦气回收”发明专利所公开的混合膜和变压吸附方法可从体积分数为 0. 5%~5% 氦的源物流中回收氦,并将氦浓缩至体积分数大于 98%. 该工艺由膜分离和两个串联使用的变压吸附构成^[12];“一种多级气体分离制备高纯轻气的方法”发明专利涉及采用多级聚合物分离膜装置分离氦气和氢气的方法^[13];“氦的提纯”发明专利采用低温精馏和多级膜分离耦合的方法从空气中分离氦气^[14];“一种天然气液化含氮尾气提纯氦气

的系统”实用新型专利公开了一种从天然气液化中提纯氦气的系统,其主要包括压缩、膜分离、变压吸附、脱氧单元、多段脱氢单元^[15];“超纯氦纯化装置”实用新型公开了一种超纯氦纯化装置,包括原料泵、缓冲罐、膜式增压机、纯化器、超纯氦灌装单元、压力表和活化再生单元^[16];“从天然气体中提取氦的方

法”发明专利包括加压浓缩、低温精馏、膜分离和吸附分离及清洗的方法,获得纯度较高的氦气成分^[17];“一种高纯氦气的生产方法”发明专利公开了一种生产高纯度氦的方法,其特征在于,使用多个中空纤维膜分离组件,由氦气体积分数为 40%~90%的粗氦气来制造体积分数 99.99%以上的高纯氦气^[18].

表 2 氦气分离领域被引用最多的专利

Table 2 The most cited patent in the field of helium separation

专利号	引用	专利名称	申请时间	专利权人(非著名公司名称最好用英文或原文,不必翻译成中文名)	分离方法
US4717407A	105	Process for recovering helium from a multi-component gas stream	1988-01-05	美国空气化工(美国)	膜分离
US5632803A	88	Enhanced helium recovery	1997-05-27	NITROTEC CORP, IACX ENERGY	膜分离+变压吸附
US6083301A	67	Process for purifying inert fluids by adsorption on LSX zeolite	2000-07-04	Air Liquide	吸附
US5064446A	57	Method of preparing high purity light gas by multiple-step gas separation	1991-11-12	宇部兴产株式会社	膜分离
US4675030A	55	Purification of helium	1987-06-23	COSTAIN OIL GAS & PROCESS	膜分离
US3683589A	32	Helium purifier	1972-08-15	SEITZ CHARLES A, BODINE WINSTON M	吸附
JP2001248964A	30	ガス精製装置およびガス精製方法	2001-09-14	エアウォーターハイドロ	低温精馏
US5542966A	28	Helium recovery	1996-08-06	NITROTEC CORP, IACX ENERGY	吸附
US5080694A	27	Process for helium recovery	1992-01-14	Bergwerksverband Gmbh	变压吸附
US20040050094A1	19	Method and installation for purifying and recycling helium and use in optical fibre manufacture	2004-03-18	Air Liquide	低温精馏
US3512368A	12	Helium and nitrogen containing fuel product recovery	1970-05-19	菲利浦石油公司	低温精馏
CN210237128U	11	一种天然气液化含氮尾气提纯氦气的系统	2020-04-03	江苏保埃罗环保科技有限公司,成都泽嘉华飞科技有限责任公司	膜分离+变压吸附
US5806340A	9	High purity nitrogen generator unit and method	1998-09-15	缔酸株式会社	低温精馏
CN202030525U	8	超纯氦纯化装置	2011-11-09	上海浦江特种气体有限公司	膜分离
RU2478569C1	8	СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГЕЛИЯ ИЗ ПРИРОДНОГО ГАЗА	2013-04-10	STOLJAREVSKIJ ANATOLIJ JAKOVLEVICH	低温精馏+膜分离
US20030221448A1	7	Method of producing high-purity helium	2003-12-04	Toyo Engineering Corporation	膜分离

2 天然气提氮膜分离技术最新研究进展

天然气提氮专利技术分析发现,膜分离技术的专利申请数量排名第二,被引用最多的15项专利中,有8项专利采用的是膜分离技术.说明膜分离技术是天然气提氮中快速发展的分离技术.本节重点对天然气提氮膜分离技术最近研究进展进行总结.

