

专题综述

基于 N₂ 优先透过的 N₂/CH₄ 气体分离膜研究进展

魏玉昌, 王金明, 王志*

(天津大学 化工学院化学工程研究所, 天津市膜科学与海水淡化技术重点实验室,
化学工程与低碳技术全国重点实验室(天津大学), 天津化学化工协同创新中心, 天津 300350)

摘要: 随着非常规天然气资源的开发利用加速, 脱氮提纯甲烷的需求日益迫切。相较于深冷分离与变压吸附等传统化工方法, 气体分离膜技术具有能耗低、操作灵活等优势, 被认为是实现天然气高效脱氮的重要技术路径。本文首先介绍了非常规天然气中脱氮与提纯甲烷的意义和常见方法, 随后系统梳理了 N₂/CH₄ 气体分离膜的研究进展, 涵盖有机聚合物膜、无机膜(沸石分子筛膜、碳分子筛膜和二维层状膜)以及混合基质膜的结构特征、制备方法与代表性性能。最后总结了工业化应用仍面临的关键挑战, 包括新型膜材料的开发、膜结构和性能稳定性的提升及装置集成优化, 并进一步提出未来的发展方向, 展望膜技术在 N₂/CH₄ 分离领域的应用前景。

关键词: 非常规天然气; 氮气; 甲烷; 分离膜

中图分类号: TQ028 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-8924(2026)01-0164-14

doi: 10.16159/j.cnki.issn1007-8924.2026.01.016

天然气是一种清洁、高效、低碳的化石能源, 天然气消费目前已占据全球一次能源消费总量的四分之一^[1-2]。但常规天然气的储量有限, 促使人们将目光转向储量更为丰富的非常规天然气, 包括页岩气、煤层气和甲烷(CH₄)水合物。这些非常规天然气往往含有较高浓度的氮气(N₂), 如煤层气 N₂ 含量通常在 30%~70%(体积分数), 页岩气 N₂ 含量通常在 6%~10%(体积分数)^[3]。过高的 N₂ 含量将降低天然气的能量密度和热值, 导致天然气传输体积增加, 影响管道输送效率, 不符合管道输送标准的规定(N₂ 含量需小于 4%, 体积分数)。因此天然气脱氮提纯 CH₄, 已经成为开发利用非常规天然气的关键技术之一。

天然气脱氮提纯 CH₄ 的方法主要有深冷分离

和变压吸附(PSA)。深冷分离基于天然气不同组分的沸点差异进行分离^[4]。N₂ 的沸点为 -196 °C, CH₄ 的沸点为 -161.5 °C, 深冷分离时天然气首先经过多级压缩和预冷设备降温, 然后在超低温下通过精馏塔实现气-液相分离, 可大规模生产纯度高达 99.9% 的 CH₄, 且回收率可达 98%, 适合处理日输气量 500 万 m³ 以上的大规模气田。但深冷分离存在初始投资极其昂贵、能耗极高、工艺复杂等局限性。变压吸附(PSA)则利用特定吸附剂在不同压力条件下对天然气不同组分的吸附能力差异, 通过周期性改变压力以完成吸附-脱附循环操作, 实现脱氮提纯^[5]。PSA 方法的能耗较低, 操作简单, 适用于中小规模的天然气田, 但仍受吸附剂成本、循环效率与选择性等因素限制^[6]。

收稿日期: 2025-09-16; 修改稿收到日期: 2025-12-19

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(2193000314)

第一作者简介: 魏玉昌(2000-), 男, 江西南昌人, 硕士研究生, 研究方向为气体分离膜。* 通讯作者, E-mail: wangzhi@tju.edu.cn

引用本文: 魏玉昌, 王金明, 王志. 基于 N₂ 优先透过的 N₂/CH₄ 气体分离膜研究进展[J]. 膜科学与技术, 2026, 46(1): 164-177.

Citation: Wei Y C, Wang J M, Wang Z. Research progress on N₂/CH₄ gas separation membranes based on N₂-preferential permeation[J]. Membrane Science and Technology(Chinese), 2026, 46(1): 164-177.

由于传统天然气脱氮方法在设备规模、能耗和投资等方面存在局限,膜分离脱氮提纯 CH₄ 方法作为一种替代路径在若干工况下吸引了广泛关注。与深冷分离和 PSA 相比,膜分离在中小规模处理与分散式部署时常可实现更低的单位能耗、较低的设备复杂度和投资成本,且运行更为灵活;因此在特定工况下成为有吸引力的选择^[7]。近年来虽已有关于 N₂/CH₄ 气体分离膜的优秀综述文章,但这些文章的关注点主要集中在无机膜体系^[8]和油气行业 CH₄ 减排^[9],或者由于受当时材料与数据所限,未能充分覆盖近年来 N₂/CH₄ 气体分离膜的最新进展^[10]。在上述工作的基础上,本文拟对 N₂/CH₄ 分离膜进行深入探讨,重点关注不同种类膜在 N₂/CH₄ 气体分离中的性能、分离机理及研究进展,力求为未来的 N₂/CH₄ 气体分离膜研究提供可行的方向。

1 N₂/CH₄ 分离原理和膜种类

1.1 气体分离膜的渗透机理

气体通过分离膜的渗透机理较复杂,可分为两大类:一类是气体通过多孔膜的运动;另一类是气体通过非多孔膜的运动。多孔膜有固定的孔道供气体分子运动,其渗透机理包括 Knudsen 扩散、黏性流、表面扩散、分子筛分、毛细管凝聚^[11]。其中当气体压力很低或者膜的孔径小于气体分子平均自由程(0.05~0.3 μm)、分子-孔壁碰撞贡献显著时,传质表现为 Knudsen 扩散,扩散系数与气体分子摩尔质量平方根成反比;当孔道更为粗大,分子-分子碰撞占优时则更接近连续介质的黏性流动,不能实现气体分离;若气体在孔壁具有明显吸附倾向,则产生表面扩散,容易吸附于孔道表面的气体分子阻碍不容易吸附的气体分子进入孔道;分子筛分则依赖于孔道的精确尺寸控制,孔径通常处于纳米及以下尺度,能够分离尺寸较小的气体分子^[12];毛细管凝聚指在孔径较小的孔道中,当气体压力超过一定临界压力时,气体会在孔道内凝聚成液体,并阻碍其他气体分子透过膜。

相较而言,非多孔膜通常为致密结构且缺乏连续孔道,气体需先溶解于膜材料中并在浓度梯度推动下扩散通过膜,其分离性能由气体在膜中的溶解度差异与扩散系数差异共同决定。

1.2 N₂ 和 CH₄ 气体分子的物理化学性质差异

本文讨论的分离对象为 N₂ 与 CH₄, N₂ 分子的

动力学直径为 0.364 nm (3.64 Å), CH₄ 分子为 0.380 nm (3.80 Å),两者仅相差 0.016 nm^[13],决定了膜孔尺寸调控必须足够精准^[14],且需充分利用两种气体分子除动力学直径以外的其他差异,进行膜结构设计。

N₂ 和 CH₄ 的物理化学性质对比如表 1 所示。由于 CH₄ 具有更高的临界温度和极化率,其分子更易被膜材料溶解,表现出较高的溶解度系数^[15];而 N₂ 分子虽体积小,但其溶解度较低。N₂ 的四极矩使其能够与膜材料中极性 or 带电位点发生相互作用,从而增强在膜表面的吸附与溶解,因此可通过在 N₂/CH₄ 气体分离膜中引入金属离子或极性官能团强化其 N₂/CH₄ 分离性能^[16]。总之, N₂ 和 CH₄ 的分子动力学直径差异以及二者在膜中的溶解性能差异共同决定了 N₂/CH₄ 的分离行为。

表 1 N₂ 和 CH₄ 的物理化学性质对比^[15]

Table 1 A comparison of the physical and chemical properties of N₂ and CH₄^[15]

性质	N ₂	CH ₄
动力学直径/nm	0.364	0.380
临界温度/°C	-147	-82.4
极化率×10 ²⁵ /cm ³	17.40	25.93
四极矩×10 ²⁶ /(esu ⁻¹ ·cm ⁻²)	1.52	—

1.3 N₂ 优先渗透膜和 CH₄ 优先渗透膜

根据膜对气体分子的优先透过性能,用于 N₂ 和 CH₄ 分离的膜分为两类: N₂ 优先渗透膜(简称 N₂/CH₄ 分离膜)和 CH₄ 优先渗透膜(简称 CH₄/N₂ 分离膜),如图 1 所示。N₂ 优先渗透膜[图 1(a)]使 N₂ 分子更容易渗透通过膜,能在高压侧连续稳定地获得高压、高浓度 CH₄ 产物气^[17],为后续天然气产品压缩和运输节省能量^[18],使整套工艺的经济性更好;而 CH₄ 优先渗透膜[图 1(b)]使 CH₄ 分子优先通过膜,阻碍 N₂ 分子通过,从而获得低压、高浓度 CH₄ 产物气,但该产物气一般需要再次压缩,使后续工艺的能耗与成本增加^[8]。鉴于非常规天然气脱氮场景以获得高压富 CH₄ 产物气为目标,本文所述“N₂/CH₄ 分离膜”均指 N₂ 优先渗透膜。

