

УДК 531.351

DOI 10.17223/19988621/65/9

В.А. Потеряева

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СЕЛЕКТИВНОЙ НАНОПОРЫ<sup>1</sup>

Изучаются селективные свойства углеродной нанопоры по отношению к сепарации метан-гелиевых смесей. После построения модели нанопоры, выбирается энергия взаимодействия наночастицы структуры с движущейся молекулой. Проницаемость полученного фильтрующего элемента определяется методом молекулярной баллистики. Математическое моделирование описанной задачи демонстрирует хорошие селективные свойства углеродной нанопоры в отношении разделения метан-гелиевой смеси. По результатам расчетов выбраны оптимальные характеристики нанопоры, обеспечивающие наивысшую степень разделения рассматриваемых газов.

**Ключевые слова:** *нанопора, мембрана, разделение газов, сепарация газов, фильтрация, наночастицы, движение молекул, поле потенциальных сил, численные методы.*

Нанопористые материалы и нанотрубки сейчас представляют большой интерес, когда речь заходит о работе с газами и жидкостями. Созданные на их основе мембраны широко используются в разделении, адсорбции и каталитических процессах с участием смесей. Одним из важнейших факторов эффективности прохождения этих процессов является оптимальное конструирование таких материалов.

На характеристики мембраны, а также на результат моделирования задачи оказывает влияние множество факторов [1]:

- составляющие мембрану атомы;
- компоненты газовой (или жидкой) смеси;
- выбор или построение потенциала взаимодействия свободных молекул и наночастиц материала;
- размер, характер и расположение пор;
- температура;
- давление.

Пористые мембраны – наиболее простой и удобный способ разделения газов. Так, микропористый графен способен успешно разделять смеси  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  [2],  $\text{CH}_4/\text{H}_2$  [3, 4],  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  [5, 6],  $\text{H}_2/\text{N}_2$  [7],  $\text{He}/\text{CH}_4$  [8–10]. Мезопористые углеродные материалы также способны успешно разделять вышеназванные смеси [11–15]. В силу более крупных по сравнению с графеном пор, поток газа через такие мембраны выше, следовательно, больше подходит для промышленного применения.

Темой исследований является разделение газовых смесей (преимущественно отделение гелия от метана) с помощью углеродных мембран. Рассматриваются мембраны из различных материалов, что позволяет регулировать параметры потенциальной энергии, а также мембраны различной структуры при комнатной температуре и нормальном атмосферном давлении.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-71-10049).

В поисках оптимальной структуры были проанализированы материалы, составленные монодисперсными [16–18], полидисперсными [19] углеродными наночастицами, полыми капсулами, случайным образом заполняющими объем, рыхлый равномерный полиэтиленовый слой [20] и составленный скрученными полиэтиленовыми нитями.

В настоящей работе рассматривается модель углеродной нанопоры. Плотные мембраны плохо пропускают газы, поэтому при производстве таких материалов пытаются синтезировать поры различными способами. Знание о том, какими эти поры должны быть, приблизит нас к построению идеального фильтрующего материала.

### Математическая модель

Основные уравнения для перемещающихся молекул запишем в стандартной форме в виде второго закона Ньютона:

$$M \frac{d\bar{v}_i}{dt} = \bar{F}_i, i = \overline{1, N}, \quad (1)$$

где  $\bar{v}_i$  – вектор скорости  $i$ -й молекулы;  $M$  – масса летящей молекулы;  $\bar{F}_i$  – главный вектор внешних по отношению к рассматриваемой молекуле воздействий;  $N$  – количество частиц в пучке молекул или в окружающей массе газа.

В проекциях на оси координат вместо (1) получим три скалярных уравнения:

$$M \frac{dU_i}{dt} = X'_i, \quad M \frac{dV_i}{dt} = Y'_i, \quad M \frac{dW_i}{dt} = Z'_i, \quad i = \overline{1, N}. \quad (2)$$

Здесь  $X'_i, Y'_i, Z'_i$  – проекции сил от элементов углеродной структуры, действующих на  $i$ -ю молекулу, которые определяются как простые суммы силовых вкладов от отдельных частиц структуры:

$$X'_i = \sum_{j=1}^{N_p} X_{ij}', \quad Y'_i = \sum_{j=1}^{N_p} Y_{ij}', \quad Z'_i = \sum_{j=1}^{N_p} Z_{ij}' \quad (3)$$

где  $X'_{ij}, Y'_{ij}, Z'_{ij}$  – проекции на оси декартовых координат сил, действующих на  $i$ -ю молекулу от  $j$ -й частицы системы;  $N_p$  – количество частиц в структуре.