气体分离膜技术因分离过程不涉及相变,具有绿色、高效、节能的显著优点,为低成本天然气提氮提供了新机遇^[19].相比深冷分离法,膜分离技术具有投资成本低、占地面积小、规模扩大和单元开发简单、设备数量少且无移动部件、安装方便、工艺灵活性、环境影响低、可靠性高以及膜组件易于更换的优点^[20].因此开发气体分离膜与低温吸附或者低温精馏的耦合提氮技术被认为是实现低成本天然气提氮的有效途径,即通过膜分离富集的粗氮再经低温吸附或低温精馏得到高纯氮.膜富集得到氮气的纯度决定了低温吸附或低温精馏的设备投资和运行成本,因此膜分离技术也是实现低成本天然气提氮的关键^[21].通常,天然气的主要成分包括体积分数高达90%的甲烷与氮气等,为了从天然气中分离和回收氮气,研究人员主要关注He/CH₄和He/N₂分离^[22].然而,随着越来越多低品位含氮天然气田被发现和开采,He/H₂和He/CO₂的有效分离也逐渐引起科研人员的关注^[7].

2.1 膜材料

在膜法天然气提氮中,膜材料的分离性能(即渗透系数、分离系数和膜稳定性)是决定氮气纯度、回收率和提氮经济性的关键^[19].氮气分离常用的分离膜种类主要包括无机膜、聚合物膜和混合基质膜3种类型.

2.1.1 无机膜

在诸多无机材料中,二氧化硅是氮分离的先驱膜材料^[23].二氧化硅具有较高的化学稳定性、热稳定性以及较高的机械强度,其毛细管壁紧密,仅允许氮气通过,并且天然气的其他成分不可渗透.但是由于其刚性结构,二氧化硅膜只能以管状模块的形式制成,这使得制造过程复杂且昂贵^[7].Homa^[24]提出了一种提高无机/硅胶膜系统的选择性和渗透性的新工艺,以消除昂贵的级间压缩.对于氮气摩尔分数3%~5%的天然气进料,投资降低23%~57%,运营成本降低3%~5%.相比之下,对于摩尔分数2%的氮气进料,新系统的年运行成本减少34%.

碳分子筛(CMS)膜是另一种无机膜,专门用于小尺寸气体分子(如He和H₂)和其他气体的分离^[25].CMS具有高选择性和渗透性以及耐腐蚀性环境中的耐用性,并且能够在高达6.89 MPa的高压和高温条件下工作^[26].早在1970年代,科研人员就开始在实验室开展CMS膜用于氮气分离的研究^[27].CMS膜通常是通过控制碳化温度和气氛热解聚合物前体来制备^[28].CMS膜的孔隙特性以及膜分离性能主要取决于碳化温度、前驱体类型和碳化气氛,当碳化温度升高时,CMS膜的He渗透率逐渐降低,He/N₂和He/CH₄选择性逐渐提高^[29].各种聚合物,如聚酰亚胺,纤维素,聚苯并咪唑(PBI),聚丙烯腈和聚(环氧亚苯基)等已被用作CMS膜制造的前体,用于氮气分离^[30].Jiao等^[31]报道了通过稀土和咪唑在含三碟烯聚苯并咪唑(TPBI)前体中的配位来调节CMS膜的气体分离性能.通过优化热解条件和稀土掺杂量,CMS膜表现出较高的He渗透性和高He分离选择性.