1.4 N₂ 优先渗透膜种类

N₂ 优先渗透膜根据材料和结构的不同大致分为有机聚合物膜、无机膜和混合基质膜。

有机聚合物膜是最常见且被广泛研究的 N₂ 优先渗透膜,这类膜的制备工艺相对简单,成本低廉,

通过调节有机聚合物膜的结构,可以实现对 N_2 的高效分离,由于其具有较高的选择性和较低的操作成本,应用前景广阔。然而,这类膜通常存在一定的缺点,例如在较高温度下可能出现自由体积变化等

现象,导致气体渗透性能波动,且其面对高 N_2/CH_4 分压时更易塑化、溶胀,稳定性较弱^[19]。有机聚合物膜的强化与改性,成为提升其分离效率及稳定性的关键技术之一。

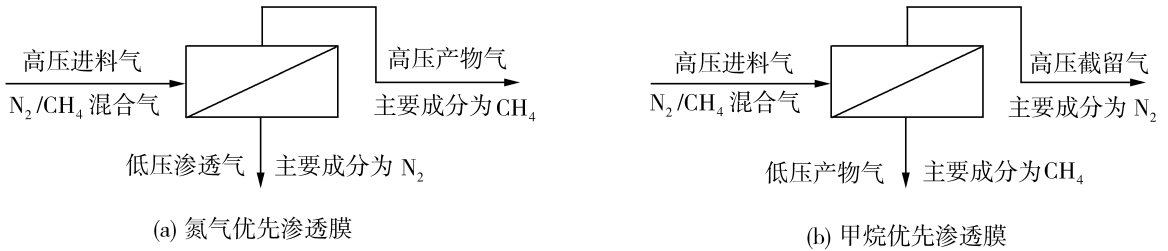


图 1 N_2 优先渗透膜(a)和 CH_4 优先渗透膜(b)示意图

Fig. 1 Schematic diagram of N_2 selective membrane (a) and CH_4 selective membrane (b)

无机膜是近年来受到广泛关注的一类 N_2 优先渗透膜,其中以沸石分子筛膜、碳分子筛膜及二维层状膜最具代表性。沸石分子筛膜和碳分子筛膜具有极为精细的孔径结构和较强的化学稳定性,成为高效气体分离材料的理想选择^[20],而二维层状膜可通过片层堆叠构建可调纳米通道,并引入特定金属功能位点以增强对 N_2 的选择性作用,在 N_2/CH_4 体系中展现出较大的潜力^[21]。无机膜还具备较长的使用寿命和较高的热稳定性,能够在严苛的操作条件下维持良好的分离性能^[22]。但无机膜的制备工艺相对复杂,成本较高,且膜的可塑性较差,通常需要较好的操作技术和设备支持^[23]。

混合基质膜 (mixed matrix membranes, MMMs) 通过将无机填料均匀分散于有机聚合物基体中,结合了有机膜的可加工性与柔韧性,以及无机填料的高比表面积、可调孔径和分子筛效应,已成为气体分离领域的研究热点之一^[24]。MMMs 的制备工艺相对简单且成本低廉,可通过调节无机填料的类型、负载量以及填料与基体的界面相互作用,进一步优化其分离性能^[25]。此外,MMMs 能够克服纯无机膜的脆性和加工难题^[26],在实际应用中更具可操作性和广泛的适用性。近年来,研究人员通过选择和设计不同种类的无机填料[如金属有机框架材料(MOFs)、碳分子筛、沸石分子筛等],已成功开发出具有高性能的 N_2/CH_4 分离膜,并在天然气纯化、 N_2 去除、天然气脱硫等领域展现出广泛的应用前景。

2 N_2/CH_4 气体分离膜研究进展

下面介绍近年来 N_2/CH_4 气体分离膜的最新

研究进展,为 N_2/CH_4 分离膜研究的未来发展提供参考和指引。

2.1 有机聚合物膜

有机聚合物膜以其良好的加工性能、较低的成本和较高的灵活性,成为 N_2/CH_4 气体分离膜领域重要研究方向之一^[27]。但由于 N_2 和 CH_4 分子尺寸差异很小以及有机聚合物膜孔尺寸不易精准调控,膜综合性能难以提高^[28-30]。近年来,聚酰亚胺(polyimide, PI)膜、热重排(thermal rearrangement, TR)聚合物膜、固有微孔聚合物(polymers of intrinsic microporosity, PIM)膜成为聚合物膜材料的研究重点。PI 膜因其优异的热稳定性和较高的选择性而成为 N_2/CH_4 气体分离膜中的主要选择,而 TR 聚合物膜和 PIM 膜则因其较高的化学稳定性和耐污染性,在一些特殊工况下展现了较好的应用前景^[31]。以下对这三种有机聚合物膜进行具体介绍。

2.1.1 聚酰亚胺膜

PI 膜相较于其他有机聚合物膜,具有卓越的热稳定性、耐化学腐蚀性和机械强度,在气体分离膜材料中占据了重要位置,尤其适用于需要在苛刻环境中运行的工艺过程^[32]。为强化性能,通过在有机聚合物链中引入体积较大的结构单元,可以有效限制链段的运动能力与堆积密度,从而增强气体分子的扩散能力,提高聚酰亚胺膜的渗透性^[33]。其中,以 6FDA[4,4'-(六氟异亚丙基)二邻苯二甲酸酐]制备的聚酰亚胺受到了广泛关注。6FDA 分子结构所含的 $-C(CF_3)_2-$ 基团具有显著的空间位阻效应,这种构型能够显著提升有机聚合物的自由体积分数,从而改善气体的传输效率。

Zhang 等^[34]以 6FDA 和 2,2'-双(三氟甲基)二

氨基联苯(TFMB)为单体、引入能够形成分子间氢键的 3,5-二氨基苯甲酸(DABA),制备了一系列 6FDA-TFMB/DABA 共聚聚酰亚胺,系统揭示了羧基诱导的链间作用与自由体积分数(FFV)之间的此消彼长关系:中等比例的 DABA 既能维持较为疏松的链间空腔,又能通过局部氢键提高对 N₂/CH₄ 的区分度,从而在渗透性与选择性之间取得平衡。以 35 °C、689.4 kPa 为测试条件,6FDA-TFMB 的 N₂ 与 CH₄ 纯气渗透系数分别为 3.80 与 2.40 Barrer [1 Barrer=7.5×10⁻¹⁴ cm³(STP)·cm/(cm²·s·Pa)];当配比为 $n(6FDA-TFMB) : n(DABA) = 60 : 40$ 时,N₂ 与 CH₄ 渗透系数提高到 6.70 与 4.30 Barrer,实现了在保持 N₂ 优先渗透特征的同时提升整体通量;而 DABA 含量继续升高,FFV 下降,渗透率回落而选择性提高,呈现出渗透性与选择性之间的典型权衡关系。

Huang 等^[35]采用 6FDA 和含醚氧的 9,9-双(三氟甲基)苄-2,7-二羧酸二酐(6FCDA)与二胺单体 3,3,3',3'-四甲基-1,1'-螺二茛-6,6'-二醇(SBI)共聚,制备了一系列不同 6FDA/6FCDA 含量的 PI 膜 6FDA/6FCDA-SBI。向 PI 分子链段内引入 6FCDA 后,醚氧桥(-O-)被引入分子链段之间,使链段规整性被削弱,链间距拓宽,自由体积分数与微孔体积分数上升,从而显著提高膜的气体渗透系数。相反,随着 6FDA 含量的增加,酰亚胺环上的羰基(C=O)因其强偶极矩和氢键作用增强了分子链段间的相互作用,使聚合物链更趋于致密堆积,分子筛分能力增强,从而提高 N₂/CH₄ 的选择性,但气体渗透系数会下降。通过调节两种单体的比例,可以在渗透率与选择性之间实现可控的平衡。该系列膜在 200 kPa、35 °C 下测试时,典型样品 6FDA/6FCDA(物质的量比 3 : 1)-SBI 的 N₂ 与 CH₄ 渗透系数分别为 9.05 与 6.94 Barrer,选择性为 1.30;当配比为 6FDA/6FCDA(物质的量比 1 : 1)-SBI 时,N₂ 与 CH₄ 渗透系数分别提升至 14.9 与 12.0 Barrer,选择性为 1.24,依旧保持 N₂ 优先渗透特征。