Далее введем в рассмотрение величины  $X_{ij}, Y_{ij}, Z_{ij}$ :

$$X_{ij}' = MX_{ij}, \quad Y_{ij}' = MY_{ij}, \quad Z_{ij}' = MZ_{ij}.$$

Тогда в новых переменных уравнения (2) можно переписать в виде

$$\frac{dU_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} X_{ij}, \quad \frac{dV_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Y_{ij}, \quad \frac{dW_i}{dt} = \sum_{j=1}^{N_p} Z_{ij}, \quad i = \overline{1, N}. \quad (4)$$

При этом

$$X_{ij} = a_{ij} \frac{x_i - x_j^0}{\rho_{ij}}, \quad Y_{ij} = a_{ij} \frac{y_i - y_j^0}{\rho_{ij}}, \quad Z_{ij} = a_{ij} \frac{z_i - z_j^0}{\rho_{ij}}, \quad (5)$$

где  $a_{ij}$  – величина ускорения, которое приобретает  $i$ -я молекула под действием  $j$ -й частицы системы;  $\rho_{ij}$  – расстояние от  $j$ -й частицы пористой структуры до  $i$ -й молекулы.

Нанопора представляется совокупностью сферических наночастиц, для которых в общем виде потенциал взаимодействия наночастица – молекула может быть представлен в виде двойного интеграла [21]:

$$U(\rho_{ij}) = 2\pi q \int_0^\pi \sin \theta d\theta \int_0^R r' P_1(\sqrt{r'^2 + \rho_{ij}^2 - 2r'\rho_{ij} \cos \theta}) dr'. \quad (6)$$

Здесь  $R$  – радиус наночастицы;  $q$  – плотность распределения молекул в единице объема вещества. В частности, потенциал частицы мы можем строить на базе

$$P_1(\rho) = 4\epsilon \frac{\sigma}{\rho} \operatorname{th} \left[ \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^{11} - \left( \frac{\sigma}{\rho} \right)^5 \right] - \text{модифицированного потенциала Леннарда –}$$

Джонса. Величина ускорения  $a_{ij}$ , входящая в правые части соотношений (5), будет являться производной от (6) по  $\rho_{ij}$ :

$$a_{ij} = \frac{dU(\rho_{ij})}{d\rho_{ij}}. \quad (7)$$

Значения констант взаимодействия  $\epsilon$  и  $\sigma$ , входящих в потенциал Леннарда – Джонса, для некоторых пар веществ приведены в следующей таблице.

**Значения констант взаимодействия  $\epsilon$  и  $\sigma$**

Взаимодействующие молекулы	Относительная глубина потенциальной ямы ( $\epsilon/k$ ), К	Радиус влияния потенциала взаимодействия ( $\sigma$ ), нм
C – C	51.2	0.335
He – He	10.2	0.228
CH <sub>4</sub> – CH <sub>4</sub>	146.7	0.386

В таблице  $k$  – постоянная Больцмана.

Если исследуемая система состоит из разнородных молекул (атомов), то для параметров  $\epsilon$  и  $\sigma$  справедливы следующие правила усреднения Лорентца – Бертло (Lorentz–Berthelot mixing rule):

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_{11} + \sigma_{22}}{2}, \epsilon_{12} = \sqrt{\epsilon_{11} \cdot \epsilon_{22}}. \quad (8)$$

Уравнения (4) интегрируются численно с использованием схемы Рунге-Кутты четвертого порядка точности [22] с начальными условиями

$$\begin{aligned} x_i|_{t=0} &= x_0, y_i|_{t=0} = y_0, z_i|_{t=0} = z_0, \\ v_i|_{t=0} &= v_0, u_i|_{t=0} = u_0, w_i|_{t=0} = w_0. \end{aligned} \quad (9)$$