2.1.2 有机-无机杂化分离膜

MOFs相比传统的多孔材料(如分子筛、碳材料、硅胶等)具有更加丰富的孔结构、可控可调的表面性质等,其在气体分离方面受到了研究人员的高度关注^[32].近年来,MOFs膜已被深入研究用于各种气体分离应用,包括CO₂/CH₄^[33]、CO₂/H₂^[34]、H₂/CH₄^[35]、CO₂/N₂^[36]和He分离^[37].尽管在MOFs的制备中使用了不同的有机配体和金属离子,但所报道的MOF膜通常对He/CH₄和He/N₂的选择性仅分别为1~2和3~4.这可能是由MOFs晶体之间的非选择性空隙而导致的^[22].为了解决这个问题,Cehn等^[38]制造了由大单晶形成的ZIF-8膜,并测试了所得膜的气体渗透性能.无晶界的单晶膜表现出高达40.1的He/CH₄选择性和144.4的He/N₂选择性.然而,这种MOFs膜的单晶的尺寸为~400 μm,如何消除晶界缺陷非常具有挑战性.

2.1.3 聚合物膜

尽管二氧化硅等无机膜在实验室规模的研究中显示出非常优异的氮气分离性能,但其生产成本低、制备过程复杂阻碍了其商业化的进程.目前,聚合物膜以其低成本、良好的力学强度和可加工性而备受关注.它们可以很容易地以中空纤维和螺旋缠绕模块的形式制备,从而用于各种气体分离.由于我国大多数天然气中的氮含量非常低,提高膜分离性能不

仅可以降低氮回收成本,还可以使贫氮天然气田中的氮资源得到充分利用.然而,由于渗透性和选择性之间的权衡关系,高选择性膜通常表现出低渗透性,反之亦然.一些新膜材料的开发,如自具微孔聚合物(PIM)及其衍生物,具有非常高的 He 渗透系数,但其 He/N₂ 和 He/CH₄ 分离选择性相对较低^[39].与其它聚合物膜相比,聚酰亚胺分离膜具有良好的氮气分离选择性,但渗透速系数相对较小.在实际使用过程中,可以通过聚合物结构设计和降低选择层厚度等方法来增大聚酰亚胺膜材料的透速率^[40].由于聚酰亚胺膜材料气体分离性能优异,已经在天然气提氮领域得到应用.美国普利森膜、法液空和日本宇部兴产的工业化膜均采用聚酰亚胺膜材料制备天然气提氮膜组件,其中普利森膜的 He/CH₄ 和 He/N₂ 的选择性系数分别达到 120 和 50 左右^[41].

在所研究的聚合物材料中,全氟聚合物表现出超高 He 渗透性和较高的 He 分离选择性. Jiao 等^[42] 研究报道了新型的含三碟烯的聚苯并咪唑膜,其中三碟烯抑制分子链段堆积并引入构型自由体积以实现高渗透性,并通过多元酸掺杂调控膜材料的微孔结构提升尺寸筛选效应. Milad Yavari 等^[43] 研究了聚(全氟-2-甲基-1,3-二氧杂环戊烯)(PFMD)和聚(全氟化-2-甲基-4-甲基-1,3-三氧杂环戊烷)(PFMD)两种玻璃态全氟聚合物的 He 分离性能.结果显示 PFMD 的 He 渗透系数高达 560 Barrer, He/N₂ 和 He/CH₄ 分离选择性分别为 73 和 280. PFMD 的 He 渗透系数为 210 Barrer [$1 \text{ Barrer} = 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \text{ cm}^{-\text{Hg}^{-1}}$], He/N₂ 和 He/CH₄ 分离选择性分别为 297 和 1 615. 高渗透性和高选择性的结合使它们成为 He 分离的理想膜材料.然而,高成本和复杂的合成工艺仍然是其进一步工业化应用的主要障碍.如果能够降低合成成本,并且能够较容易地将这些材料制备成薄膜复合材料(TFC)膜,氟化聚合物可能成为用于 He 分离的明星膜材料.

2.1.4 混合基质膜

混合基质膜是由分散的多孔填料和连续的高分子基质共混而成^[44].混合基质膜结合了有机膜与无机膜材料的优点,被认为是一类能够具有克服 trade-off 效应和超越 Robeson 上限的新型膜材料^[45].