Huang 等^[36]将 6FDA-DABA 聚酰亚胺与聚苯撑[poly(phenylene),PP]共聚,合成了一系列纯有机多嵌段共聚物,并在 30 °C、405.3 kPa 下系统比较了多种 PP 链段长度与体积分数对 N₂/CH₄ 分离性能的影响。结果显示,随 PP 含量上升,FFV 由 0.174 增至 0.191,膜的渗透系数显著提高,同时

N₂/CH₄ 选择性可在 1.0~4.9 的区间内调控。例如:6FDA-DABA 膜的 N₂ 与 CH₄ 渗透系数分别为 0.266 与 0.054 Barrer(选择性约为 4.9),当引入适中比例的 PP 链段时(6FDA-DABA 链段的数均分子量约 14 000,PP 链段的数均分子量约为 6 000),N₂ 与 CH₄ 渗透系数分别增至 1.04 与 0.742 Barrer,仍保持 N₂ 优先渗透特征。这些结果进一步印证了通过调节 PP 链段比例与 FFV,能在分子链段结构方面对 PI 膜的分离性能进行优化。表 2 给出了各类聚酰亚胺膜的 N₂/CH₄ 分离性能对比,图 2 给出了各类聚酰亚胺膜材料的分子结构。

2.1.2 热重排聚合物膜

TR 聚合物膜是一类源自 PI 研究的新型分离膜材料。TR 膜的制备通常以结构中含有邻位功能基团的聚酰亚胺为前驱体,如邻羟基(-OH)、邻硫醇(-SH)或邻氨基(-NH₂)取代的聚酰亚胺^[37]。这些前驱体在 350~450 °C 的高温条件下发生分子内环化反应,使邻位取代基与酰亚胺环形成不同类型的杂环结构,最终生成热重排高分子聚合物^[38]。TR 聚合物由于其分子骨架中含有刚性芳香杂环结构,有效限制了聚合物链的堆积和移动,这不仅有利于气体分子的扩散,还提升了材料的化学稳定性和分离选择性^[39]。

Tanis 等^[40]采用分子动力学模拟方法,以 6FDA 和 2,2-双(3-氨基-4-羟基苯基)六氟丙烷(bisAPAF)为单体,系统研究 6FDA-bisAPAF 邻羟基聚酰亚胺前驱体及其热重排生成的聚苯并噁唑(TR-PBO)膜在 N₂/CH₄ 分离过程中的结构与传输特性变化。研究首先通过模型计算对比了前驱体 PI 膜与 TR-PBO 膜的自由体积分数和链段取向,结果表明热重排后膜的自由体积分数明显增大,链段刚性增强,从而提升了气体分子的扩散能力。在纯气渗透测试条件下(338.5 K、6.5 MPa),前驱体 PI 膜的 N₂ 渗透系数约为 0.127 Barrer、CH₄ 渗透系数约为 0.033 Barrer,理想 N₂/CH₄ 选择性为 3.8;而 TR-PBO 膜的 N₂ 渗透系数提高到 0.380 Barrer、CH₄ 渗透系数为 0.145 Barrer,选择性降至 2.6。在 2 : 1(体积比)CH₄/N₂ 混合气条件下,两种膜的 N₂/CH₄ 选择性分别进一步下降至 3.2(前驱体)和 2.0(TR-PBO),验证了混合气条件下选择性普遍低于纯气的现象。该研究不仅揭示了热重排过程中分子尺度结构变化与气体分离性能之间的联系,也强调了混合气测试在评价膜性能中的必要性。

表 2 聚酰亚胺膜的 N₂/CH₄ 分离性能对比

Table 2 Comparison of N₂/CH₄ separation performance of polyimide (PI) membranes

聚酰亚胺膜	N ₂ 渗透率/Barrer	CH ₄ 渗透率/Barrer	N ₂ /CH ₄ 选择性
6FDA-TFMB/DABA ^[34]	6.70	4.30	1.56
6FDA/6FCDA-SBI ^[35]	14.9	12.0	1.24
6FDA-DABA/PP ^[36]	1.04	0.742	1.40

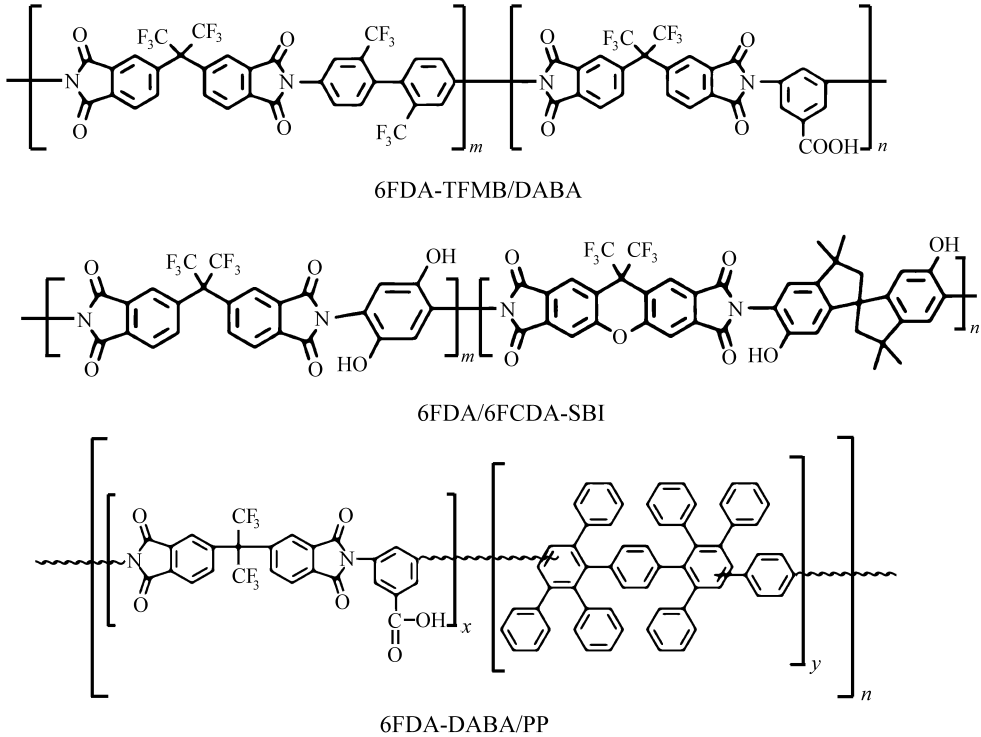


图 2 聚酰亚胺膜材料的分子结构

Fig. 2 Molecular structure of polyimide membrane materials

Yerzhankyzy 等^[41]使用 6FDA 与 3,3'-二羟基-4,4'-二氨基联苯(HTB)为单体,系统研究了以 6FDA-HTB 聚酰亚胺为前驱体,经不同热处理温度下转化形成的 TR-PBO、PCT (polymer-carbon transition, 聚合物-碳转变阶段)及 ESC (early-stage carbon, 早期碳化阶段)膜的结构演化和气体分离性能,并利用 XRD、NMR 等手段表征了材料在升温过程中的微观结构演变。结果表明,随着热处理温度升高,材料的自由体积和超微孔含量显著增加,使气体渗透性能发生系统性提升:在 TR-PBO 阶段(420 °C),由于链段热重排,膜的气体渗透率显

著提高,N₂ 渗透系数由前驱体的 6.5 Barrer 升至 12.3 Barrer,而 CH₄ 由 3.9 提高到 6.9 Barrer,选择性约为 1.8;在 PCT 阶段(480 °C),气体渗透系数和选择性进一步提高(N₂ 渗透系数达 15.4 Barrer, CH₄ 渗透系数为 8.2 Barrer, N₂/CH₄ 选择性约 1.9),此时部分碳化结构与残余聚合物链段协同产生了独特的孔径分布;进入 ESC 阶段(600 °C)后,随着碳化程度加深,微孔结构进一步收缩,导致渗透率下降(N₂ 渗透系数降至 8.7 Barrer),但分子筛分效应增强,使选择性进一步提升至 2.15。表 3 给出了 TR 膜的 N₂/CH₄ 分离性能对比。

表 3 TR 膜的 N₂/CH₄ 分离性能对比

Table 3 Comparison of N₂/CH₄ separation performance of TR membranes

TR 膜	N ₂ 渗透率/Barrer	CH ₄ 渗透率/Barrer	N ₂ /CH ₄ 选择性
6FDA-bisAPAF 前驱体膜 ^[40]	0.127	0.033	3.8
6FDA-bisAPAF TR 膜 ^[40]	0.380	0.145	2.6
6FDA-HTB TR 膜 ^[41]	15.4	8.2	1.9