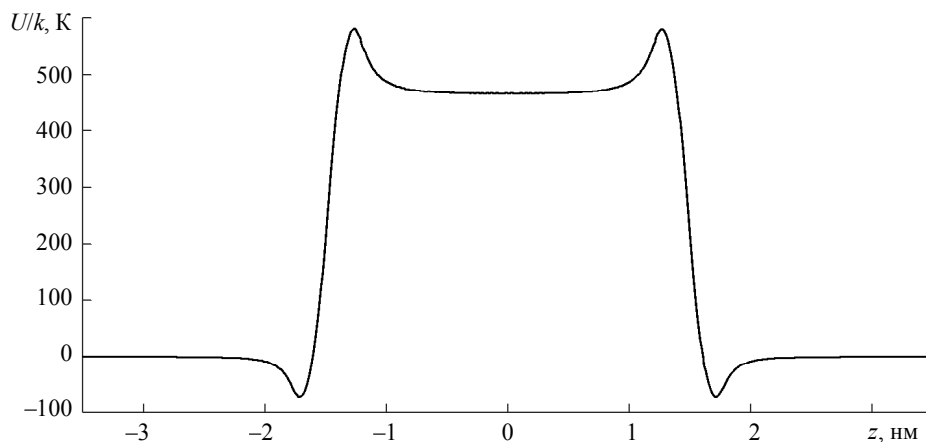
При этом на каждом шаге по времени ( $\Delta t = 10^{-5}$  нс) и даже в каждой точке пересчета внутри этого шага требуется знать расстояние от центра пробной молекулы до центра отдельной наночастицы, которое определяется с использованием обычной метрики:

$$\rho_{ij} = \sqrt{(x_i - x_i^0)^2 + (y_i - y_i^0)^2 + (z_i - z_i^0)^2}, \quad (10)$$

где  $x_i, y_i, z_i$  – координаты перемещающейся молекулы;  $x_i^0, y_i^0, z_i^0$  – координаты центра  $j$ -й сферической частицы, составляющей пору. Положения центров частиц считаем в дальнейшем неизменными.

## Результаты вычислений

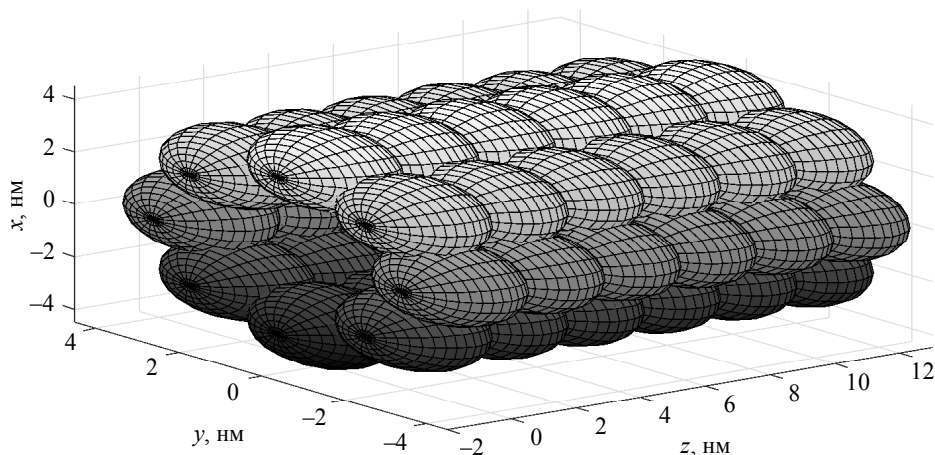
Потенциал взаимодействия наночастиц микротуннеля и летящих молекул, взятый в виде (6), в случае взаимодействия атома гелия с углеродной наночастицей плотности  $q = 80 \text{ нм}^{-3}$  имеет следующий вид рис. 1.



**Рис. 1.** Потенциал взаимодействия наночастицы микротуннеля с  $q = 80 \text{ нм}^{-3}$  и летящего атома гелия  $U(\rho)$

**Fig. 1.** Potential energy of the interaction between a microtunnel nanoparticle of  $q = 80 \text{ нм}^{-3}$  and a helium atom passing through a nanopore  $U(\rho)$

Рассматриваемая нанопора представляет собой микротуннель, составленный сферическими углеродными частицами радиуса 1.5 нм – рис. 2. Сферы размещены таким образом, чтобы площадь области их пересечения была равна площади пространства, дополняющего пору до сплошного туннеля. Таким образом, энергетический барьер полученной модели будет совпадать с энергетическим барьером сплошного туннеля.



**Рис. 2.** Модель нанопоры

**Fig. 2.** A nanopore model

После построения математической модели нанопоры определены, а следовательно, известны  $x_i^0, y_i^0, z_i^0, j = \overline{1, N_p}$ , – координаты центров наночастиц, входящие в правые части скалярных уравнений (4).