MOFs 是混合基质膜制备中常用的纳米添加剂之一.已有包括 ZIF-8、Cu-BTC、Cu-BDC、UiO-66 在内的多种 MOFs 被应用于制备 He 分离混合基质

膜^[29].为了克服混合基质膜多孔填料与高分子基质之间的界面相容性,有研究人员制备了含有功能化 UiO-66 颗粒与聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的混合基质膜,实验数据表明,MOFs 颗粒的功能化以获得更好的填料-基质相容性,是提高混合基质膜 He 分离性能的有效方法^[46].

理工清科(重庆)先进材料研究院有限公司公开了一种用于天然气中提取氮气的原位生长法制备混合基质膜的方法.通过在线性结构自具微孔聚合物(PIM-1)中原位生长 MOFs 填充材料,增强聚合物和 MOFs 颗粒之间的相互作用,避免 MOFs 材料的预先合成、干燥、再重新分散的过程,有效解决颗粒团聚及界面缺陷等问题,提升该材料的天然气提氮性能^[47].

2.2 膜分离工艺

尽管气体分离膜在天然气提氮中展现出明显的优势,但是仅依靠单级或者两级膜工艺并不能获得较高的氮气纯度^[48],因此与致力于开发新型膜材料相比,开发和设计具有成本效益的膜工艺对推动膜分离技术在天然气提氮中的规模化应用也是至关重要的^[49].

2.2.1 多级分离膜工艺

在天然气提氮过程中,当入口原料气中氮气的浓度相对较低时(例如天然气中的氮气质量分数为 0.05%~1%),膜分离过程会变得比较复杂.在较低的进料浓度下,即使提高气体入口压力或者同时增大膜面积,都不能从天然气中获得较高的氮气纯度和回收率.此时,可以通过使用级联、并联或串联等方式的多级膜工艺,达到更高的氮气分离效率和纯度^[50].

He 等^[51]报道膜系统的分离性能在很大程度上取决于工艺配置,并且单级膜单元不能同时实现高氮气回收率和高纯度.因此,从天然气中生产高纯度氮气需要多级膜系统来实现. M. Abdul Quader 等^[48]对氮气分离组合膜工艺进行了建模和成本分析,结果发现三级膜工艺可以实现体积分数 95% 的氮气回收率和最高纯度为体积分数 99% 的氮气流;第一和第二膜级选择具有高渗透性—中等选择性的分离膜和在第三膜阶段具有高选择性和中等渗透性的分离膜是成本较低的膜级配置方案.

德国赢创运营有限公司公开了一种三级连接膜法天然气提氮工艺,第一级膜分离的渗透气送入第三级膜分离,第三级的渗透气作为产品;第一级的渗

余气送入第二级膜分离,第二级的渗余气(贫氦气)出装置,第二级的渗透气和第三级的渗余气均返回至第一级的入口以提高氦气的收率.通过三级膜分离,可将氦气从体积分数 0.4% 提浓至 69.9%,氦气回收率为 65%^[52].

2.2.2 膜分离耦合工艺

为了获得纯度 >99.999% 的氦气,需要额外的分离工艺以除去其中的 H_2 、 H_2O 、 O_2 和 CO_2 等杂质^[48].因此,通常采用膜与其它分离技术耦合方式进行氦气的分离提纯.研究表明,低温、膜分离和 PSA 技术的耦合系能够从氦含量较低的天然气进料(体积分数为 2.1% He)中生产高纯度(体积分数为 99.99%)的氦气,同时将能耗和运营成本降至最低^[7].

M. Abdul Quader 等^[53]评估了 4 种不同的从液化天然气工厂预处理的天然气中回收氦气的混合膜蒸馏工艺,结果显示,具有蒸馏柱的流程设计可产生摩尔分数 90% 氦气,该气流在单级膜装置中进一步纯化,可以生产纯度高于摩尔分数为 99% 的 a 级氦气.

中国科学院理化技术研究所公开了一种膜和变压吸附组合回收氦气的方法.该方法采用两级膜分离,原料气经过压缩和预处理后送入一级膜分离器进行分离,一级膜分离的渗透气送入变压吸附单元进一步提浓,渗余气送入二级膜分离;二级膜分离的渗透气经加压后返回一级膜分离,渗余气排出装置.该工艺可从氦体积分数为 0.1% 的气体中回收氦气,提纯产品中氦体积分数大于 99%^[54].