2.1.3 固有微孔聚合物膜

PIM 膜同样以高刚性与高自由体积为结构特征,但其微孔结构并非依赖于高温处理,而是源于聚合物链本身的非平面化构型与扭曲骨架^[42]。PIM 分子结构中大量存在的刚性单元和特定连接方式(如桥联三芳基、三维交错大体积基团)会在固化过程中自发形成亚纳米级不规则孔道,从而赋予膜材料优异的气体渗透性能。相比热重排膜,PIM 膜的优势在于无需额外的高温热处理步骤即可获得高自由体积,且分子设计空间大,可通过骨架单元的精确调控实现渗透性与选择性的平衡^[43]。近年来,研究者们围绕 PIM 膜的骨架结构创新、厚度调控和后处理改性等方面开展了系统研究,并在 N₂/CH₄ 分离性能提升方面取得了多项重要进展。

Gándara 等^[44]通过向 PIM 材料的主链内引入体积庞大的三维刚性单元苯并三联苯(benzotriptycene, BTB),显著增加了 PIM 膜的自由体积分数。研究团队采用溶液浇铸法制备厚度约 100 μm 的均质膜,并在 35 °C、100 kPa 条件下进行纯气渗透测试。结果显示,加入 BTB 的 PIM 膜 N₂ 渗透系数高达 112 Barrer,CH₄ 渗透系数为 16 Barrer,理想 N₂/CH₄ 选择性为 7.0。与传统 PIM-1 膜相比,该材料在保持超高渗透系数的同时,选择性未显著下降,揭示了通过引入大体积刚性骨架单元,显著提高渗透性能的可行性和有效性。

Park 等^[45]对 PIM-EA-TB 膜的 N₂/CH₄ 分离开展了系统研究。研究采用厚度约 80 μm PIM-EA-TB 膜样品,考察了纯气条件下 PIM-EA-TB 膜随温度与压力变化的传输行为,并跟踪了长期物理老化的影响。在 25 °C、304 kPa 条件下,膜的 N₂ 渗透系数约 340 Barrer,CH₄ 渗透系数约 270 Barrer,对应理想 N₂/CH₄ 选择性约 1.26。在 35 °C 下将进料压力从 304 kPa 提升到 1 621 kPa,CH₄ 渗透系数仅轻微下降,N₂ 渗透系数近似恒定,这与玻璃态高自由体积分数聚合物常见的双模式吸附-扩散行为一致。后续在 35 °C、304 kPa 下对 PIM-EA-TB 膜进行 1 000 h 稳定性测试,发现膜 CH₄ 渗透系数下降近 50%,N₂ 渗透系数下降约 30%,从而使 N₂/CH₄ 选择性提升约 30%。上述结果表明,PIM-EA-TB 膜设计在保证可观通量的同时,纯气 N₂/CH₄ 分离性能稳定,但长期运行需考虑老化导致的通量衰减问题。

Zhao 等^[46]则提出利用多价金属离子对 PIM-1

膜进行后交联改性,以提升膜的尺寸稳定性与耐溶胀性。他们选用 Zn²⁺、Al³⁺ 等多价金属离子与 PIM-1 链段中的腈基或其他配位位点发生交联反应,制备出交联 PIM-1 膜。在 35 °C、100 kPa 下,交联后的 PIM-1 膜 N₂ 渗透系数为 46 Barrer,CH₄ 渗透系数为 6 Barrer,N₂/CH₄ 选择性提高至 7.7。交联改性有效抑制了链段的过度运动,使自由体积孔径分布更有利于 N₂ 分子的传输,同时对 CH₄ 的渗透形成更强的阻隔,从而在渗透性与选择性之间实现了更优的平衡。

总体来看,PIM 膜凭借其先天的高自由体积与可设计的骨架结构,在 N₂/CH₄ 分离研究中展现出独特优势。从骨架大体积单元的引入^[44]、膜厚度的优化^[45],到交联改性^[46],这些研究不仅在渗透性和选择性上取得了突破,还在膜的长期运行稳定性方面展现了优势。这些成果为未来设计高性能 N₂/CH₄ 分离聚合物膜提供了重要的理论基础和分子设计思路。表 4 给出了 PIM 膜的 N₂/CH₄ 分离性能对比。

表 4 PIM 膜的 N₂/CH₄ 分离性能对比

Table 4 Comparison of N₂/CH₄ separation performance of PIM membranes

PIM 膜	N ₂ 渗透率/ Barrer	CH ₄ 渗透率/ Barrer	N ₂ /CH ₄ 选择性
BTB-PIM 膜 ^[44]	112	16	7.0
PIM-EA-TB 膜 ^[45]	340	270	1.26
交联 PIM-1 膜 ^[46]	46	6	7.7

2.2 无机膜

与有机聚合物膜相比,沸石分子筛膜、碳分子筛膜、二维层状膜等无机膜在热稳定性、化学稳定性、机械强度、再生能力等方面具有显著的优势。这些优点使无机膜在极为严苛的操作条件下仍能保持较高的性能,在天然气处理、化工气体分离等领域有着重要应用。

2.2.1 沸石分子筛膜

沸石分子筛膜因其孔径可调、筛选分离性能突出,在 N₂/CH₄ 气体分离方面表现出优异的性能。沸石分子筛膜的微孔结构是其分离性能的核心,这些膜通常具有许多埃级的微孔孔道,能够对气体分子进行精确的筛选^[47],在 N₂ 和 CH₄ 的分子动力学直径差异极小(仅为 0.016 nm)的不利条件下,沸石分子筛膜能通过孔径的精确控制,使较小的 N₂ 分子优先通过。

Li 等^[48]在 SSZ-13(CHA)膜上提出了“种子凝胶法 + 低温臭氧焙烧”的一体化策略:直接把胶体晶种掺入合成凝胶、在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中空管内壁原位结晶成膜,并在 473 K 臭氧气氛下进行低温焙烧脱除有机结构导向剂,以避免高温热处理诱发的晶界缺陷。该策略显著降低了膜层缺陷与批次波动,使得在 298 K、50 : 50(体积比) N_2/CH_4 混合气、进料压力 300 kPa 下获得具有代表性的高通量-高选择性组合: N_2 渗透率为 2 547.3 GPU[1 GPU = $7.5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ (STP)}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$], CH_4 渗透率约 187.9 GPU, N_2/CH_4 分离因子为 13.5。随着跨膜压差升至 2.5 MPa, N_2 渗透率降至 1 200 GPU 左右、选择因子降为 6.2。尽管 SSZ-13 膜在高压条件下 N_2 渗透率和分离因子有所下降,但数据依旧理想,显示出 CHA 微孔分子筛的“扩散主导”分离本质与良好的稳定性。

Zong 等^[49]使用 AIPO-18 成功制备极高通量的无机沸石分子筛膜。该研究先在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管内壁铺种,于 215 °C、10 h 条件下二次生长成膜,450 °C 去模板得到厚度约 2.4 μm 的致密层。室温下、50 : 50(体积比) N_2/CH_4 、进料压力 223 kPa($\Delta p \approx 138 \text{ kPa}$)时, AIPO-18 膜样品 M2 的 N_2 渗透率高达 3 076.0 GPU, N_2/CH_4 分离因子 3.8。Zong 进一步采用低碱度前驱体并延长晶化时间,从而减少膜内非分子筛缺陷孔,所制膜样品选择性提升到 4.6 时, N_2 渗透率仍高达 1 502 GPU。离子交换穿透实验显示,在 50/50(体积比) N_2/CH_4 混合气体条件下, N_2 先于 CH_4 穿透柱床,说明在 AEI 型 3.8 Å 晶窗中,分子扩散速率差异起到了主导作用。综合后续吸附等温线、理想吸附溶液理论(IAST)计算可以得出结论: AIPO-18 膜的 N_2/CH_4 分离主要由扩散选择性主导,而竞争吸附仅起次要作用。

Zakeri 等^[50]针对 ETS-4 膜提出了一种全新的晶种制备与活化策略。研究团队摒弃传统球磨减小颗粒尺寸的方法,而是通过在合成胶液中加入少量 ETS-4 晶种并进行老化处理,使晶体尺寸由约 10 μm 降至不足 500 nm,从而在涂覆晶种层时实现更高覆盖率与更致密的膜层结构。随后,在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 管式基体上采用二次生长法制备 ETS-4 膜,并系统考察了活化温度对气体渗透性能的影响。活化处理可以将晶种孔道中的水分和其他杂质去除,使 ETS-4 孔道框架中的八元环结构暴露,从而优化其气体渗透性能。结果显示,将活化温度提升至

140 °C 可显著提高 N_2 渗透率。在 30 °C、200 kPa 测试条件下, N_2 渗透率为 57.6 GPU, N_2/CH_4 选择性为 53.9,较以往报道的 ETS-4 膜提升约 15 倍。该方法不仅避免了机械研磨带来的晶格缺陷,还通过精确控制膜层微结构实现了渗透性与选择性的协同优化,为小孔径分子筛膜的性能提升提供了新思路。

