



DOI:10.12404/j.issn.1671-1815.2407223

引用格式:董航,梁筱万,郭男,等.天然气膜分离提氦的分子动力学模拟研究进展[J].科学技术与工程,2025,25(17):7023-7030.

Dong Hang, Liang Xiaowan, Guo Nan, et al. Progress in molecular dynamics simulation of natural gas membrane separation for helium extraction[J]. Science Technology and Engineering, 2025, 25(17): 7023-7030.

石油、天然气工业

天然气膜分离提氦的分子动力学模拟研究进展

董航,梁筱万,郭男,张顺克,赵健*

(东北石油大学石油工程学院,大庆163000)

摘要 氦气是一种极其重要却又十分稀缺的资源。在中国,氦气的主要来源是从天然气中提取。天然气中氦气的含量较低,因此提取的难度较大,天然气膜分离提氦技术是近年来比较热门的技术,但该项技术目前尚不成熟,实际实验的难度较大,通过分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟就可以很好地解决相关的问题。综述了近年来用于MD模拟天然气膜分离提氦热门的膜材料,采用MD模拟时膜模型的构建方法,模拟力场的选择以及对膜材料分离性能的评价方法。二维类石墨烯薄膜和混合膜材料是目前比较热门的膜材料,COMPASS和UFF力场的应用比较广泛,氦透过大多数膜材料的能量势垒较低,多数膜材料对氦气和甲烷的选择性和渗透率都较高,研究结果对膜分离天然气提氦实际投产具有很好的指导意义。

关键词 分子动力学模拟;氦气;天然气提氦;膜分离

中图分类号 TE645 TQ116.4⁺1; 文献标志码 A

Progress in Molecular Dynamics Simulation of Natural Gas Membrane Separation for Helium Extraction

DONG Hang, LIANG Xiao-wan, GUO Nan, ZHANG Shun-ke, ZHAO Jian*

(School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163000, China)

[Abstract] Helium is recognized as an extremely important yet highly scarce resource. In China, helium is primarily extracted from natural gas, where its low concentration presents significant challenges for extraction. Membrane separation technology for helium extraction from natural gas has been increasingly studied in recent years. However, the technology is still considered immature, and substantial experimental difficulties are encountered. Molecular dynamics (MD) simulations were employed as an effective approach to address these challenges. Recent advancements in membrane materials for MD simulations in helium extraction from natural gas were reviewed. Emphasis was placed on the methods used for constructing membrane models, the selection of simulation force fields, and the techniques applied to evaluate the separation performance of membrane materials. Two dimensional graphene like thin films and hybrid membrane materials were currently popular membrane materials. COMPASS and UFF force fields have a wide range of applications. The energy barrier for helium to pass through most membrane materials is low, and most membrane materials have high selectivity and permeability for helium and methane. The research results have good guiding significance for the practical production of membrane separation and helium extraction from natural gas.

[Keywords] molecular dynamics simulation; helium; helium extraction from natural gas; membrane separation

氦气是重要的战略性稀有气体资源^[1],由于其化学性质非常稳定,因此在航空航天、医疗成像科学研究等多个领域有着重要的应用。氦气的获取主要依赖于天然气分离,目前从天然气中提取氦气的主要方法有:变压吸附法(pressure swing adsorption, PSA)、膜分离法、深冷法、深冷-膜分离联合法

以及深冷-膜分离耦合法等^[2]。传统提氦技术成本较高、能耗较大,且氦气回收率不高,中国是贫氦国家,在新时代“双碳”背景下迫切需要发展低能耗高效率的氦气提纯技术。膜分离技术以其低能耗、高处理能力以及持续性强等优势,在当今工业生产中扮演着关键角色^[3]。然而大多数膜材料制备不易,

收稿日期:2024-09-27 修订日期:2025-03-10

基金项目:黑龙江省自然科学基金(LH2023E014)

第一作者:董航(1988—),女,汉族,黑龙江大庆人,博士,副教授。研究方向:油气集输与处理技术。E-mail:dh.123@163.com。

*通信作者:赵健(1986—),男,汉族,黑龙江五常人,博士,副教授。研究方向:油气储运系统优化与节能降耗技术。E-mail:zhaojian_nepu@163.com。

膜的选择受实验条件制约较大,因此,很多学者运用分子动力学(molecular dynamics, MD)模拟技术对膜材料的性能和选择开展研究,极大地提高了膜材料选择的效率。

综述采用分子动力学对天然气膜分离提氮这一技术的研究进展,包括膜材料的选择、分子动力学模拟的方法、力场的选择以及膜性能的评价等,以期对膜材料的高效筛选以及膜分离技术提氮的进一步发展提供基础。

1 膜分离提氮技术和膜材料

20世纪50年代,Willer等^[4]首次提出了一种利用无孔塑料膜实现氮气分离的创新概念。进入60年代,Agrawal等^[5]开始探索使用醋酸纤维素膜进行氮气分离的实验。膜分离技术的基本原理^[6]是指利用天然或合成的薄膜对双组分或者多组分的气体进行分离提纯。分离的动力主要是膜两侧的压力差、浓度差、电位差、温度差等外界能量位差。按照膜材料的结构不同,一般将膜材料大致分为非多孔膜和多孔膜两类^[7]。一般认为,非多孔膜的传质机理为溶解-扩散机理,多孔膜的传质机理则为微孔-扩散机理^[8]。

按照膜材料的介质不同,一般可分为无机膜、有机膜和混合膜等,无机膜分离气体具有流程简单、操作方便、分离效果好等优点^[9],无机膜材料根据其孔隙结构可分为多孔膜和致密膜^[10]。多孔膜具有较大的孔隙体积和比表面积,因此其渗透通量较大,但选择性相对较低。致密膜对气体的选择性较高,但其渗透通量相对较小,且制备成本较高。有机膜通常指有机高分子膜^[6],其优点为成本较低、易于成膜且制备简单,具有热稳定性差、易被污染、气体分离性能受限等缺点。混合膜目前包括聚合物共混膜和混合基质膜^[11-12]。将两种不同性能的聚合物通过一定的方法共混制备而成的复合膜兼具两者的优点,对于提升气体分离性能是一种非常有效的技术。或在聚合物膜中加入含有无机成分的填料制备而成的混合基质膜能够结合有机聚合物膜和无机膜的优点,以提高气体渗透率和选择性。