3 结语与展望

通过对天然气提氦关键技术的专利技术进行分析梳理,得到如下结论:

1) 由于其独特的物理与化学性质,氦气被越来越广泛地应用到航天、半导体等高新技术领域,特别是 2020 年后,全球半导体需求的持续增加,全球对于氦气的需求量也持续上升,该领域近两年的专利申请趋势明显上升.

2) 氦气分离领域技术主要来源于中国、美国、日本、德国和俄罗斯,这 5 个国家/地区的技术创新能力和活跃程度相对较高,是该技术领域的专利主要持有国.而中国是在 2011 年才开始申请相关专利,专利申请数量也比较少,2019 年后,专利申请量增长明显.

3) 对氦气分离专利研发技术构成进行分析发

现占比前三位的技术为深冷法、膜分离法和多技术耦合法.

4) 从重点专利来看,被引用最多和专利家族数量最多的专利,其专利权人都为美国空气化工公司,该公司在氦气分离领域的拥有核心技术.由于膜分离技术具有的不涉及相变,大大降低工艺的能耗的优势,膜分离技术是重点专利中快速发展的分离技术.

5) 全球氦气的消耗量每年都在增加,但氦气的生产能力几乎无法满足其消费量.因此,开发低成本、高效率的天然气提氦新技术具有重要意义.近年来,气体分离膜技术被认为是一种很有前途的方法.

开发具有高分离性能的新型聚合物膜材料一直是降低氦气分离成本的关键,其次,对膜分离工艺以及其与低温技术耦合工艺等进行系统集成和优化是进一步提高提氦经济性的关键.发展过程模拟优化设计软件,系统考察不同工况对氦气纯度和回收率的影响规律,优化提氦集成工艺参数,从而为天然气提氦大规模工程化应用提供系统解决方案^[6].

参考文献:

- [1] 彭桂林, 龚 智, 章学华. 氦气提纯技术发展现状与应用分析[J]. 低温与超导, 2012, 40(6): 4-7.
- [2] 王 露. 二维多孔材料分子筛的理论研究[D]. 济南: 山东大学, 2021.
- [3] 周 军, 陈玉麟, 王璿清, 等. 氦气资源产量及市场发展现状分析[J]. 天然气化工, 2022, 47(5): 42-48.
- [4] 张 哲, 王春燕, 王秋晨, 等. 浅谈中国氦气供应链技术壁垒与发展方向[J]. 油气与新能源, 2022, 34(2): 14-19.
- [5] 李长俊, 张财功, 贾文龙, 等. 天然气提氦技术开发进展[J]. 天然气化工(C1 化学与化工), 2020, 45(4): 108-116.
- [6] 河南大学郑州校区学术发展部, 中国科学院院士张钊江: 突破核心技术 加速氦气国产化[EB/OL]. [2024-03-15]. <https://xsfbz.henu.edu.cn/info/1053/1251.htm>.
- [7] 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]. Chem Eng Process, 2017, 6(1): 296-318.
- [8] Hamed H. An innovative integrated process for helium and NGL recovery and nitrogen removal[J]. Cryogenics, 2021, 113(11): 103224.
- [9] Choi S S, Melhan M A, Abdulrahman A, et al. Prepa-