沸石分子筛膜在气体分离领域的优势不仅体现在较高的 N_2 渗透率和理想的分离因子上,同时也在于其稳定性、通量与选择性的良好平衡^[51]。通过创新的膜制备与活化策略,研究者们不断优化膜的微结构和性能,推动了沸石分子筛膜在工业应用中的发展。表 5 给出了三种无机沸石分子筛膜的 N_2/CH_4 分离性能。

表 5 无机沸石分子筛膜的 N_2/CH_4 分离性能对比
Table 5 Comparison of N_2/CH_4 separation performance of inorganic zeolite molecular sieve membranes

沸石分子筛膜	N_2 渗透率/ GPU	CH_4 渗透率/ GPU	N_2/CH_4 选择性
SSZ-13 ^[48]	2 547.3	187.9	13.5
AIPO-18 ^[49]	3 076.0	809.5	3.8
ETS-4 ^[50]	57.6	1.069	53.9

2.2.2 碳分子筛膜

碳分子筛膜(CMSMs)因其独特的无定形碳微孔结构和高热稳定性^[51],在高选择性气体分离领域具有重要应用潜力。与沸石分子筛膜依赖于晶体孔道不同,CMSMs 的分离机理主要依托于由热解有机前驱体(如聚酰亚胺、酚醛树脂、聚丙烯腈等)形成的狭窄微孔网络^[52],这些微孔的孔径分布可通过前驱体分子结构设计和热解工艺参数精确调控,从而针对特定气体分子尺寸和扩散速率实现高效分离^[53-54]。在 N_2/CH_4 分离中,由于两种气体分子动力学直径相近,CMSMs 能通过控制热解温度、气氛及升温速率来细化孔径分布,使得略小的 N_2 分子优先透过而 CH_4 被有效阻隔。

Zhang 等^[55]以聚酰亚胺为前驱体,经 800 ~ 1 000 °C N_2 气氛条件下热解制备 CMSM,系统考察了热解温度对膜的微孔结构和气体分离性能的影响。结果表明,随着热解温度升高,膜的微孔尺寸分布向更窄的范围集中,自由体积减小,但刚性增强。在 35 °C、纯气条件下,900 °C 热解的 CMSM 对 N_2 的渗透系数为 5.23 Barrer, CH_4 渗透系数为 2.91 Barrer,对应 N_2/CH_4 理想选择性达到 1.80;在

95%(摩尔分数)CH₄/5%(摩尔分数)N₂ 混合气条件下,选择性保持在 1.75,性能稳定性良好。该研究表明,通过优化热解温度可以在渗透性与选择性间取得平衡,并保持混合气环境下的稳定分离性能。

Yu 等^[56] 提出利用分段热处理策略精细调控 CMSM 的微孔结构。研究者首先在较低温度(500~600 °C)下对聚酰亚胺前驱体进行预热解,以形成初步微孔网络;随后在更高温度(800~900 °C)下进行二次碳化,使微孔孔径进一步收缩至接近 N₂ 分子尺寸。结果显示,二次碳化可使膜的 N₂ 渗透系数提升至 6.10 Barrer,CH₄ 渗透系数为 3.05 Barrer,N₂/CH₄ 理想选择性提高至 2.00。该方法兼顾了孔径调控的精确性和碳膜结构的完整性,显著提升了 N₂ 优先渗透的效果。研究者指出,这种两步热处理工艺为制备高性能 N₂/CH₄ 分离碳分子筛膜提供了可行路径。

总体而言,碳分子筛膜凭借可精确调控的微孔结构和优异的化学、热稳定性,为 N₂/CH₄ 分离提供了另一类与沸石分子筛膜互补的无机膜解决方案。从单步高温热解^[55]到分段热处理^[56],这些研究表明,通过热解工艺的优化,可以有效改善 N₂ 渗透通量并提升选择性,为实现工业化应用奠定了基础。表 6 给出了 CMSM 的 N₂/CH₄ 分离性能对比。

表 6 CMSM 的 N₂/CH₄ 分离性能对比

Table 6 Comparison of N₂/CH₄ separation performance of CMSMs

CMSM	N ₂ 渗透率/ Barrer	CH ₄ 渗透率/ Barrer	N ₂ /CH ₄ 选择性
单步热解 CMSM ^[55]	5.23	2.91	1.80
分段热处理 CMSM ^[56]	6.10	3.05	2.00

2.2.3 二维层状膜

二维层状膜因其片层堆叠形成的有序纳米通道结构,在气体分离领域展现出独特的优势。其不仅能够通过调节片层间距来实现对 N₂/CH₄ 气体分

子的筛分,还能够在层间引入特定功能金属位点,对 N₂/CH₄ 气体分子产生选择性作用,从而提升 N₂/CH₄ 分离效率。

Xing 等^[57] 利用 Ti₃C₂T_x MXene 作为基体,通过酸刻蚀获得厚度约 2.20 nm 的少层片层,并在多巴胺改性的尼龙支撑膜上采用真空辅助过滤法制备 MXene 膜。在此基础上,在 MXene 层间引入不同添加量(2.5、5、7.5 mg)的铬簇,并在 130 °C 真空条件下活化 12 h,以暴露不饱和金属位点。结构表征结果显示,XRD 中的(002)峰由 6.44°移至 6.19°,对应自由间隙由 0.371 nm 增加至 0.426 nm,表明层间通道被有效拓宽。截面 SEM 和 TEM 图像进一步确认了片层间形成连续的二维通道。

在气体分离性能方面,测试条件设定为 N₂/CH₄ = 10/90(体积分数)、总进料压力 0.50 bar(1 bar=0.1 MPa),纯气测试的分压与混合气保持一致以确保结果的可比性。结果表明,原始 MXene 膜在混合气条件下的 N₂/CH₄ 选择性为 2.67;未活化的 Cr-MXene 膜选择性降低至约 1.98。经活化处理后,含 5 mg 铬簇的 Cr-MXene 膜表现出最优性能:在纯气条件下,N₂ 渗透率由 55 GPU 提升至 381 GPU,选择性为 9.53;在混合气条件下,N₂ 渗透率达到 344 GPU,N₂/CH₄ 选择性为 13.76。进一步增加铬簇至 7.5 mg 时,N₂ 渗透率为 352 GPU,但选择性下降至 11.07,说明过量功能位点可能导致传质受阻。该膜在 24 h 连续运行测试中性能保持稳定,显示出良好的耐久性。

总体而言,二维层状膜通过层间通道的筛分效应以及不饱和金属位点对 N₂ 的特异性作用,实现了对 N₂ 的高效选择性传输。在 N₂/CH₄ 分离中,该类膜在渗透率和选择性上均表现出优异性能,展示了在非传统天然气净化领域的应用潜力,也为后续二维材料基膜的设计与优化提供了重要启示。表 7 给出了二维层状膜的 N₂/CH₄ 分离性能对比。

表 7 二维层状膜的 N₂/CH₄ 分离性能对比

Table 7 Comparison of N₂/CH₄ separation performance of two-dimensional layered membranes

二维层状膜	N ₂ 渗透率/GPU	CH ₄ 渗透率/GPU	N ₂ /CH ₄ 选择性
未活化 Cr-MXene 膜 ^[57]	—	—	1.98
活化 Cr-MXene 膜(5 mg Cr) ^[57]	344	25.0	13.76
活化 Cr-MXene 膜(7.5 mg Cr) ^[57]	352	31.8	11.07

2.3 混合基质膜

一般的混合基质膜(MMMs)以多孔填料为分

散相,有机聚合物为连续相,融合二者的优点,从而提高气体的分离性能^[58-59]。常见的多孔填料包括沸

石分子筛、碳分子筛、金属有机框架(MOF)等,这些多孔填料由于高比表面积、可调孔径以及对特定气体的高度选择性,在气体分离膜的应用方面表现出优异的性能。另一方面,聚合物基体则为 MMMs 提供了良好的机械强度、柔韧性以及便捷的可加工性,从而解决了纯无机膜在实际应用中常面临的脆性和加工困难的问题^[60-61]。因此,MMMs 在气体分离膜领域,尤其是天然气纯化、空气分离和二氧化碳捕集等方面,展现出广阔的应用前景。

Ma 等^[62]以 6FDA 和 2,4,6-三甲基-1,3-二氨基苯(DAM)为单体,使用氢键有机框架 HOF-21 作为纳米填料,制备了 6FDA-DAM 聚酰亚胺基 MMMs,并探索了不同负载量、操作温度及压力对膜性能的影响。HOF-21 的孔径分布约为 3.6 Å,能够显著提高 N₂ 分子扩散速率,并增强 N₂/CH₄ 的分离选择性。在 7%(质量分数) HOF-21 负载量下(298.15 K、0.2 MPa),所制备的 MMMs 性能最佳,N₂ 渗透率为 5.13 GPU,N₂/CH₄ 理想选择性为 20.52,表现出优异的稳定性和分离性能。