除上述常规膜材料以外,近年来还有一些新型热门膜材料,自2004年实验成功得到石墨烯^[13]以来,一系列的二维多孔石墨烯衍生材料被提出并用于气体分离的研究。如多孔石墨烯、g-C₃N₄、g-C₂O、N修饰的多孔石墨烯、多孔硅烯等^[14-15],这些材料因其单原子层厚度、优异的机械稳定性和合适的孔径而成为氮气分离膜材料研究中的热点。金属有

机骨架(metal organic framework, MOF)膜^[16]也比较热门,这类膜因其高度可调节的孔径和表面化学性质而备受关注。例如,Han等^[17]通过引入富勒烯(C₆₀和C₇₀)调节ZIF-8膜的结晶相,形成小而固定的孔径,从而用于选择性氮气透过。冠醚石墨烷^[18]也是近几年比较热门的一类材料,这类材料具有均匀分布的周期性冠醚孔,孔径范围为2.7~5.7 Å(1 Å = 10⁻¹⁰ m),因其热力学稳定性和潜在的氮气分离性能而备受关注。

2 膜分离提氮的分子动力学模拟

近年来,随着膜分离技术的不断发展,人们一直致力于寻找具备高渗透率和高选择性的膜材料,抑或采用一些方法来提高膜材料的渗透率和选择性。然而大多数膜材料的制备方法复杂、成本较高,且实验仪器的要求较高,分子动力学模拟能很好地解决这一问题。分子动力学(MD)^[19]模拟是一种计算机模拟实验方法,通过积分运动方程,可以得到体系随时间演化的轨迹,从而分析体系的热力学和动力学等相关性质。孟筠青等^[20]采用分子动力学研究了表面活性剂对乙烯-醋酸乙烯酯聚合物胶膜的润湿性影响。吕杨等^[21]以分子动力学模拟为主要方法,揭示了高含水稠油低温输送黏附的微观机理。为了充分挖掘天然橡胶的力学性能潜力,江鑫禹等^[22]借助分子动力学深入探究了温度以及炭黑含量对天然橡胶静态与动态性能的影响。李智等^[23]通过分子动力学模拟揭示了ZIF-8颗粒对天然气水合物形成过程的微观影响机理。夏广等^[24]利用分子动力学揭示了超声振动辅助抛光(UVAP)氮化镓(GaN)的微观作用机制,进而为优化超声参数实现GaN材料高效去除和改善表面质量提供指导意见。

在膜分离气体方面,分子动力学能够实现对气体通过膜的选择性和分离效果进行微观尺度的模拟,对于进一步探究膜分离机理及发现功能优良的新型膜材料具有重要意义。Takaba等^[25]模拟了He和N₂在硅膜中的输运行为,研究表明气膜亲和力和气体进入圆柱形孔隙的方向控制了气体混合物的渗透。Chang等^[26]计算了硅膜圆柱形孔中气体分子轴与流动孔方向夹角的分布。Yoshio-ka等^[27]在玻璃二氧化硅膜模型中模拟了压力驱动的气体渗透情况,结果表明CO₂与膜孔表面的相互作用强于He与膜孔表面的相互作用。这些研究表明,通过分子动力学模拟方法,可以有效模拟不同气体分子与膜孔之间的作用及渗透效果。而在分子动力学模拟天然气提氮中,膜材料的选取

至关重要。目前已发展的多种膜材料如 MOF 膜、多孔石墨烯、混合基质膜 (mixed matrix membranes, MMMs)、碳分子筛膜等^[28-31] 对于氮气的选择性和渗透性方面均有优异的表现。而在对不同的膜进行分子动力学模拟计算时,膜模型的构建方式也不同。

2.1 膜模型的构建

一般而言,无机膜主要通过切割晶胞的方式,而有机膜一般则通过在分子库中寻找相对应的分子材料导入模拟软件中。一般构建的模型都是将膜材料放置在一个盒子中,而后再将气体分子按照一定比例填充在盒子里并给予相应的初始条件进行模拟,盒子的尺寸因材料而异。

Wang 等^[32]将 He、Ne、CO₂、N₂、Ar、CO 和 CH₄ 等 7 种气体分子(每种 50 个分子)随机放入由石墨烯片和 Fe/Ni-PTC 膜构成的空腔中,模拟盒子尺寸为 4.068 nm × 4.698 nm × 90 nm。石墨烯片在系统中充当活塞,施加相当于 100 bar (1 bar = 100 000 Pa) 的恒定压力,而 Fe/Ni-PTC 膜的坐标保持固定。Lei 等^[33]在建立模拟模型时,将 100 个 He、50 个 N₂、50 个 CO、50 个 CO₂ 和 50 个 CH₄ 随机放置在石墨烯和多孔磷烯膜之间,石墨烯充当活塞,在 Z 方向上对活塞石墨烯施加恒定力,以促使气体穿过多孔磷烯。Xu 等^[34]将尺寸为 49 Å × 49 Å × 119 Å 的盒子用两层 N-GDY 单层膜等分成气藏和两个真空区,周期边界条件在 3 个方向上使用。最初,气体混合物为 60 个 He、60 个 CH₄、40 个 CO、40 个 CO₂、40 个 N₂、20 个 Ne、20 个 Ar 和 20 个 H₂O。祝磊^[35]构建了一个近似正方形的 g-C₂O 单层膜(尺寸为 99.65 Å × 99.68 Å)作为单原子膜,混合气体由 200 个 H₂ 分子、100 个 CO 分子、100 个 CO₂ 分子、100 个 N₂ 分子和 100 个 CH₄ 分子组成。Tian 等^[36]设计的模拟盒子的尺寸为 3.24 nm × 2.57 nm × 12 nm,用两层纳米多孔石墨烯(nanoporous graphene, NPG)膜将箱体分成 3 个部分,两侧气室空间与中部进料室空间的容积比为 2:1,在 3 个方向上都应用了周期边界条件。模拟开始前,在中部进料室内随机放置 60 个 He 分子和 60 个其他气体分子(即 CH₄、CO、CO₂ 等)。Ghasemi 等^[37]设计了一个尺寸为 29.838 Å × 29.838 Å × 100 Å 的立方体盒子,膜位于盒子的中间,将盒子沿着 Z 轴分成两部分。进料段位于膜的右侧,包括 100 个 He 和 100 个 CH₄ 分子,真空段作为渗透段位于膜的左侧。一个石墨烯片被放置在进料部分的末端,作为一个屏障。为了防止石墨烯片和膜在模拟过程中移动,将其质心固定在各自的位置。总的来看,一般构建的模型包括 3 个主要的