- ration and characterization of multilayer thin-film composite hollow fiber membranes for helium extraction from its mixtures[J]. *Sep Purif Technol*, 2019, 222(1):152–161.
- [10] Choi S H, Qahtani M S, Qasem E A. Multilayer thin-film composite membranes for helium enrichment[J]. *J Membr Sci*, 2018, 553(1):180–188.
- [11] Air Prod Chem. Process for recovering helium from a multi-component gas stream [P]. 美国专利, US4717407A. 1986-06-16.
- [12] Nitrotec Corp. PEnhanced helium recovery[P]. 美国专利, US08517469. 1995-08-21.
- [13] Ube Industries. Method of preparing high purity light gas by multiple-step gas separation[P]. 美国专利, US07199319. 1988-05-26.
- [14] Costain Petrocarbon. Purification of helium [P]. 美国专利, US06713572. 1985-03-18.
- [15] 西安保埃罗环保科技有限公司. System for purifying helium from natural gas liquefied helium-containing tail gas[P]. 中国专利, CN201920423931. 2019-03-29.
- [16] 上海浦江特种气体有限公司. Ultrapure helium purification equipment[P]. 中国专利, CN201120110987. 4. 2011-04-15.
- [17] Federal'noe Gosudarstvennoe Bjudzhetnoe Uchrezhdenie Natsional 'nyj Issledovatel' skij Tsentr Kurchatovskij Institut. Method of extracting helium from natural gas[P]. 俄罗斯专利, RU2478569C1. 2011-11-16.
- [18] Shoji K, Moriya A. Method of producing high-purity helium[P]. 美国专利, US10444052. 2003-05-22.
- [19] 郑佩君, 谢威, 白菊, 等. 气体分离膜技术在天然气提氮中的研究进展[J]. *膜科学与技术*, 2022, 42(6):168–177.
- [20] 栾永超, 熊亚林, 何广利, 等. 氢气分离膜研究进展[J]. *中国工程科学*, 2022, 24(3):140–152.
- [21] 张丽萍, 巨永林. 天然气及液化天然气蒸发气提氮技术研究进展[J]. *天然气化工(C1化学与化工)*, 2022, 47(5):32–41.
- [22] Scholes C A, Ghosh U. Helium separation through polymeric membranes: selectivity targets[J]. *J Membr Sci*, 2016, 520(1):221–230.
- [23] None. Process Could Hit Helium Jackpot[J]. *Chem Eng News*, 1958, 36(19):42.
- [24] Homa H, Iftekhar A K, Truls G. A novel cost-effective silica membrane based process for helium extraction from natural gas[J]. *Comput Chem Eng*, 2019, 121(2):633–638.
- [25] Pirouzfar V, Moghaddam A Z, Omidkhah M R, *et al.* Investigating the effect of dianhydride type and pyrolysis condition on the gas separation performance of membranes derived from blended polyimides through statistical analysis[J]. *J Ind Eng Chem*, 2014, 20(3):1061–1070.
- [26] Hosseini S S, Omidkhah M R, Zarringhalam M A, *et al.* Enhancing the properties and gas separation performance of PBI-polyimides blend carbon molecular sieve membranes via optimization of the pyrolysis process[J]. *Sep Purif Technol*, 2014, 122(1):278–289.
- [27] Ash R, Barrer R M, Lowson R T. Diffusion of helium through a microporous carbon membrane[J]. *Surf Sci*, 1970, 21(2):265–272.
- [28] Fu S, Sanders E S, Kulkarni S S, *et al.* Temperature dependence of gas transport and sorption in carbon molecular sieve membranes derived from four 6FDA based polyimides: Entropic selectivity evaluation[J]. *Carbon*, 2015, 95(1):995–1006.
- [29] Dai Z D, Deng J, He X Z, *et al.* Helium separation using membrane technology: Recent advances and perspectives [J]. *Sep Purif Technol*, 2021, 274(1):119044.
- [30] Lei L, Bai L, Lindbråthen A, *et al.* Carbon membranes for CO₂ removal: Status and perspectives from materials to processes[J]. *Chem Eng J*, 2020, 401(1):126084.
- [31] Jiao Y, Wu Q, Xu W, *et al.* Coordination enhancement of hydrogen and helium recovery in polybenzimidazole-based carbon molecular sieve membranes[J]. *Sep Purif Technol*, 2023, 315(1):123691.
- [32] 李立博, 王勇, 王小青, 等. 柔性金属有机骨架材料(MOFs)用于气体吸附分离[J]. *化工进展*, 2016, 35(6):1794–1803.
- [33] 李成帅, 舒震, 史德青, 等. 基于 MOFs 的混合基质膜在气体分离方面的研究进展[J]. *现代化工*, 2021, 41(11):63–66.
- [34] 马英楠, 何兴艳, 唐少华, 等. MOFs/PEI 混合基质膜的制备及 CO₂ 分离性能研究[J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(3):84–95.
- [35] 高逸飞, 易群, 齐凯, 等. MOFs 基膜材料的研究现状及其在 H₂/CH₄ 分离中的应用[J]. *化工进展*, 2022, 41(12):6395–6407.
- [36] 牛照栋, 张德华, 孟凡凡, 等. 锆基金属有机骨架材料的合成及其对 CO₂/N₂ 的吸附与分离性能研究[J]. *化工新型材料*, 2018, 46(10):123–125, 129.
- [37] Yoo B M, Shin J E, Lee H D, *et al.* Graphene and graphene oxide membranes for gas separation applications[J]. *Current Opinion Chem Eng*, 2017, 16(1):39