Li 等^[63]提出通过在聚酰亚胺(PI)基膜中掺入双金属有机框架(Cu_{0.5}Ca_{0.5}-SBMOF),制备了高性能的 MMMs,并考察了不同负载量对膜性能的影响。研究表明,当 Cu_{0.5}Ca_{0.5}-SBMOF 的负载量为

20%(质量分数)时,制备的 MMMs 分离性能达到最佳,N₂ 渗透系数为 22.57 Barrer,而 CH₄ 渗透系数为 1.32 Barrer,对应的 N₂/CH₄ 理想选择性达到 17.03,显著优于大多数报道的 MMMs。且 20%(质量分数) Cu_{0.5}Ca_{0.5}-SBMOF/PI 膜在 25 °C、1 bar 连续运行 200 h 后,N₂ 渗透系数和 N₂/CH₄ 选择性基本保持不变,展现出良好的操作稳定性。

Ahmad 等^[64]通过引入 TYUT-96Cr MOFs 纳米颗粒,改善了 PI/PAN(聚丙烯腈)基底膜的结构性能。研究表明,TYUT-96Cr 纳米颗粒不仅在膜中均匀分散,而且能够优化聚合物基体的微观结构,改善膜的分子筛分效应。在 30%(质量分数) TYUT-96Cr 负载量下,所制备的 MMMs 的 N₂ 渗透率为 3.68 GPU,N₂/CH₄ 选择性为 63.78。当减少选择性层厚度至 13 μm 时,N₂ 渗透率进一步提高至 12.47 GPU,但 N₂/CH₄ 选择性下降至 51.96。该研究表明,纳米颗粒填料的负载量及选择性层厚度的优化对于提升分离性能至关重要。

表 8 更清晰地展示了这三项研究中 MMMs 的气体分离性能。总体来看,MMMs 通过结合无机填料与有机聚合物基质材料,合理选择与设计无机填料类型、尺寸及界面特性,能够有效结合有机聚合物与无机相的优势,展现出了在气体分离领域的巨大潜力。

表 8 MMMs 的气体分离性能对比

Table 8 Comparison of gas separation performance of MMMs

MMMs	N ₂ 渗透率	CH ₄ 渗透率	N ₂ /CH ₄ 选择性
HOF-21/6FDA-DAM ^[62]	5.13 GPU	0.25 GPU	20.52
Cu _{0.5} Ca _{0.5} -SBMOF/PI 基膜 ^[63]	22.57 Barrer	1.32 Barrer	17.03
TYUT-96Cr MOF/PI-PAN 基底 ^[64]	3.68 GPU	0.058 GPU	63.78

需要指出的是,MMMs 的性能往往受到界面结构和微观缺陷的制约。由于无机填料与有机聚合物在表面能与化学相容性等方面存在差异,填料-聚合物界面处易产生非理想微结构,例如填料团聚造成的传质通道不连续。Li 等^[63]指出,填料尺寸减小有利于增强填料-聚合物界面作用,但小粒子本身更易团聚导致分散变差,因此需要通过形貌工程与尺寸优化来兼顾界面相互作用与分散性。此外,过高的填料含量可能削弱填料与聚合物之间的相互作用,引发相分离并形成非选择性界面,使膜的气体选择性下降。在 HOF-21/6FDA-DAM 体系中^[62],当填料负载量升至 11%(质量分数)时出现明显聚集并形成大尺寸非选择性界面空隙,使膜 N₂/CH₄

选择性降低;而在 TYUT-96Cr 体系中^[64],当负载量 ≥40%(质量分数)时虽可继续提高 N₂ 通量,但由于自由体积扩展及额外纳米通道/缺陷对选择性孔结构的扰动,选择性下降;50%(质量分数)时纳米颗粒趋于连续相并引入非选择性空隙,导致 CH₄ 渗透增强、分离因子大幅降低。总之,MMMs 的开发必须将负载上限、界面缺陷抑制作为重点问题统筹考虑。

MMMs 的 N₂/CH₄ 分离性能还受到工况压力/温度及混合气非理想效应的影响。在 HOF-21 MMMs 中^[62],随压力升高,CH₄ 吸附与累积会占据仅允许 N₂ 通过的小腔体并占用更多选择性孔道,导致 N₂/CH₄ 选择性随压力升高而下降;类似地,

Cu_{0.5}Ca_{0.5}-SBMOF/PI 也观察到跨膜压差增大时 N₂ 渗透系数明显下降,并进一步指出多组分渗透过程还会受到渗透组分竞争、气相非理想、浓差极化及聚合物塑化等因素的共同影响^[63]。同时,升温虽可提高通量,但由于聚合物链段整体柔性增强、尺寸筛分能力减弱,N₂/CH₄ 选择性往往下降。在稳定性方面,现有研究多采用百小时量级的连续运行进行初步验证,HOF-21/6FDA-DAM 在 0.2 MPa 下连续 100 h 内渗透率与选择性基本保持不变,Cu_{0.5}Ca_{0.5}-SBMOF/PI 在 1 bar、25 °C 下连续 200 h 亦表现出较稳定的混合气选择性与渗透率。这说明面向天然气脱氮等复杂的长期运行场景,需要在高压、复杂组分与较长周期条件下开展系统评估,并围绕界面缺陷、负载上限与工艺可重复性进一步完善 MMMs 的工程化路线。

3 未来研究方向

虽然 N₂/CH₄ 气体分离膜技术在气体分离领域已经取得了显著进展,但在实际应用中,特别是在膜性能持续优化和大规模工业化应用方面,仍面临许多挑战。随着天然气的需求量增加,高效地分离非常规天然气中的 N₂ 和 CH₄,不仅是提升能源利用效率的关键,也是解决能源危机的重要途径。因此,未来研究需要关注多个方面,推动 N₂/CH₄ 气体分离膜技术的不断进步。

3.1 新型膜材料的开发

由于 N₂ 与 CH₄ 分子尺寸与物性差异小,传统膜材料对 N₂/CH₄ 的选择透过性不理想。开发新型膜材料是解决这一问题的根本途径。近年来,MOFs、二维层状材料、PIM 膜等新型膜材料的出现,为突破传统膜材料的性能限制提供了新思路。MOFs 作为一种具有高度可调孔隙结构的材料,可以精确控制膜孔径和孔隙率以及膜孔的化学环境^[65],进而提高 MOFs 膜的选择性和渗透率^[66]。二维层状材料膜依托片层堆叠形成的可控纳米通道,不仅可以通过层间距调节实现分子筛分,还能在层间引入功能位点以增强与 N₂ 的相互作用,提升 N₂/CH₄ 气体分离膜的选择性^[57]。PIM 膜作为一种新型膜材料,通过骨架结构创新、厚度调控和交联改性等研究,在 N₂/CH₄ 气体分离性能提升方面取得了多项进展^[46]。未来的研究将进一步聚焦于材料的功能化和结构优化,通过调控材料的孔径分布、

引入特定功能位点、改善膜材料微观结构等手段,提高膜材料 N₂/CH₄ 气体分离性能,进一步推动新型膜材料在 N₂/CH₄ 分离领域的应用。

3.2 提高膜的稳定性

尽管已有研究中发现一些膜具有较高的 N₂/CH₄ 选择透过性,但这些膜的稳定性不高或缺乏验证。为了提高膜的稳定性,可以通过交联、热处理等手段抑制聚合物膜分子链段的迁移能力,提升膜材料抗老化与抗塑化能力,或使用更稳定的多孔骨架材料,如 MOFs、COFs(共价有机框架),这些材料不仅具备较高的结构稳定性,而且其可调的孔隙结构有助于提高膜在长期操作中的气体分离性能^[67]。同时,这些材料的孔隙结构可望进一步优化,使其在面对水蒸气、未被完全过滤的酸性气体或其他有害成分时,仍能保持较好的气体分离能力^[68]。

提高膜的运行稳定性也可从进料端工艺控制方面入手,包括混合气体的亚微米级精密过滤^[69],以及必要的酸性气体过滤处理^[70]。这些预处理步骤在 N₂/CH₄ 气体分离工艺前段为常规做法,可显著降低膜污染和塑化风险。

3.3 工业化应用研究

目前,高性能膜的制备通常需要在高成本、复杂工艺条件下进行,这就限制了膜技术大规模应用的潜力,所以未来研究应力求在优化制膜工艺方面取得突破^[25]。此外,膜生产过程中需要确保膜的质量稳定性,应当加强膜的孔隙度、厚度、均匀性等方面的检测控制,确保在大规模生产时能够保持与实验室规模相同的高性能表现^[71]。