部分:第一部分为进料室,这个空间主要是用于初始气体分子的填充,包括单一组分或者多组分的气体填充。第二部分为膜材料放置区,这部分区域主要用于膜材料的放置,膜材料一般都是固定在这个空间的某一位置,然后通过施加一定压力使得进料室的气体分子穿过膜材料;同时膜材料也需要和进料室有一定的间隔,主要是防止进料室的气体分子一开始就和膜材料直接接触,影响计算结果。第三部分为观察室,主要是对透过膜材料的气体分子进行观察统计,进而得出准确的计算结果。除此之外,膜模型的构建必须依据所选膜材料的特点和气体分子的种类、数目等来进行。

2.2 模拟力场的选择

在进行分子动力学模拟之前,要针对模拟的体系选择合适的力场。力场决定了分子间相互作用的计算方式,进而影响到模拟结果的准确性。选择力场时,要根据研究目标和模拟体系的特点,在确保精确度的基础上,尽量优化计算效率。在模拟天然气膜分离提取氮气方面,常用到的力场有 COMPASS、UFF、OPLS、CHARMM 等。根据不同膜材料的特性和研究目的,选择的力场也不尽相同,表 1 所示为对不同膜材料模拟时选用力场的总结。

在选择模拟的力场时,首先要根据膜材料本身的性质进行相应合适的力场选择。在所有的力场中,COMPASS 和 UFF 适用于多数膜材料,应用也比较广泛,因此今后在对未知材料进行模拟时,可以优选这两种力场进行尝试模拟。但是根据表 1 也不难看出,在进行同一种或者同一类膜材料的性能评价时,不同的研究人员也可能选取不同的力场,这是因为不同研究人员对膜材料性能研究的侧重点不一样,从而得出的结果也可能存在差异,这就需要今后研究人员能够找到更为精确合理的方法。

2.3 膜性能的评价

对于膜性能的评价,主要从以下几个方面进行评价:能量势垒、选择性和渗透率。能量势垒的高低直接反映了单个气体分子透过膜材料的难易程度;而评价膜对混合气体的分离性能则主要从选择性和渗透率入手,选择性和渗透率共同决定了膜在混合气体分离过程中的性能。

2.3.1 能量势垒

能量势垒 (energy barrier), 简称为 E_b 或 E_{barrier} , 能量势垒^[57] 的定义为

$$E_{\text{barrier}} = E_{\text{TS}} - E_{\text{SS}} \quad (1)$$

式(1)中: E_{TS} 和 E_{SS} 分别为在过渡态(TS)和稳定态(SS)下气体分子与膜材料的相互作用能。

表1 不同膜材料及研究目的对应的力场

Table 1 Force fields corresponding to different membrane materials and research purposes

膜材料	选用力场	研究目的
$g-C_9N_7$ ^[38]	COMPASS	探究在可控菌株下的连续气体分离
石墨烯 ^[39]	COMPASS	不同温度下石墨烯对 He 和 CH ₄ 等气体的分离性能
多孔氮化硼 ^[40]	COMPASS	通过精确调节孔径来分离和纯化 He 的能力
N-GDY ^[34]	COMPASS	研究设计的一种氮修饰石墨炔单层膜的气体分离性能
NPG ^[36]	COMPASS	研究新合成的具有哑铃形纳米孔的二维 NPG 膜材料的气体分离性能
$g-C_2O$ ^[41]	COMPASS	不同温度下 $g-C_2O$ 膜的氦分离性能
多三氟甲基聚酰亚胺膜 ^[42]	COMPASS II	验证含氟聚酰亚胺材料的气体分离性能
$T-C_3N_2$ ^[43]	COMPASS	研究 $T-C_3N_2$ 单层膜从 He、Ne、Ar、CO、N ₂ 、CO ₂ 、H ₂ O 和 CH ₄ 混合气体中分离 He 的性能
585 双空位缺陷多孔锗烯 ^[44]	COMPASS	研究双空位缺陷多孔锗烯的氦气分离性能
多孔 $g-C_2N$ 膜 ^[35]	COMPASS	研究多孔 $g-C_2N$ 膜的氦气分离性能
MOFs ^[45]	UFF	对多种金属有机骨架 (MOFs) 进行硅基筛选,用于从天然气中分离氦气
$g-C_3N_4$ ^[46]	UFF	探索控制石墨烯的孔径之后的气体分离性能
Fe-PTC/Ni-PTC ^[32]	UFF	对新发现的金属-有机骨架 (MOF) 材料的气体分离能力进行研究
多孔磷烯 ^[33]	UFF	自钝化磷烯在温和外部应变下对天然气分子中 He 的过滤性能
P_2C_3 ^[47]	UFF	P_2C_3 膜对 He 和 He 同位素的分离性能
层状磷烯 ^[33]	UFF	层状磷烯纳米通道分离氦气的性能
MOF/聚合物 MMMs ^[48]	UFF	模拟研究 MOF/聚合物 MMMs 在 He/H ₂ 、He/N ₂ 、He/CH ₄ 、N ₂ /CH ₄ 、H ₂ /N ₂ 、H ₂ /CH ₄ 、O ₂ /N ₂ 、CO ₂ /N ₂ 、CO ₂ /CH ₄ 、H ₂ /CO ₂ 、He/CO ₂ 等 11 种不同气体分离时的渗透率和选择性
IGP ^[49]	UFF	二维多孔 IGP 膜材料用于高效氦气分离的理论研究
2D MXene lamellar membrane ^[50]	UFF	研究 2D 层状 MXene 膜材料的气体传输机制
不同种类的 MOF ^[51]	Dreiding	大规模的计算研究来预测各种 MOF 膜的 He/CH ₄ 分离性能
石墨烯/GO 膜 ^[52]	OPLS-AA	研究石墨烯和 GO 膜的气体分离性能
缺陷和掺杂的石墨烯 ^[53]	OPLS-AA	研究缺陷和掺杂的石墨烯膜对混合气体的分离性能
Si-RHO 沸石膜 ^[37]	CHARMM	研究 Si-RHO 沸石膜对 He/CH ₄ 分离的性能
多孔石墨烯 ^[54]	CHARMM	不同孔径和形状的多孔石墨烯作为 H ₂ /N ₂ 等气体的分离膜的分离性能
功能化石墨烯膜 ^[55]	CHARMM	通过功能化石墨烯膜进行模拟 He/CH ₄ 的分离
石墨炔 ^[56]	ILJ	评估合成的石墨炔和 2DPPH 材料对氦气分离的能力