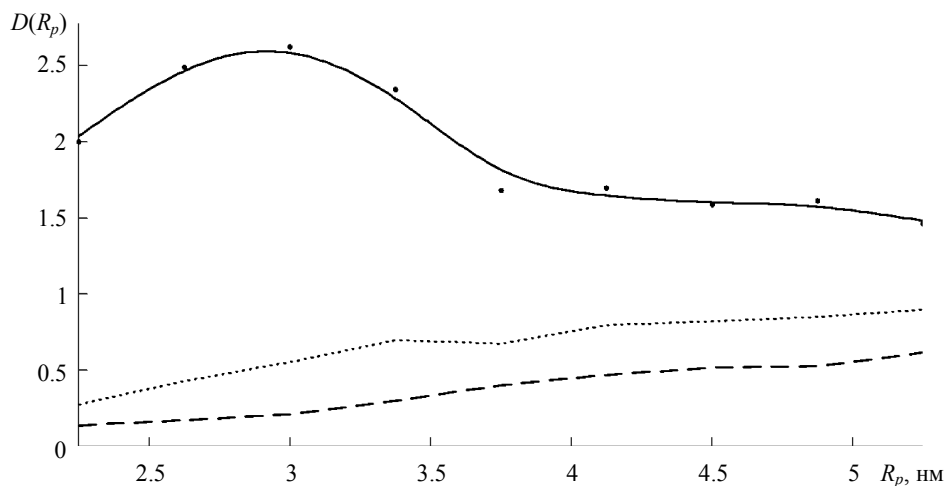
Начало координат помещаем в центре микротуннеля на расстоянии радиуса наночастицы  $R$  от начала нанопоры на её оси. Молекулы газа начинают движение вдоль ее оси (в положительном направлении оси  $Oz$ ). Начальные условия принимают вид

$$\begin{aligned} x_i|_{t=0} &= x_0, \quad y_i|_{t=0} = y_0, \quad z_i|_{t=0} = -5, \\ v_i|_{t=0} &= 0, \quad u_i|_{t=0} = 0, \quad w_i|_{t=0} = v_T. \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь  $x_0$  и  $y_0$  задаются таким образом, чтобы их координаты равномерно покрывали всю область поры,  $v_T$  – средняя тепловая скорость движения молекул (атомов). Проницаемость нанопоры  $D$  определяется как отношение числа прошедших сквозь неё молекул  $C_{passed}$  к числу молекул, запущенных в её направлении  $C_{launched}$ . Кроме того, была определена степень разделения  $\chi$  метано-гелиевой смеси как отношение числа прошедших сквозь структуру поры атомов гелия  $C_{passed}^{He}$  к числу прошедших молекул метана  $C_{passed}^{Me}$ .

$$D = \frac{C_{passed}}{C_{launched}}, \quad \chi = \frac{C_{passed}^{He}}{C_{passed}^{Me}}. \quad (12)$$

В целях определения оптимальной конструкции нанопоры были проведены расчёты проницаемости туннеля различного диаметра и различной плотности. Зависимость проницаемости нанопоры от её радиуса  $R_p$  представлена на рис. 3.



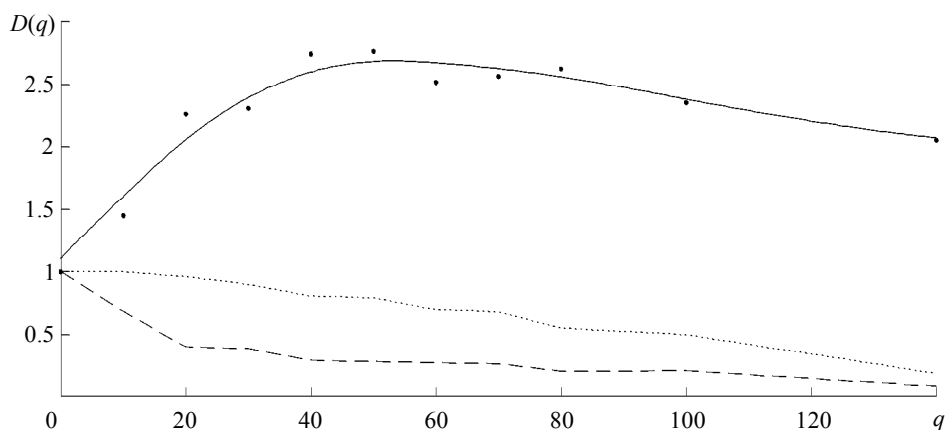
**Рис. 3.** Зависимость проницаемости нанопоры  $D$  от её радиуса  $R_p$ . Пунктирной линией обозначена зависимость проницаемости нанопоры для метана, точечной линией – для гелия. В верхней части графика отображена степень разделения  $\chi$

**Fig. 3.** Nanopore permeability  $D$  as a function of its radius  $R_p$ . The dashed line indicates dependency diagram for methane molecules; the dotted line, for helium atoms. A separation ratio  $\chi$  is shown at the top of the plot

На рис. 3 пунктиром показана проницаемость нанопоры по отношению к молекулам метана, точечная линия соответствует проницаемости поры по отношению к атомам гелия. В верхней части рисунка представлена степень разделения гелия и метана  $\chi$ .

