

磺化聚醚醚酮/聚酰亚胺 复合气体分离膜研究

郭伟¹,袁玮¹,范怀勇¹,李宇杰¹,骆鑫雨^{2,3*},袁标^{2,3}
(1.中海石油(中国)有限公司深圳分公司,广东深圳 518067;
2.中海油天津化工研究设计院有限公司,天津 300131;
3.石油和化工行业海洋油气膜技术工程实验室,天津 300131)

摘要:以 6FDA-DAM 型聚酰亚胺为基质,引入磺化聚醚醚酮(SPEEK)作为填料共混制备复合气体分离膜。利用扫描电子显微镜、傅里叶变换红外光谱、热重分析、拉伸试验及 X 射线衍射分析表征了复合气体分离膜的形貌、化学结构、热稳定性、机械强度和结晶度,测试了复合膜吸水率随 SPEEK 加入量的变化,并测试了湿态膜的 CO₂/CH₄、CO₂/N₂ 的气体分离性能。结果表明,由于 6FDA-DAM 和 SPEEK 之间的酸碱相互作用提高了膜的机械强度和结构稳定性,在 SPEEK 的加入量为 5%(质量分数)时,其机械强度达到最大,为 95.21 MPa,较纯 6FDA-DAM 提升了 20%,与此同时湿态下该膜的 CO₂/CH₄ 的分离选择性可达 38.55,是纯 6FDA-DAM 的 2 倍。

关键词:聚酰亚胺;气体分离;磺化聚醚醚酮

中图分类号:TQ028.8

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0308-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.053

Research on sulfonated polyether ether ketone/polyimide composite membrane for gas separation

GUO Wei¹, YUAN Wei¹, FAN Huai-yong¹, LI Yu-jie¹, LUO Xin-yu^{2,3*}, YUAN Biao^{2,3}

(1.Shenzhen Branch, CNOOC (China) Company Limited, Shenzhen 518067, China; 2.CNOOC Tianjin Chemical Research and Design Institute Co., Ltd., Tianjin 300131, China; 3.Marine Oil and Gas Membrane Technology Engineering Laboratory for Petroleum and Chemical Industry, Tianjin 300131, China)

Abstract: A composite membrane for gas separation is prepared via mixing 6FDA-DAM polyimide and sulfonated polyether ether ketone (SPEEK). The morphology, chemical structure, thermal stability, mechanical strength and crystallinity of the composite membrane are characterized by means of SEM, FT-IR, TGA, tensile test and XRD. The influences of SPEEK dosage on the water absorption rate of the composite membrane are determined, and the gas separation properties of the wet composite membrane for CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ are also tested. Results show that the acid-base interaction between 6FDA-DAM and SPEEK improves the mechanical strength and structural stability of the membrane. The composite membrane with a SPEEK dosage of 5% has the largest mechanical strength, reaching 95.21 MPa, which is 20% higher than that of pure 6FDA-DAM. Meanwhile, the selectivity of CO₂/CH₄ by the composite membrane in a wet state can reach 38.55, which is 2 times that of pure 6FDA-DAM.

Key words: polyimide; gas separation; sulfonated polyether ether ketone

能源是社会发展和经济增长的关键因素之一,尽管化石燃料燃烧会造成温室效应、环境污染等一系列问题,但其仍在能源利用中处于主导地位^[1]。天然气作为热值高的化石燃料逐步渗入人们的生活,但是天然气原料气中较高的二氧化碳含量会造成运输管道的腐蚀、降低热值、阻碍附加值产品转化等一系列问题,因此甲烷原料气的脱碳受到学界越来越多的关注^[2-4]。目前为止,低温蒸馏和胺吸收工艺已被应用于 CO₂ 的去除,与这些传统方法相

比,膜分离技术具有节能环保、占地面积小、低噪声等优势,是去除 CO₂ 的重要途径^[5]。20 世纪 80 年代中期,第一种用于天然气净化的商用膜系统被开发出来,此后不同类型的基于聚合物的气体分离膜被人们大量生产^[6]。然而聚合物膜通常面临高渗透性和高选择性之间此消彼长的权衡效应的挑战。为了克服这种性能权衡,高分子复合膜结合了不同聚合物的优良性能,且组分间的相互作用能突破单一材料的性能局限。高分子复合膜的研究受到学界