许多研究人员对气体分子穿过膜材料的能量势垒进行了第一性原理和分子动力学模拟等相关计算。Zhu 等^[44]采用 Materials Studio 中的 Dmol³ 模块^[58]对 He 穿过 585 多孔缺陷锗烯的能量势垒进行了模拟计算,结果显示 He 透过 585 多孔缺陷锗烯膜的能量势垒为 0.27 eV,而 Ar、CH₄、CO₂ 通过该膜材料的能量势垒依次为 1.667、1.210、0.965 eV,都远大于 He 的 0.27 eV,这说明在几种气体组成的混合物之中,He 是最容易透过 585 多孔缺陷锗烯的,证明了该膜的渗透率是可取的。Tian 等^[36]模拟计算得出 He 分子透过纳米多孔石墨烯薄膜的能量势垒为 0.17 eV,同时还计算了其他几种气体透过纳米多孔石墨烯薄膜的能量势垒,最后将计算结果分为三类:第一类是 He 和 H₂,二者的能量势垒较低,较容易通过该种膜材料,第二类为 Ne 和 O₂,它们的能量势垒处于中等,较不容易通过纳米多孔石墨烯薄膜,第三类气体有 CO₂、CO、N₂、Ar、NH₃ 和 CH₄,它们透过膜材料的能量势垒均高于 1.5 eV,较难通过膜材料,因此说明纳米多孔石墨烯薄膜对氦气具有较好的渗透性,是适用于天然气

膜分离的备选材料之一。佟赞等^[59]通过模拟计算得出 He 通过 CG- n ($n = 3, 4, 5, 6$) 膜的能垒最低分别为 4.55、1.05、0.53 和 0.01 eV。其中,后两者较低的能垒可以实现 He 的筛分,特别是 CG-6,该能垒数值是目前已知的最低值。对其他研究人员关于气体分子透过膜材料能量势垒的计算结果进行了总结,如表 2 所示。

对于多数膜材料,氦气分子要比天然气分子更容易通过。氦气分子和甲烷分子透过膜材料的能量势垒之差越大,膜对二者的分离就会越彻底,膜的分离性能也就越高,因此也可以将这一参数作为评价膜分离效率的标准之一。

2.3.2 选择性和渗透率

选择性^[63]是指膜在分离两种或多种组分时的效率,通常通过比较不同组分的渗透率来衡量。高选择性意味着膜能够更有效地分离特定的组分,选择性可以通过实验从一种气体与另一种气体的渗透率之比获得;渗透率^[64]是指在单位时间内,单位压差下,通过具有一定面积和厚度的膜的气体质量(质量或物质的量)。渗透率是衡量膜对特定组分传

表2 气体分子透过不同膜材料的能量势垒
Table 2 Energy barrier of gas molecules passing through different membrane materials

膜材料	E_b/eV	
	He	CH ₄
T-C ₃ N ₂ membranes ^[43]	0.06	1.48
555777 divacancy-defective germanene ^[44]	0.532	2.689
P ₂ C ₃ membranes ^[47]	0.10	1.66
Metal-organic framework Fe-PTC ^[32]	0.15	1.92
Metal-organic framework Ni-PTC ^[32]	0.13	1.78
层状磷烯 ^[33]	6.3 k _b T	—
g-C ₃ N ₄ ^[46]	0.354	4.216
IGP ^[49]	0.06	—
多孔磷烯 D6 ^[33]	0.114	1.191
多孔磷烯 D8 ^[33]	0.101	0.819
纳米多孔 CN ^[60]	0.03	—
g-C ₉ N ₇ ^[38]	0.04	1.01
Nitrogen-modified graphdiyne ^[34]	0.05	0.79
PBN-BNH ^[40]	0.46	3.35
PBN-NH ^[40]	0.02	0.84
555777 porous germanene ^[61]	0.42	2.27
纳米多孔 C ₉ N ₄ 膜 ^[62]	0.07	1.45

注:k_bT为自由能单位,6.3 k_bT表示He分子通过层状磷烯最低的自由能垒为6.3 k_bT(300 K温度条件下)。

输能力的参数,若不考虑膜材料的厚度,通常以GPU(gas permeation unit)为单位,若考虑膜材料的厚度 l ,则选用Barrer,二者之间的关系为:GPU = Barrer/ l 。通过理解影响这两个参数的因素,可以设计和优化膜材料以提高其气体分离效率。当前的研究进展表明^[65],通过调节膜材料的结构和化学性质,可以显著提高膜的分离性能,尤其是在气体分离和离子选择性分离方面。