Результаты показывают, что наибольшей степени разделения гелия и метана удовлетворяет диаметр туннеля равный 6 нм. Данный размер поры позволяет на выходе получать в 2.5 раза больше гелия, чем метана. Слишком узкая пора плохо пропускает даже гелий, с другой стороны, с увеличением ее диаметра падает селективность поры по отношению к различным газам.

Зависимость проницаемости нанопористой структуры от плотности вещества  $q$  представлена на рис. 4. Здесь пунктиром показана проницаемость нанопоры по отношению к молекулам метана, точечная линия соответствует проницаемости поры по отношению к атомам гелия. В верхней части рисунка представлена степень разделения гелия и метана  $\chi$ .



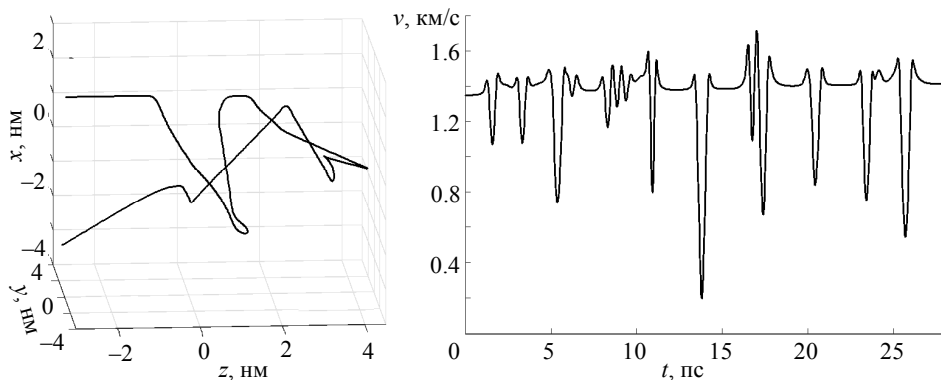
**Рис. 4.** Зависимость проницаемости нанопоры от её плотности  $q$ . Пунктирной линией обозначена зависимость проницаемости нанопоры для метана, точечной линией – для гелия. В верхней части графика отображена степень разделения  $\chi$

**Fig. 4.** Nanopore permeability as a function of its density  $q$ . The dashed line indicates dependency diagram for methane molecules; the dotted line, for helium atoms. A separation ratio  $\chi$  is shown at the top of the plot

Результаты вычислений показывают, что наибольшей степени разделения смеси гелия и метана удовлетворяет плотность составляющего материал микротуннеля вещества  $q = 40\text{--}80 \text{ нм}^{-3}$ , что обеспечивает степень разделения метано-гелиевой смеси около 2.5 единиц. Другими словами, гелий через такую пору проходит в 2.5 раза лучше метана – рис. 4. Полученный результат близок к значению, показанному в работе [16].

На рис. 5 представлены результаты расчетов молекулярной баллистики для атома гелия, взаимодействующего с наночастицами поры.

Левая часть графика на рис. 5 демонстрирует траекторию движения атома гелия. Правый график представляет абсолютное значение скорости  $v$ , которую приобретает молекула при столкновениях с наночастицами. На удалённых расстояниях от системы наночастиц или в зонах высокой локальной пористости скорость молекул становится равной исходной среднеквадратичной величине теплового



**Рис. 5.** Траектория и скорость атома гелия, взаимодействующего с наночастицами поры  
**Fig. 5.** Trajectory and velocity of the helium atom passing through a nanopore

движения  $v_T$ . В этих же зонах силовое воздействие от системы наночастиц становится незначительным. Поскольку движение молекул осуществляется в потенциальном поле сил, то выполняется закон сохранения энергии в следующей форме:

$$\frac{mv_i^2}{2} = \sum_{j=1}^n U(\rho_{ij}) + \frac{mv_T^2}{2}, \quad i = \overline{1, N}. \quad (13)$$

Соотношения (13) являются первым интегралом уравнений движения (4) и могут использоваться для контроля точности проводимых вычислений.

### Заключение

Выполнено математическое моделирование движения гелия и метана через углеродную нанопору. Методом классической молекулярной динамики изучена проницаемость построенной структуры.