- 47.
- [38] Chen C, Ozcan A, Yazaydin A O, *et al.* Gas permeation through single-crystal ZIF-8 membranes[J]. *J Membr Sci*, 2019, 575(1):209–216.
- [39] Comesana-Gandara B, Chen J, Bezzu C G, *et al.* Redefining the Robeson upper bounds for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separations using a series of ultrapermeable benzotriptycene-based polymers of intrinsic microporosity[J]. *Energy Environ Sci*, 2019, 12(9):2733–2740.
- [40] Hsiao S H, Lin K H. A comparative study on the properties of aromatic polyamides with methyl- or trifluoromethylsubstituted triphenylamine groups[J]. *J Fluorine Chem*, 2016, 188:33–42.
- [41] 卢衍波. 膜法天然气提氮技术研究进展[J]. *石油化工*, 2020, 49(5):513–518.
- [42] Jiao Y, Liu M, Qi W, *et al.* Finely tuning the microporosity in phosphoric acid doped triptycene-containing polybenzimidazole membranes for highly permselective helium and hydrogen recovery[J]. *J Membr Sci*, 2023, 672:121474.
- [43] Yavari M, Fang M, Nguyen H, *et al.* Dioxolane-based perfluoropolymers with superior membrane gas separation properties[J]. *Macromolecules*, 2018, 51(7):2489–2497.
- [44] Galizia M, Chi W S, Smith Z P, *et al.* 50th anniversary perspective: Polymers and mixed matrix membranes for gas and vapor separation: A review and prospective opportunities[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(20):7809–7843.
- [45] 俞江南, 李康, 陈飞, 等. 面向 CO₂ 分离的混合基质膜研究进展[J]. *化学工业与工程*, 2023, 40(3):74–83.
- [46] Molavi H, Shojaei A, Mousavi A. Improving mixed-matrix membrane performance via PMMA grafting from functionalized NH₂-UiO-66[J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(6):2775–2791.
- [47] 丁佰锁, 刘华丽, 彭婷. 一种用于天然气中提取氮气的混合基质 MOF 膜的制备方法和产品[P]. 中国专利, CN116351253A. 2023-06-30.
- [48] Quader M A, Thomas E R, Simon S. Modeling and cost analysis of helium recovery using combined-membrane process configurations[J]. *Sep Purif Technol*, 2020, 236(1):116269.
- [49] Scholes C A, Ghosh U K. Review of membranes for helium separation and purification[J]. *Membranes*, 2017, 7(1):9.
- [50] Quader M A, Simon S, Thomas E R. Techno-economic evaluation of multistage membrane combinations using three different materials to recover helium from natural gas[J]. *Comput Aided Chem Eng*, 2018, 44(1):1201–1206.
- [51] He X, Hägg M B, Kim T J. Hybrid FSC membrane for CO₂ removal from natural gas: Experimental, process simulation, and economic feasibility analysis[J]. *AiChE J*, 2015, 60(12):4174–4184.
- [52] 巴斯特, 温格兰克, 维尔瑟恩. 分离气体的方法[P]. 奥地利专利, CN104023821A. 2014-09-03.
- [53] 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]. *Sep Purif Technol*, 2021, 263(1):118355.
- [54] 徐鹏, 熊联友, 赵光明, 等. 一种氮气生产系统和生产方法[P]. 中国专利, CN109631494A. 2019-04-16.