Rezaei等^[66]对SIFSIX-3-Cu膜进行了He/CH₄混合气体的分离的分子动力学模拟,结果表明SIFSIX-3-Cu膜表面会优先吸附CH₄,而He则迅速扩散穿过膜,使He/CH₄的分离性能很高;氦气穿过SIFSIX-3-Cu膜的渗透率为 1.64×10^6 GPU。同时,在模拟的过程中,Rezaei等^[66]对He和CH₄的路径进行了追踪,结果显示随着压力的增大,He在进气侧停留的时间越短,穿过膜的时间也越短,而CH₄始终无法通过SIFSIX-3-Cu膜;不仅如此,他们还调整了进料侧的He和CH₄的比例,但CH₄始终无法穿过膜材料,并且由于He的动力学直径较小,SIFSIX-3-Cu膜对氦气具有较高的选择性,证明SIFSIX-3-Cu膜是一种潜在的用于天然气膜分离氦气的膜材料。总结了不同膜材料用于氦气分离的选择性和渗透率模拟计算结果,如表3所示。

理论上膜材料对气体的选择性越高,其渗透率就越低,反之亦然,这也与实际相符。因此在考虑选

表3 不同膜材料对氦气分离的选择性和渗透率
Table 3 Selectivity and permeability of different membrane materials for helium separation

膜材料	选择性 (He/CH ₄)	渗透率/ GPU
T-C ₃ N ₂ membranes ^[43]	1.4×10^{60}	$1.52 \sim 1.73 \times 10^{17}$
Metal-organic framework Fe-PTC ^[32]	9.1×10^{17}	1.9×10^6
Metal-organic framework Ni-PTC ^[32]	2.2×10^{15}	2.1×10^6
585 divacancy-defective germanene ^[44]	6×10^{36}	—
层状磷烯 ^[33]	$10^6 \sim 10^7$	—
多孔 g-C ₂ N ^[35]	7×10^{31}	1×10^7
IGP ^[47]	7×10^{31}	1.8×10^6
多孔磷烯 D6 ^[33]	1.2×10^{18}	6.5×10^6
多孔磷烯 D8 ^[33]	1.2×10^{12}	7.4×10^6
纳米多孔 CN ^[60]	5.17×10^6	1.94×10^7
g-C ₉ N ₇ ^[38]	1.98×10^{16}	1.1×10^7
Polyimide membrane with multiple trifluoromethyl groups (6FDA-TFMB) ^[42]	247	73Barrer
Nitrogen-modified graphdiyne ^[34]	2.23×10^{12}	1.43×10^7
PBN-BNH ^[40]	5×10^{79}	6.87×10^6
PBN-NH ^[40]	4×10^{48}	2.75×10^8
Si-RHO zeolite membrane ^[37]	—	8.25×10^5
COF membrane ^[67]	0.026 ~ 4.5	1.2×10^{12}
COF-based MMMs ^[67]	3 041	2.68×10^9
g-C ₂ O ^[41]	1.5×10^6	1×10^7
CTF-0 ^[68]	2.0×10^{27}	1.0×10^3
g-C ₂ N ^[35]	7.0×10^{31}	1×10^7
6N-PG ^[69]	6.0×10^8	6.9×10^7
BG ^[70]	1.28×10^{14}	—
g-C ₃ N ₄ ^[46]	10^{65}	—
纳米多孔 C ₉ N ₄ 膜 ^[62]	1.5×10^{23}	—

注:Barrer和GPU均可作为渗透率的单位,1 GPU = $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$ (STP)/(cm²·s·cmHg),1 Barrer = $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$ (STP)/(cm²·s·Pa)。

用膜材料时,要权衡选择性和渗透率二者的平衡。从分子动力学模拟的结果来看,目前已经发展的诸多膜材料都具有良好的性能,是潜在的天然气膜分离氦气的膜材料,研究人员可以根据模拟的结果进行实际实验,既弥补了分子动力学模拟的不足,也能找到性能优异的膜材料。今后对膜材料进行改性研究时,可以考虑将具有不同优异性能的膜材料进行结合,制备出更高性能的膜材料。同时还可以预测膜材料的渗透率、选择性等,从而推动分子动力学模拟膜分离技术在氦气分离领域的进一步发展。未来,随着新材料的开发和膜技术的集成应用,分子动力学模拟膜分离技术在氦气分离领域的应用前景将更加广阔。

3 结论与展望

分子动力学模拟膜分离天然气提氦技术目前已经比较成熟,国内外研究人员已经进行过大量的模拟计算。目前已经发展了许多种类的膜材料中,二维类石墨烯薄膜和混合膜材料是比较热门的膜

材料。在进行分子动力学模拟时,根据所选用的膜材料,将其设计成由两个或3个气室构成的立方体盒子,中间的气室主要用于填充混合气体,两侧的气室则用于观察膜分离气体的效果。对于模拟力场的选择,COMPASS力场和UFF力场适用于目前已经发展的大多数膜材料。能量势垒(E_b)主要用于对单个气体分子透过膜材料难易程度的评价,目前已知He分子透过膜材料的最低能量势垒为0.01 eV;在评价膜材料对混合气体的分离效果时,选择性和渗透率是常用的两个参数,目前已经模拟计算过的膜材料中,g-C₂O膜、纳米多孔CN膜、MMM_s膜等膜材料的选择性和渗透率都比较理想,今后在进行实际进行天然气膜分离提氦实验时,可以参考分子动力学模拟的结果去设计天然气膜分离流程,进而提高膜分离天然气提氦的效率。