По результатам приведенных вычислений можно сделать вывод о том, что регулировкой размера пор и плотности вещества можно добиться существенной разницы в движении атомов гелия и молекул метана. При диаметре нанопоры в 6 нм и плотности вещества  $q$  от 40 до 80 атомов на один кубический нанометр гелий проходит через пору 2.5 раза лучше метана.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Xu L., Tsotsis T.T., Sahimi M. Nonequilibrium molecular dynamics simulation of transport and separation of gases in carbon nanopores. I. Basic results // The Journal of Chemical Physics. 1999. V. 111(7). P. 3252–3264. DOI: 10.1063/1.479663.
2. Chen G., An Y., Shen Y., Wang Y., Tang Z., Lu B., Zhang D. Effect of Pore Size on CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> Separation using Activated Carbon // Chinese Journal of Chemical Engineering. 2020. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.12.018.
3. Raghavan B., Gupta T. H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation using graphene drilled with elliptical pores // Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5(10). P. 20972–20976. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.487.
4. Liu H., Dai S., Jiang D. Permeance of H<sub>2</sub> through porous graphene from molecular dynamics // Solid State Communications. 2013. V. 175–176. P. 101–105. DOI: 10.1016/j.ssc.2013.07.004.
5. Wu T., Xue Q., Ling C., Shan M., Liu Z., Tao Y., Li X. Fluorine-modified porous graphene as membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: Molecular dynamic and first-principles simulations // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118(14). P. 7369–7376. DOI:10.1021/jp4096776.

6. Liu H., Dai S., Jiang D. Insights into CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation through nanoporous graphene from molecular dynamics // *Nanoscale*. 2013. V. 5(20). P. 9984. DOI: 10.1039/c3nr02852f.
7. Du H., Li J., Zhang J., Su G., Li X., Zhao Y. Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011. V. 115(47). P. 23261–23266. DOI: 10.1021/jp206258u.
8. Mohammad S., Gharibzadeh R., Karimi-Sabet J. Gas separation in nanoporous graphene from molecular dynamics simulation // *Chemical Product and Process Modeling*. 2016. V. 11(1). DOI: 10.1515/cppm-2015-0059.
9. Bartolomei M., Carmona-Novillo E., Hernández M.I., Campos-Martínez J., Pirani F., Giorgi G. Graphdiyne pores: “Ad Hoc” openings for helium separation applications // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2014. V. 118(51). P. 29966–29972. DOI: 10.1021/jp510124e.
10. Nikkho S., Mirzaei M., Sabet J.K., Moosavian M.A., Hedayat S.M. Enhanced quality of transfer-free graphene membrane for He/CH<sub>4</sub> separation // *Separation and Purification Technology*. 2019. P. 115972. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115972.
11. Chang R.W., Lin C.J., Liou S.Y.H., Bañares M.A., Guerrero-Pérez M.O., Martín Aranda R.M. Enhanced cyclic CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance stability on chemically modified N-doped ordered mesoporous carbon // *Catalysis Today*. 2019. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.08.004.
12. Li L., Song C., Jiang H., Qiu J., Wang T. Preparation and gas separation performance of supported carbon membranes with ordered mesoporous carbon interlayer // *Journal of Membrane Science*. 2014. V. 450. P. 469–477. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.09.032.
13. Mahurin S.M., Lee J.S., Wang X., Dai S. Ammonia-activated mesoporous carbon membranes for gas separations // *Journal of Membrane Science*. 2011. V. 368(1-2). P. 41–47. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.007.
14. Choi S.-H., Qahtani M.S., Qasem E.A. Multilayer thin-film composite membranes for helium enrichment // *Journal of Membrane Science*. 2018. V. 553. P. 180–188. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.02.057.
15. Choi S.-H., Sultan M.M.B., Alsuwailem A.A., Zuabi S.M. Preparation and characterization of multilayer thin-film composite hollow fiber membranes for helium extraction from its mixtures // *Separation and Purification Technology*. 2019. V. 222. P. 152–161. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.04.036.
16. Потеряева В.А., Усенко О.В., Шерстобитов А.А. Дифференциальная проницаемость ультратонкого пористого слоя монодисперсных наночастиц // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. 2015. № 2(34). С. 96–102. DOI: 10.17223/19988621/34/9.
17. Bubenchikov M.A., Bubenchikov A.M., Usenko O.V., Poteryaeva V.A., Zhambaa Soninbaatar. Separation of gases using ultra-thin porous layers of monodisperse nanoparticles // *EPJ Web of Conferences*. 2016. V. 110. P. 01014-1–01014-6. DOI: 10.1051/epjconf/201611001014.
18. Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Потеряева В.А., Либин Э.Е. Волновая проницаемость слоя компактированных наночастиц // *Вестник Томского государственного университета. Математика и механика*. 2016. № 3(41). С. 51–57. DOI: 10.17223/19988621/41/5.
19. Потеряева В.А., Усенко О.В., Шерстобитов А.А. Дифференциальная проницаемость слоя полидисперсных наночастиц // *Электротехника. Электротехнология. Энергетика: в 3 ч.: сборник научных трудов VII Международной научной конференции молодых ученых*. Новосибирск: Изд-во НГТУ, 2015. Ч. 2. Секция «Электротехнология». С. 101–104.
20. Bubenchikov M.A., Poteryaeva V.A., Ukolov A.V. Helium passage through homogeneous ultrafine hydrocarbon layers // *EPJ Web of Conferences*. 2017. V. 110. P. 301085. DOI: 10.1051/mateconf/201711001085.
21. Бубенчиков А.М., Бубенчиков М.А., Потекаев А.И., Либин Э.Е., Худобина Ю.П. Потенциальное поле углеродных тел как основа сорбционных свойств барьерных газовых систем // *Изв. вузов. Физика*. 2015. Т. 58. № 7. С. 10–15.
22. Ortega J. Scientific computing and computer science. N.Y.: Academic Press, 1976. 340 с.