Analysis of the development trend of helium recovery from natural gas technology based on incompat patent information

ZHANG Chao^{1,2}, ZHENG Peijun³, FEI Pengfei¹,
LU Houyuan⁴, LUO Shuangjiang^{3*}

(1. National Science Library, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

2. Department of Library Information Resources Management, School of Economics and Management, University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

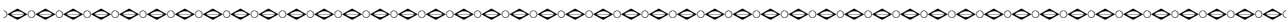
3. Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

4. School of Economics and Management, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Helium is a non renewable inert gas associated with natural gas, playing an irreplaceable role in

fields such as high-temperature gas cooled reactors, nuclear magnetic resonance, semiconductor manufacturing, and large-scale scientific facilities. In recent years, the global consumption of helium has been increasing year by year, but the production capacity of helium cannot meet its consumption. Developing low-cost and high-efficiency natural gas helium extraction technology is of great significance. This article uses the Incopat global patent search and analysis system to accurately search for patent technologies related to natural gas helium extraction. It introduces the overall situation of patents in the field of helium separation and reveals key patents. The system summarizes and discusses the development trends of this technology. Through in-depth analysis of key patented technologies, it is found that China, the United States, Japan, Germany, and Russia have relatively high technological innovation capabilities and activity levels, and are the main holders of patents in this field. The top three helium extraction technologies are cryogenic method, membrane separation method, and multi technology coupling method. Membrane separation technology is a rapidly developing separation technology among key patents; This article focuses on the latest research progress of natural gas helium extraction membrane separation technology from two directions: membrane materials and membrane separation processes. Research has found that developing and designing cost-effective membrane processes, such as membrane separation and low-temperature technology coupling processes, for system integration and optimization, is key to further improving the economy of helium extraction. This article aims to reveal the global research and development trend of natural gas helium extraction technology, especially membrane separation helium technology, to help researchers accurately grasp research trends and provide support for scientific research institutions to formulate scientific policies and strategic plans.

Key words: helium separation from natural gas; patent analysis; membrane separation



青岛能源所硫化物全固态电池的干法制备取得新突破

基于硫化物固态电解质的全固态二次电池被认为是最具潜力的下一代新能源体系之一,其中聚合物/硫化物复合薄层化电解质的制备是该类电池大幅提升能量密度和大规模生产的最关键技术之一.特别是干法制造技术,因其环保、经济效益高、利于制备厚电极并规避有机溶剂等优势,受到广泛青睐.现今主要基于聚四氟乙烯(PTFE)黏结剂成纤化的主流无溶剂工艺存在黏结性不佳、机械性能差、界面电化学不稳定等劣势.

近日,青岛能源所固态能源系统技术中心在崔光磊研究员带领下,董杉木研究员、胡磊博士等利用熔融黏结技术,干法制备出具有出色柔韧性的超薄硫化物固态电解质膜,其优异的力学性能、离子电导率以及应力耗散特性可有效抑制电池内部应力不均导致的机械力失效.该方法制备的高面载量 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.06}\text{O}_2$ (NCM83) 正极(活性材料 $\geq 50\text{ mg/cm}^2$)与多孔铝集流体具有优异粘结性,实现界面融合,有效规避传统湿法正极容易产生裂纹问题,制备出的一体化全固态电池具有优异的界面稳定性、长循环性能.研究成果以“Fusion Bonding Technique for Solvent-free Fabrication of All-solid-state Battery with Ultra-thin Sulfide Electrolyte”为题发表在 *Advanced Materials* 上,青岛能源所崔光磊、董杉木为论文通讯作者,胡磊和博士生任钰朗为共同第一作者.(有删节)

原文链接:<https://doi.org/10.1002/adma.202401909>

(中国科学院青岛能源与过程工程研究所官网)