分子动力学模拟膜分离天然气提氦技术的发展可以高效地初步选择膜材料。目前已经通过分子动力学模拟发展的多种膜材料的特性不仅能为膜分离技术的实际投产应用做理论指导,同时也有利于研究人员今后对膜材料进行进一步的改性研究,如将不同优异性能的膜材料进行结合,进而获得性能更好的膜材料。抑或在已有结果的基础上,通过分子动力学模拟来预测和优化膜材料的性能,以实现氦气和其他气体分子的有效分离。与此同时,现如今的分子动力学模拟天然气膜分离技术也存在一定的局限性。如不同方法对于同一种膜材料的模拟结果可能存在差异,这就需要研究人员找到更合适更精确的方法,或者找出更合适的评价膜分离气体性能的方法。再者由于He的动力学直径与其他气体(如N₂和CH₄)相比要小得多,这导致在模拟中需要精确计算气体分子与膜材料之间的相互作用,如今的大多模拟并不能实现。除此之外,当下的模拟大多都是简化了天然气的成分,然而实际天然气通常包含多种气体组分,多数模拟很少考虑这些复杂组分在膜中的传输和分离时的相互作用和竞争效应,这可能导致与实际结果不符合。未来,研究人员若能在目前的基础上做出相应的创新,解决当今模拟技术存在的缺陷,定能使分子动力学模拟天然气膜分离提氦技术更上一层楼。

参 考 文 献

[1] 许光,李玉宏,王宗起,等.我国氦气资源调查评价进展[J].地质学报,2023,97(5):1711-1716.
Xu Guang, Li Yuhong, Wang Zongqi, et al. Progress of helium resources investigation and evaluation in China[J]. Acta Geologica Sinica, 2023, 97(5): 1711-1716.

[2] 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.

Li Changjun, Zhang Caigong, Jia Wenlong, et al. Development progress of helium extraction technology from natural gas[J]. Natural Gas Chemical Industry (C1 Chemistry and Chemical Industry), 2019, 45(4): 108-116.

[3] 刘江超,王丹.膜分离技术综述[J].当代化工研究,2023(3):16-18.
Liu Jiangchao, Wang Dan. Review on membrane separation technology[J]. Contemporary Chemical Research, 2023(3): 16-18.

[4] Weller S, Steiner W A. Separation of gases by fractional permeation through membranes [J]. Journal of Applied Physics, 1950, 21(12): 279-283.

[5] Agrawal J P, Sourirajan S. Helium separation by cellulose acetate membranes[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 13(5): 1065-1068.

[6] 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. The world of “membrane” method: development and application of membrane materials[J]. Chemical Education (Chinese and English), 2021, 42(10): 1-6.

[7] 林刚,陈晓惠,金石,等.气体膜分离原理、动态与展望[J].低温与特气,2003(2):13-18.
Lin Gang, Chen Xiaohui, Jin Shi, et al. Principle, dynamics and prospect of gas membrane separation [J]. Low Temperature and Special Gas, 2003(2): 13-18.

[8] 曹明.气体膜分离技术及应用[J].广州化工,2011,39(17):30-31,82.
Cao Ming. Gas membrane separation technology and its application [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(17): 30-31, 82.

[9] 龚之宝,孙伟振,李朋洲,等.无机膜分离技术及其研究进展[J].应用化工,2019,48(8):1985-1989.
Gong Zhibao, Sun Weizhen, Li Pengzhou, et al. Inorganic membrane separation technology and its research progress [J]. Applied Chemical Industry, 2019, 48(8): 1985-1989.

[10] 李传峰,钟顺和.无机膜的气体传递机理和模型[J].膜科学与技术,2000(3):33-37.
Li Chuanfeng, Zhong Shunhe. Gas transfer mechanism and model of inorganic membranes [J]. Membrane Science and Technology, 2000(3): 33-37.

[11] 肖通虎,王丽娜,曹义鸣,等.分子筛-聚合物共混气体分离膜研究进展[J].膜科学与技术,2005(5):85-91.
Xiao Tonghu, Wang Lina, Cao Yiming, et al. Research progress of zeolite-polymer blended gas separation membranes [J]. Membrane Science and Technology, 2005(5): 85-91.

[12] Yang Z, Wu Z J, Peh S B, et al. Mixed-matrix membranes containing porous materials for gas separation: from metal-organic frameworks to discrete molecular cages [J]. Engineering, 2023, 23: 40-55.

[13] 姜永超,李桂霞,李鹏,等.新型二维硼氮膜的氦气筛分性能理论研究[J].青岛农业大学学报(自然科学版),2019,36(1):75-78.
Jiang Yongchao, Li Guixia, Li Peng, et al. Helium separation performance of a novel two-dimensional boron nitrogen membrane [J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science), 2019, 36(1): 75-78.