Poteryaeva V.A. (2020) A MATHEMATICAL MODEL OF A SELECTIVE NANOPORE. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika* [Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics]. 65. pp. 114–123

DOI 10.17223/19988621/65/9

Keywords: nanopore, membrane, gas separation, permeability, filtration, nanoparticles, molecular motion, field of potential forces, numerical methods.

Membrane separation of mixtures is widely used in chemical, fuel and energy, pharmaceutical, food, and other industries. In particular, mixed gases are separated by porous carbon membranes of various designs. This work deals with a study of selective properties of a carbon nanopore in terms of its ability to separate helium-methane mixtures. Gaining knowledge of nanopore characteristics allows us to design nanoporous membranes that are optimal for our purposes.

The membrane composed of carbon nanoparticles has a potential energy barrier representing the summed energy of the interaction between the molecule passing through a membrane and each nanoparticle of the structure. The trajectory and velocity of the molecule are obtained when solving a system of differential equations using the Runge-Kutta fourth-order method. Permeability of the resulting filter element is determined by the molecular dynamics method as a ratio of the molecules passed through the membrane to the total number of launched ones.

Mathematical modeling of the described problem shows good selective properties of the carbon nanopore in terms of separation of a helium-methane mixture. Based on the calculated results, the most efficient pore diameter has been revealed, as well as the optimal density of the material providing the highest separation ratio for the mixtures under consideration.

**Financial support.** The research is implemented at the expanses of the Russian Science Foundation (project No. 19-71-10049).

Valentina A. POTERYAEVA (National Research Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation). E-mail: valentina.poteryaeva@gmail.com

## REFERENCES

1. Xu L., Tsotsis T.T., Sahimi M. (1999) Nonequilibrium molecular dynamics simulation of transport and separation of gases in carbon nanopores. I. Basic results. *The Journal of Chemical Physics*. 111(7). pp. 3252–3264. DOI: 10.1063/1.479663.
2. Chen G., An Y., Shen Y., Wang Y., Tang Z., Lu B., Zhang D. (2020) Effect of pore size on CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> separation using activated carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*. DOI: 10.1016/j.cjche.2019.12.018.
3. Raghavan B., Gupta T. (2018) H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> gas separation using graphene drilled with elliptical pores. *Materials Today: Proceedings*. 5(10). pp. 20972–20976. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.06.487.
4. Liu H., Dai S., Jiang D. (2013) Permeance of H<sub>2</sub> through porous graphene from molecular dynamics. *Solid State Communications*. 175-176. pp. 101–105. DOI: 10.1016/j.ssc.2013.07.004.
5. Wu T., Xue Q., Ling C., Shan M., Liu Z., Tao Y., Li X. (2014) Fluorine-modified porous graphene as membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: molecular dynamic and first-principles simulations. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118(14). pp. 7369–7376. DOI: 10.1021/jp4096776.
6. Liu H., Dai S., Jiang D. (2013) Insights into CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation through nanoporous graphene from molecular dynamics. *Nanoscale*. 5(20). 9984. DOI: 10.1039/c3nr02852f.
7. Du H., Li J., Zhang J., Su G., Li X., Zhao Y. (2011) Separation of hydrogen and nitrogen gases with porous graphene membrane. *The Journal of Physical Chemistry C*. 115(47). pp. 23261–23266. DOI: 10.1021/jp206258u.