膜分离装置的成套规模化也是走向大规模工业化应用的重要挑战。现有实验室膜分离系统通常是在小规模实验设备的基础上改造的,但在大规模工业化应用中,尤其是对于非常规天然气处理等超大规模应用中,气体分离系统需要具备更强大的处理能力^[72]。因此,研究如何将实验室的小规模气体分离膜系统发展到大规模工业化应用,确保其分离效率和稳定性,是推动气体分离膜技术工业化的关键步骤。在这一过程中,不仅要考虑膜材料本身的性能,还需要考虑系统的整体效率、能源消耗、环保要求、操作稳定性等诸多因素^[73]。

总之,N₂/CH₄ 气体分离膜技术作为非常规天然气净化领域的重要研究方向,还有许多有待解决的技术问题。随着材料科学、工艺技术和系统设计

方法的不断进步, N_2/CH_4 分离膜技术将发挥越来越重要的作用。

4 结论

N_2/CH_4 气体分离膜技术凭借其能耗低、操作灵活和投资成本小等优点, 为非常规天然气的高效利用提供了重要的替代方案。近年来, 有机聚合物膜、无机膜及混合基质膜在结构设计、性能提升与机理解析方面均取得显著进展: 有机聚合物膜通过分子结构调控与后处理改性逐步逼近并突破 Robeson 上限; 无机膜依托精细孔径筛分和优异的热化学稳定性展现出高通量与高选择性的潜力; 混合基质膜则通过发挥填料与基体的协同效应, 有望兼顾易加工性与分离性能。然而, 从实验室探索到工业应用仍存在不容忽视的挑战, 包括如何提高膜结构和性能的长期稳定性以及膜层规模化制备与组件集成等问题。深入理解 N_2/CH_4 气体传质机理并持续拓展分离膜材料体系, 是推动该领域发展的重要方向。

参考文献:

- [1] Qian Z, Zhou Y, Yang Y, *et al.* CH_4 recovery from low-grade unconventional natural gas by the integrated mode of the conventional/improved vacuum pressure swing adsorption processes[J]. *Fuel*, 2023, 331(1): 125717.
- [2] Raimi D, Zhu Y, Newell R G, *et al.* Global energy outlook 2023: Sowing the seeds of an energy transition [J]. *Resour Future*, 2023, 1(1): 1-44.
- [3] Dong X, Sun D, Wang C, *et al.* Numerical study on cryogenic distillation process for producing high-purity CH_4 from LNG with LNG exergy utilization[J]. *Appl Therm Eng*, 2025, 262: 125203.
- [4] Nandanwar S U, Corbin D R, Shiflett M B. A review of porous adsorbents for the separation of N_2 from natural gas[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(30): 13355-13369.
- [5] Young A F, Villardi H G D, Araujo L S, *et al.* Detailed design and economic evaluation of a cryogenic air separation unit with recent literature solutions[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60(41): 14830-14844.
- [6] Pullumbi P, Brandani F, Brandani S. Gas separation by adsorption: Technological drivers and opportunities for improvement[J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2019, 24: 131-142.
- [7] Baker R W, Low B T. Gas separation membrane materials: A perspective[J]. *Macromolecules*, 2014, 47(20): 6999-7013.
- [8] Carreon M A. Molecular sieve membranes for N_2/CH_4 separation[J]. *J Mater Res*, 2018, 33(1): 32-43.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 王湛, 王志, 高学理. 膜分离技术基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2019: 259-263.
- [12] Wu K, Li X, Guo C, *et al.* A unified model for gas transfer in nanopores of shale-gas reservoirs: Coupling pore diffusion and surface diffusion[J]. *SPE J*, 2016, 21(05): 1583-1611.
- [13] Azizi B, Vessally E, Ahmadi S, *et al.* Separation of CH_4/N_2 gas mixture using MFI zeolite nanosheet: Insights from molecular dynamics simulation [J]. *Colloids Surf A*, 2022, 641: 128527.
- [14] Song Y, Jiang B, Li F L. Molecular dynamic simulations of selective self-diffusion of $CH_4/CO_2/H_2O/N_2$ in coal[C]// IOP Conf Ser Mater Sci Eng. IOP Publishing, 2017, 213(1): 012014.
- [15] Li J R, Kuppler R J, Zhou H C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic frameworks [J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1477-1504.
- [16] Gurdal Y, Keskin S. Atomically detailed modeling of metal organic frameworks for adsorption, diffusion, and separation of noble gas mixtures [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51(21): 7373-7382.
- [17] Huang Y, Wang L, Song Z, *et al.* Growth of high-quality, thickness-reduced zeolite membranes towards N_2/CH_4 separation using high-aspect-ratio seeds [J]. *Angew Chem*, 2015, 127(37): 10993-10997.
- [18] Sumer Z, Keskin S. Adsorption-and membrane-based CH_4/N_2 separation performances of MOFs [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(30): 8713-8722.
- [19] Khulbe K C, Feng C, Matsuura T. The art of surface modification of synthetic polymeric membranes [J]. *J Appl Polym Sci*, 2010, 115(2): 855-895.
- [20] Verweij H. Inorganic membranes [J]. *Curr Opin Chem Eng*, 2012, 1(2): 156-162.
- [21] Li S, Zong Z, Yu M, *et al.* Membrane processes for N_2-CH_4 separation [M]// Membranes for Gas Separations. Singapore: World Scientific Publishing, 2017: 145-194.
- [22] Shang H, Li Y, Liu J, *et al.* CH_4/N_2 separation on