[14] 温伯尧,孙成珍,白博峰.多孔石墨烯分离CH₄/CO₂的分子

- 动力学模拟[J]. 物理化学学报, 2015, 31(2): 261-267.
- Wen Boyao, Sun Chengzhen, Bai Bofeng. Molecular dynamics simulation of CH₄/CO₂ separation from porous graphene[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2015, 31(2): 261-267.
- [15] 杨浏鑫,罗文华,汪长安,等. 新型无机二维材料在气体分离膜领域的研究进展[J]. 无机材料学报, 2020, 35(9): 959-971.
- Yang Liuxin, Luo Wenhua, Wang Chang'an, et al. Research progress of novel inorganic two-dimensional materials in gas separation membranes[J]. Journal of Inorganic Materials, 2019, 35(9): 959-971.
- [16] 高明,朱元璐,闫江毅,等. 金属有机骨架材料在气体分离膜中的应用[J]. 化学通报, 2022, 85(4): 425-431.
- Gao Ming, Zhu Yuanlu, Yan Jiangyi, et al. Application of metal-organic matrix materials in gas separation membranes[J]. Chinese Chemical Bulletin, 2022, 85(4): 425-431.
- [17] Han J, Wu H, Fan H, et al. Tuning the phase composition of metal-organic framework membranes for helium separation through incorporation of fullerenes[J]. Journal of the American Chemical Society, 2023, 145(27): 14793-14801.
- [18] 佟赞. 二维碳材料的光电性质及其用于气体筛分的第一性原理研究[D]. 杭州: 浙江农林大学, 2023.
- Tong Zan. First-principles study on photoelectric properties of two-dimensional carbon materials and their application in gas screening [D]. Hangzhou: Zhejiang A & F University, 2023.
- [19] 赵宇军,姜明,曹培林. 从头计算分子动力学[J]. 物理学进展, 1998, 18(1): 47-75.
- Zhao Yujun, Jiang Ming, Cao Peilin. Ab initio molecular dynamics[J]. Progress in Physics, 1998, 18(1): 47-75.
- [20] 孟筠青,梁欣,周子涵,等. 表面活性剂对乙烯-醋酸乙烯酯聚合物胶膜润湿性影响的分子动力学模拟[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(9): 3859-3867.
- Meng Yunqing, Liang Xin, Zhou Zihan, et al. Molecular dynamics simulation of the effect of surfactants on the wettability of vinyl acetate polymer film [J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(9): 3859-3867.
- [21] 吕杨,黑树楠,吕永伟,等. 低温输送管道稠油的黏附机理[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(26): 11225-11237.
- Lü Yang, Hei Shunan, Lü Yongwei, et al. Adhesion mechanism of heavy oil in low temperature pipeline[J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(26): 11225-11237.
- [22] 江鑫禹,王宪杰,王如双,等. 温度和炭黑对天然橡胶影响的分子动力学模拟[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(1): 290-295.
- Jiang Xinyu, Wang Xianjie, Wang Rushuang, et al. Molecular dynamics simulation of effects of temperature and carbon black on natural rubber[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(1): 290-295.
- [23] 李智,裴家玲,李楠,等. 分子动力学模拟研究 ZIF-8 颗粒对甲烷水合物形成过程的影响[J]. 科学技术与工程, 2023, 23(24): 10298-10306.
- Li Zhi, Pei Jialing, Li Nan, et al. Effect of ZIF-8 particles on methane hydrate formation by molecular dynamics simulation[J]. Science Technology and Engineering, 2023, 23(24): 10298-10306.
- [24] 夏广,朱睿,王子睿,等. 超声振动辅助抛光氮化镓分子动力学仿真分析[J]. 科学技术与工程, 2024, 24(3): 986-993.
- Xia Guang, Zhu Rui, Wang Zirui, et al. Molecular dynamics simulation analysis of ultrasonic vibration-assisted polishing of gallium nitride[J]. Science Technology and Engineering, 2024, 24(3): 986-993.
- [25] Takaba H, Kubo M, Fahmi A, et al. Permeation dynamics of small molecules through silica membranes: molecular dynamics study[J]. AIChE Journal, 1998, 44(6): 1335-1343.
- [26] Chang W, Lee T Y. Molecular dynamics simulation of gas permeation phenomena in a microporous silica membrane[J]. Chemical Engineering Science, 2006, 61(12): 3974-3985.
- [27] Yoshioka T, Asaeda M, Tsuru T. A molecular dynamics simulation of pressure-driven gas permeation in a micropore potential field on silica membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2007, 293(1/2): 81-93.
- [28] Lang Y, Sun L, Pan Y, et al. A universal model for predicting helium separation in covalent organic frameworks and meta-organic frameworks [J]. Chemical Engineering Science, 2024, 305: 121175.
- [29] Li H J, Liu Y D. A review of polymer-derived carbon molecular sieve membranes for gas separation[J]. New Carbon Materials, 2022, 37(3): 484-507.
- [30] Akbari A, Karimi-Sabet J, Ghoreishi S M. Matrimid © 5218 based mixed matrix membranes containing metal organic frameworks (MOFs) for helium separation[J]. Chemical Engineering and Processing-Process Intensification, 2020, 148: 107804.
- [31] Ding L, Wei Y, Li L, et al. MXene molecular sieving membranes for highly efficient gas separation[J]. Nature Communications, 2018, 9(1): 853-873.
- [32] Wang J, Li Y, Yang Y, et al. Efficient helium separation with two-dimensional metal-organic framework Fe/Ni-PTC: a theoretical study[J]. Membranes, 2021, 11(12): 927.
- [33] Lei H, Li Y, Yang Y, et al. Strain-tunable self-passivated porous phosphorene for high-efficiency helium separation[J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2022, 55(31): 315501.
- [34] Xu J, Li J, Liu H J, et al. Nitrogen-modified graphdiyne as a promising membrane for helium separation: first-principles and molecular dynamics simulations[C]//International Conference on Nanomaterials, Functional and Composite Materials. Hong Kong: International Conference on Functional Materials and Metallurgy, 2017, 381: 20-25.
- [35] 祝磊. 二维类石墨烯薄膜气体分离的机理[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
- Zhu Lei. Mechanism of gas separation of two dimensional graphene-like membranes [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2017.
- [36] Tian L L, Duan H M, Luo J M, et al. Density functional theory and molecular dynamics simulations of nanoporous graphene membranes for hydrogen separation[J]. ACS Applied Nano Materials 2021, 4(9): 9440-9448.
- [37] Ghasemi F, Pakdel S, Azamat J, et al. Investigating the helium purification performance of Si-RHO zeolite membrane at the atomistic scale[J]. Theoretical Chemistry Accounts, 2023, 142(10): 105-144.
- [38] Liu Z, Zhao G, Zhang X, et al. Superior performance porous carbon nitride nanosheets for helium separation from natural gas: insights from MD and DFT simulations [J]. Chinese Journal of