8. Mohammad S., Gharibzadeh R., Karimi-Sabet J. (2016) Gas separation in nanoporous graphene from molecular dynamics simulation. *Chemical Product and Process Modeling*. 11(1). DOI: 10.1515/cppm-2015-0059.
9. Bartolomei M., Carmona-Novillo E., Hernández M.I., Campos-Martínez J., Pirani F., Giorgi G. (2014) Graphdiyne pores: “ad hoc” openings for helium separation applications. *The Journal of Physical Chemistry C*. 118(51). pp. 29966–29972. DOI: 10.1021/jp510124e.
10. Nikkho S., Mirzaei M., Sabet J.K., Moosavian M.A., Hedayat S.M. (2019) Enhanced quality of transfer-free graphene membrane for He/CH<sub>4</sub> separation. *Separation and Purification Technology*. pp. 115972. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.115972.
11. Chang R.W., Lin C.J., Liou S.Y.H., Bañares M.A., Guerrero-Pérez M.O., Martín Aranda R.M. (2019) Enhanced cyclic CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation performance stability on chemically modified N-doped ordered mesoporous carbon. *Catalysis Today*. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.08.004.
12. Li L., Song C., Jiang H., Qiu J., Wang T. (2014) Preparation and gas separation performance of supported carbon membranes with ordered mesoporous carbon interlayer. *Journal of Membrane Science*. 450. pp. 469–477. DOI: 10.1016/j.memsci.2013.09.032.
13. Mahurin S.M., Lee J.S., Wang X., Dai S. (2011) Ammonia-activated mesoporous carbon membranes for gas separations. *Journal of Membrane Science*. 368(1-2). pp. 41–47. DOI: 10.1016/j.memsci.2010.11.007.
14. Choi S.-H., Qahtani M.S., Qasem E.A. (2018) Multilayer thin-film composite membranes for helium enrichment. *Journal of Membrane Science*. 553. 180–188. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.02.057.
15. Choi S.-H., Sultan M.M.B., Alsuwailam A.A., Zuabi S.M. (2019) Preparation and characterization of multilayer thin-film composite hollow fiber membranes for helium extraction from its mixtures. *Separation and Purification Technology*. 222. pp. 152–161. DOI: 10.1016/j.seppur.2019.04.036.
16. Poteryaeva V.A., Usenko O.V., Sherstobitov A.A. (2015) Differentsial'naya pronitsaemost' ul'tratonkogo poristogo sloya monodispersnykh nanochastits [Differential permeability of an ultrathin porous layer of monodisperse nanoparticles]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 2(34). pp. 96–102. DOI: 10.17223/19988621/34/9.
17. Bubenchikov M.A., Bubenchikov A.M., Usenko O.V., Poteryaeva V.A., Zhambaa Soninbaier (2016) Separation of gases using ultra-thin porous layers of monodisperse nanoparticles. *EPJ Web of Conferences*. 110. pp. 01014-1–01014-6. DOI: 10.1051/epjconf/201611001014.
18. Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Poteryaeva V.A., Libin E.E. (2016) Volnovaya pronitsaemost' sloya kompaktirovannykh nanochastits [The wave permeability of a compacted nanoparticle layer]. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. Matematika i mekhanika – Tomsk State University Journal of Mathematics and Mechanics*. 3(41). pp. 51–57. DOI: 10.17223/19988621/41/5.
19. Poteryaeva V.A., Usenko O.V., Sherstobitov A.A. (2015) Differentsial'naya pronitsaemost' sloya polidispersnykh nanochastits [Differential permeability of a layer of polydisperse nanoparticles]. *The collected papers of the VII International Scientific Conference of Young Scientists. Section 2: Electrotechnology*. pp. 101–104.
20. Bubenchikov M.A., Poteryaeva V.A., Ukolov A.V. (2017) Helium passage through homogeneous ultrafine hydrocarbon layers. *EPJ Web of Conferences*. 110. pp. 01085. DOI: 10.1051/mateconf/201711001085.
21. Bubenchikov A.M., Bubenchikov M.A., Potekaev A.I., Libin E.E., Hudobina Yu.P. (2015) The potential field of carbon bodies as a basis for sorption properties of barrier gas systems. *Russian Physics Journal*. 58(7). pp. 882–888. DOI: 10.1007/sl 1182-015-0586-6.
22. Ortega J. (1976) *Scientific Computing and Computer Science*. New York: Academic Press.

Received: August 10, 2019