- CH₄ molecules grade diameter channel molecular sieves with a CHA-type structure[J]. *Chin J Chem Eng*, 2019, 27(5): 1044-1049.
- [23] Bhave R. Inorganic membranes synthesis, characteristics and applications: Synthesis, characteristics, and applications[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [24] Liang Y, Wang Y, Feng W, *et al.* A nonwoven supported mixed matrix membrane for CH₄/N₂ separation[J]. *Chin J Chem Eng*, 2024, 73: 101-108.
- [25] Adewole J K, Owoyale F B, Oladipo H B, *et al.* Advances in membrane technology for N₂-CH₄ separation with focus on design performance and future trends[J]. *Discover Mater*, 2025, 5(1): 1-53.
- [26] Goh S H, Lau H S, Yong W F. Metal-organic frameworks (MOFs)-based mixed matrix membranes (MMMs) for gas separation: A review on advanced materials in harsh environmental applications [J]. *Small*, 2022, 18(20): 2107536.
- [27] Robeson L M. Polymer membranes for gas separation [J]. *Curr Opin Solid State Mater Sci*, 1999, 4(6): 549-552.
- [28] Gulbalkan H C, Haslak Z P, Altintas C, *et al.* Assessing CH₄/N₂ separation potential of MOFs, COFs, IL/MOF, MOF/Polymer, and COF/Polymer composites[J]. *Chem Eng J*, 2022, 428: 131239.
- [29] Robeson L M. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes[J]. *J Membr Sci*, 1991, 62(2): 165-185.
- [30] Robeson L M. The upper bound revisited [J]. *J Membr Sci*, 2008, 320(1/2): 390-400.
- [31] Valappil R S K, Ghasem N, Al-Marzouqi M. Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review[J]. *J Ind Eng Chem*, 2021, 98: 103-129.
- [32] Sazali N. Gas permeation properties and characterization of mitrimid based carbon tubular membrane[D]. Universiti Tun Hussein Onn Malaysia, 2015.
- [33] Tanis I, Brown D, Neyertz S, *et al.* A comparison of pure and mixed-gas permeation of N₂ and CH₄ in 6FDA-based polyimides as studied by molecular dynamics simulations[J]. *Comput Mater Sci*, 2018, 141: 243-253.
- [34] Zhang Z, Ren X, Huo G, *et al.* Tuning interchain cavity of fluorinated polyimide by DABA for improved gas separation performance[J]. *J Membr Sci*, 2023, 675: 121485.
- [35] Huang Y, Li K, Zhang Y, *et al.* Fine-tuning gas separation performance of copolymer polyimide by the regulation of local microstructure[J]. *J Membr Sci*, 2025, 718: 123689.
- [36] Huang F, Largier T D, Khan W, *et al.* 6FDA-DABA polyimide, polyphenylene, and polyimide-polyphenylene multiblock synthesis, characterization, and membrane gas separation performance and modeled transport[J]. *J Membr Sci*, 2023, 683: 121864.
- [37] Han S H, Lee J E, Lee K J, *et al.* Highly gas permeable and microporous polybenzimidazole membrane by thermal rearrangement [J]. *J Membr Sci*, 2010, 357(1/2): 143-151.
- [38] Wang H, Chung T S, Paul D R. Thickness dependent thermal rearrangement of an ortho-functional polyimide [J]. *J Membr Sci*, 2014, 450: 308-312.
- [39] Guo L, Liu W, Yang Y, *et al.* Recent progress in thermally rearranged (TR) polymer based membranes for sustainable gas separations[J]. *Sep Purif Technol*, 2025, 355: 129690.
- [40] Tanis I, Brown D, Neyertz S, *et al.* Single-gas and mixed-gas permeation of N₂/CH₄ in thermally-rearranged TR-PBO membranes and their 6FDA-bisAPAF polyimide precursor studied by molecular dynamics simulations[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2022, 24(31): 18667-18683.
- [41] Yerzhankyzy A, Wang Y, Xu F, *et al.* Structural evolution and gas separation properties of thermally rearranged polybenzoxazole (TR-PBO), polymer-carbon transition (PCT) and early-stage carbon (ESC) membranes derived from a 6FDA-hydroxyl-functionalized Tröger's base polyimide[J]. *J Membr Sci*, 2023, 683: 121764.
- [42] Astorino C, De Nardo E, Lettieri S, *et al.* Advancements in gas separation for energy applications: exploring the potential of polymer membranes with intrinsic microporosity (PIM) [J]. *Membranes*, 2023, 13(12): 903.
- [43] Xu Z, Croft Z L, Guo D, *et al.* Recent development of polyimides: Synthesis, processing, and application in gas separation[J]. *J Polym Sci*, 2021, 59(11): 943-962.
- [44] Comesaña-Gándara 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.
- [45] Park J, Yoon H W, Nassr M, *et al.* Pure-and mixed-gas transport properties of a microporous Tröger's base polymer (PIM-EA-TB)[J]. *Polymer*, 2021, 236: 124295.
- [46] Zhao H, Xie Q, Ding X, *et al.* High performance post-modified polymers of intrinsic microporosity (PIM-1) membranes based on multivalent metal ions for gas separation[J]. *J Membr Sci*, 2016, 514: 305-312.
- [47] Kosinov N, Gascon J, Kapteijn F, *et al.* Recent developments in zeolite membranes for gas separation [J]. *J Membr Sci*, 2016, 499: 65-79.
- [48] Li Y, He S, Shu C, *et al.* A facile approach to synthesize SSZ-13 membranes with ultrahigh N_2 permeances for efficient N_2/CH_4 separations [J]. *J Membr Sci*, 2021, 632: 119349.
- [49] Zong Z, Elsaidi S K, Thallapally P K, *et al.* Highly permeable AlPO-18 membranes for N_2/CH_4 separation [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56(14): 4113-4118.
- [50] Zakeri F, Vosoughi M, Maghsoudi H, *et al.* New approach for activation of N_2 -selective ETS-4 membrane for N_2 separation from N_2/CH_4 mixture[J]. *Korean J Chem Eng*, 2024, 41(4): 1173-1185.
- [51] Ma S, Sun D, Wang X S, *et al.* A mesh-adjustable molecular sieve for general use in gas separation[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46(14): 2458-2462.
- [52] Llosa Tanco M A, Pacheco Tanaka D A. Recent advances on carbon molecular sieve membranes (CMSMs) and reactors[J]. *Processes*, 2016, 4(3): 29.
- [53] Rahimalimamaghani A, Ramezani R, Tanaka D A P, *et al.* Carbon molecular sieve membranes for selective CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 separation; Experimental study, optimal process design, and economic analysis [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62(45): 19116-19132.
- [54] Pan J, Jiao F, Wang K, *et al.* Molecular simulations of the effects of CO_2 and N_2 injection on CH_4 adsorption, coal porosity and permeability[J]. *Adv Geo-Energy Res*, 2024, 12(3): 205-222.
- [55] Zhang J, Qu S, Li L, *et al.* Preparation of carbon molecular sieves used for CH_4/N_2 separation[J]. *J Chem Eng Data*, 2018, 63(5): 1737-1744.
- [56] Yu H J, Shin J H, Lee A S, *et al.* Tailoring selective pores of carbon molecular sieve membranes towards enhanced N_2/CH_4 separation efficiency[J]. *J Membr Sci*, 2021, 620: 118814.
- [57] Xing G, Cong S, Wang B, *et al.* A High-performance N_2 -selective MXene membrane with double selectivity mechanism for N_2/CH_4 separation[J]. *Small*, 2024, 20(14): 2309360.
- [58] Hussain M, Koenig A. Mixed-matrix membrane for gas separation; Polydimethylsiloxane filled with zeolite [J]. *Chem Eng Technol*, 2012, 35(3): 561-569.
- [59] Dechnik J, Gascon J, Doonan C J, *et al.* Mixed-matrix membranes[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(32): 9292-9310.
- [60] Nik O G. Novel functionalized fillers for mixed matrix membranes for CO_2/CH_4 separation [J]. Québec: Université Laval, 2012.
- [61] Vinh-Thang H, Kaliaguine S. Predictive models for mixed-matrix membrane performance; A review[J]. *Chem Rev*, 2013, 113(7): 4980-5028.
- [62] Ma J, Zhang J, Yuan Y, *et al.* HOF-21 nanofillers incorporated mixed matrix membranes for high-performance N_2/CH_4 separation [J]. *J Membr Sci*, 2023, 677: 121626.
- [63] Li W, Wang J, Han M, *et al.* Efficient N_2/CH_4 separation by mixed matrix membrane with bimetallic metal-organic framework[J]. *Inorg Chem Commun*, 2025, 172: 113757.
- [64] Ahmad S, Ye Y, Zhi W. N_2/CH_4 separation via mixed matrix composite membranes; Crystallinity tuning and diffusion pathways enhancement strategy [J]. *J Membr Sci*, 2025: 124329.
- [65] Freund R, Zaremba O, Arnauts G, *et al.* The current status of MOF and COF applications[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2021, 60(45): 23975-24001.
- [66] Keskin S, Sholl D S. Assessment of a metal-organic framework membrane for gas separations using atomically detailed calculations; CO_2 , CH_4 , N_2 , H_2 mixtures in MOF-5[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48(2): 914-922.
- [67] Ankit, Saini N, Pandey H, *et al.* A systematic review of MOF, COF, and their hybrid-based composite membranes for gas separation[C]//*Macromol Symp*, 2024, 413(1): 2300058.
- [68] Fane A G, Wang R, Jia Y. Membrane technology: past, present and future [M]// *Membrane and Desalination Technologies*. Totowa, NJ: Humana Press, 2010: 1-45.
- [69] Li S, Han W, An Q F, *et al.* Defect engineering of MOF-based membrane for gas separation [J]. *Adv*

Funct Mater, 2023, 33(38): 2303447.

[70] Scovazzo P, Havard D, McShea M, *et al.* Long-term, continuous mixed-gas dry fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ separation performance and selectivities for room temperature ionic liquid membranes[J]. J Membr Sci, 2009, 327(1/2): 41-48.

[71] Ferrari M C. Recent developments in 2-dimensional

materials for gas separation membranes[J]. Curr Opin Chem Eng, 2023, 40: 100905.

[72] Purkait M, Singh R. Membrane technology in separation science[M]. CRC Press, 2018: 127-132.

[73] Asad A, Sameoto D, Sadrzadeh M. Overview of membrane technology [M]//Nanocomposite membranes for water and gas separation. Elsevier, 2020: 1-28.

Research progress on N₂/CH₄ gas separation membranes based on N₂-preferential permeation

WEI Yuchang, WANG Jinming, WANG Zhi

(Chemical Engineering Research Center, Tianjin Key Laboratory of Membrane Science and Desalination Technology, State Key Laboratory of Chemical Engineering and Low-Carbon Technology, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300350, China)

Abstract: With the accelerated development and utilization of unconventional natural gas resources, the demand for nitrogen removal and methane purification is increasingly urgent. Compared with traditional chemical methods such as cryogenic separation and pressure swing adsorption, gas separation membrane technology has the advantages of low energy consumption, operational flexibility, and is considered an important technical pathway for efficient nitrogen removal from natural gas. This review firstly introduces the significance and common methods of nitrogen removal and methane purification for unconventional natural gas, and then systematically summarizes the research progress of N₂/CH₄ gas separation membranes based on N₂-preferential permeation, covering the structural characteristics, fabrication methods and representative performances of polymer membranes, inorganic membranes (zeolite molecular sieve membranes, carbon molecular sieve membranes and two-dimensional layered membranes), as well as mixed matrix membranes. Finally, it highlights the key challenges that remain in industrial applications, including the development of new membrane materials, improvement of membrane structure and performance stability, optimization of module integration, and further proposes future development directions while outlining the application prospects of membrane technology in the field of N₂/CH₄ separation.

Key words: unconventional natural gas; nitrogen; methane; separation membrane

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告