- Chemical Engineering, 2021, 37: 46-53.
- [39] Wang L, Li F, Wang J, et al. High-efficiency helium separation through an inorganic graphenylene membrane: a theoretical study [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2020, 22 (17): 9789-9795.
- [40] Zhou S, Wang Z, Wang M, et al. Nanoporous boron nitride membranes for helium separation [J]. ACS Applied Nano Materials, 2019, 2(7): 4471-4479.
- [41] Liu X, Chang X, Zhu L, et al. High-efficiency helium separation through g-C₂O membrane: a theoretical study [J]. Computational Materials Science, 2019, 157: 1-5.
- [42] Xing L, Qin J, Wang J, et al. Polyimide membrane materials with multiple trifluoromethyl groups for helium enrichment from natural gases [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(39): 16081-16092.
- [43] Hou Q, Guo W, Liu Z, et al. Breaking the trade-off of permeability-selectivity: strain-assisted T-C₃N₂ membranes for high-efficient helium separation and purification from gas mixture [J]. Journal of Membrane Science, 2024, 708: 123051.
- [44] Zhu L, Chang X, He D, et al. Defective germanene as a high-efficiency helium separation membrane: a first-principles study [J]. Nanotechnology, 2017, 28(13): 135703.
- [45] Zarabadi-Poor P, Radek M. Metal-organic frameworks for helium recovery from natural gas *via* N₂/He separation: a computational screening [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2019, 12(6): 3469-3475.
- [46] Li F, Qu Y, Zhao M. Efficient helium separation of graphitic carbon nitride membrane [J]. Carbon, 2015, 95: 51-57.
- [47] Li M, Wang L, Lei H, et al. Efficient helium and helium isotopes separation by phosphorus carbide P₂C₃ membrane [J]. Advanced Theory and Simulations, 2022, 5(2): 2100327.
- [48] Daglar H, Aydin S, Keskin S. MOF-based MMMs breaking the upper bounds of polymers for a large variety of gas separations [J]. Separation and Purification Technology, 2022, 281: 119811.
- [49] 王露. 二维多孔材料分子筛的理论研究 [D]. 济南: 山东大学, 2021.
Wang Lu. Theoretical study on molecular sieves of two-dimensional porous materials [D]. Jinan: Shandong University, 2021.
- [50] Li L, Zhang T, Duan Y, et al. Selective gas diffusion in two-dimensional MXene lamellar membranes: insights from molecular dynamics simulations [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(25): 11734-11742.
- [51] Kadioglu O, Seda K. Efficient separation of helium from methane using MOF membranes [J]. Separation and Purification Technology, 2018, 191: 192-199.
- [52] Jiao S, Xu Z. Selective gas diffusion in graphene oxides membranes: a molecular dynamics simulations study [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(17): 9052-9059.
- [53] Mohammad R, Gharibzadeh S, Karimi-Sabet J. Gas separation in nanoporous graphene from molecular dynamics simulation [J]. Chemical Product and Process Modeling, 2016, 11(1): 29-33.
- [54] Singh P, Harbola M K. Density-functional theory of material design: fundamentals and applications-I [J]. Oxford Open Materials Science, 2021, 1(1): itab018.
- [55] Pakdel S, Erfan-Niya H, Azamat J. Efficient separation of He/CH₄ mixture by functionalized graphenylene membranes: a theoretical study [J]. Journal of Molecular Graphics & Modelling, 2022, 115: 108211.
- [56] Bartolomei M, Carmona-Novillo E, Hernández M I, et al. Graphdiyne pores: "Ad Hoc" openings for helium separation applications [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2014, 118(51): 29966-29972.
- [57] Chang X, Xue Q, He D, et al. 585 divacancy-defective germanene as a hydrogen separation membrane: a DFT study [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(38): 24189-24196.
- [58] Delley B J. From molecules to solids with the DMol3 approach [J]. Journal of Chemical Physics, 2000, 113(18): 7756-7764.
- [59] 佟赞, 杨银利, 徐晶, 等. 冠醚石墨烷对氦气分离性能的理论研究 [J]. 物理学报, 2023, 72(6): 296-304.
Tong Zan, Yang Yinli, Xu Jing, et al. Theoretical study on the separation properties of crown ether graphane for helium [J]. Acta Physica Sinica, 2023, 72(6): 296-304.
- [60] Rao Y C, Chu Z Q, Gu X, et al. Theoretical design of a strain-controlled nanoporous CN membrane for helium separation [J]. Computational Materials Science, 2019, 161: 53-57.
- [61] Bian A, Dai Y, Yang J. Porous germanene as a highly efficient gas separation membrane [J]. Nanoscale, 2017, 9(44): 17505-17512.
- [62] Wei X, Liu Z, Hou Q, et al. Theoretical design of an effective He separation membrane based on nanoporous C₉N₄ monolayer [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2024, 131: 329-336.
- [63] Xiao Li, Zhu L, Xue Q, et al. Charge controlled switchable CO₂/N₂ separation for g-C₁₀N₉ membrane: insights from molecular dynamics simulations [J]. Journal of CO₂ Utilization, 2018, 26: 294-301.
- [64] Tao Y, Xue Q, Liu Z, et al. Tunable hydrogen separation in porous graphene membrane: first-principle and molecular dynamic simulation [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2014, 6(11): 8048-8058.
- [65] Wang W, Wei Y, Fan J, et al. Recent progress of two-dimensional nanosheet membranes and composite membranes for separation applications [J]. Frontiers of Chemical Science and Engineering, 2021, 15(4): 793-819.
- [66] Hossein R, Erfan-Niy, H, Azamat J, et al. Efficient helium separation through SIFSIX-3-Cu membrane: a molecular dynamics study [J]. Computational Materials Science, 2023, 223: 112143.
- [67] Aydin S, Altintas C, Keskin S. High-throughput screening of COF membranes and COF/polymer MMMs for helium separation and hydrogen purification [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(18): 21738-21749.
- [68] Wang Y, Li J, Yang Q, et al. Two-dimensional covalent triazine framework membrane for helium separation and hydrogen purification [J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(13): 8694-8701.
- [69] Wei S, Zhou S, Wu Z, et al. Mechanistic insights into porous graphene membranes for helium separation and hydrogen purification [J]. Applied Surface Science, 2018, 441: 631-638.
- [70] Daryabari S S, Beheshtian J, Mansouri S. Helium selectivity of H-, B-, N-, and F-doped nanoporous graphene membranes in the presence of natural gas: a density functional theory study [J]. Superlattices and Microstructures, 2020, 141: 106478.