收稿日期:2025-04-16;修回日期:2025-08-08

基金项目:海上天然气预处理膜材料制备及系统装备开发(I期)(E-J724TH03)

作者简介:郭伟(1981-),男,本科,高级工程师,研究方向为油气田开发生产管理,guowei3@enooc.com.cn;骆鑫雨(1998-),男,硕士,工程师,研究方向为气体分离膜和质子交换膜,通讯联系人,18333803178@163.com。

越来越多的关注^[7]。

聚酰亚胺(PI)具有良好的气体分离性能、热稳定性、化学稳定性,同时其结构易调控,成膜方式灵活,是用于二氧化碳分离的具有前景的一类膜材料^[8-11]。三氟甲基基团在聚合物链中可有效增大分子间距、阻碍聚合物链间堆砌,因此含三氟甲基的聚酰亚胺膜在 CO₂/CH₄ 分离性能方面表现出较好的性能,但膜渗透性和选择性间的权衡效应仍是其面临的主要问题^[12-13]。除此之外,由于实际应用过程中气体中经常含有水蒸气,因此膜在湿态下的性能也需要关注。本文通过引入含大量磺酸基团的磺化聚醚醚酮(SPEEK),调节聚酰亚胺薄膜内部的微环境,通过磺酸基团和酰亚胺基团间的静电相互作用提高了膜的机械强度,同时磺酸基团作为亲水基团的引入可以提高膜的吸水能力。通过改变 SPEEK 的掺入量研究湿态下气体分离性能的变化情况,得到合适的 CO₂ 分离复合膜材料。

1 实验

1.1 实验材料及仪器

聚醚醚酮颗粒购自南京首塑特种工程塑料有限公司。六氟二酐(6FDA,纯度 99.9%)购自常州市阳光药业有限公司。2,4,6-三甲基间苯二胺(DAM,纯度 99.57%)购自武汉诺纳科技有限公司。脱水剂乙酸酐和催化剂三乙胺购自天津大茂化学试剂科技有限公司。甲醇、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)购自天津渤化化学试剂科技有限公司。实验过程所需的仪器如表 1 所示。

表 1 实验仪器型号及厂家

仪器名称	型号	生产厂家
恒温磁力搅拌器	DF-101S	巩义市予华仪器有限责任公司
电子天平	AL204	梅特勒-托利多(仪器)上海有限公司
三口烧瓶	250 mL	BOMEX(北京玻璃仪器厂)
夹套反应瓶	150 mL	BOMEX(北京玻璃仪器厂)
真空干燥箱	DZF-6050	巩义市予华仪器有限责任公司
磁力搅拌器	HJ-6A	巩义市予华仪器有限责任公司
超纯水机	UPH-I-20L	四川优普超纯科技有限公司
智能恒温加热器	ZNJR	巩义市予华仪器有限责任公司
电热鼓风干燥箱	SE-KTQ-150D	天津市天宇实验仪器有限公司
移液枪	D-1000/D-5000	德国 Brand 公司
循环水式多用真空泵	SHB-III	郑州长城科工贸有限公司

傅里叶变换红外光谱	VERTEX	德国 Bruker 公司
热重分析仪	TG/DTA	美国 Perkin-Elmer 公司
场发射扫描电子显微镜	S-4800	日本日立公司
万能拉伸试验机	WDW-50N	吉林冠腾自动化技术公司
气体渗透仪	VAC-V2	济南兰光机电技术有限公司

1.2 实验方法

1.2.1 聚酰亚胺(6FDA-DAM)的合成

聚酰亚胺合成过程如图 1 所示,在 0℃、氮气保护的实验条件下,称量 4.44 g 6FDA 和 1.50 g DAM 加入反应釜,搅拌溶解于 23.13 mL NMP 溶剂中,反应 24 h。随后,依次加入 3.78 mL 乙酸酐和 1.39 mL 三乙胺,将反应升至 25℃,氮气保护条件下反应 24 h。待反应结束后,将得到的金黄色溶液倒入甲醇中析出沉淀,过滤后将产物滤饼再用甲醇洗涤 3 次,最后将洗涤完成的产物先置于 60℃ 鼓风烘箱中烘干至表面无甲醇,再将产物置于 200℃ 真空烘箱中干燥 24 h,得到 6FDA-DAM 型聚酰亚胺。

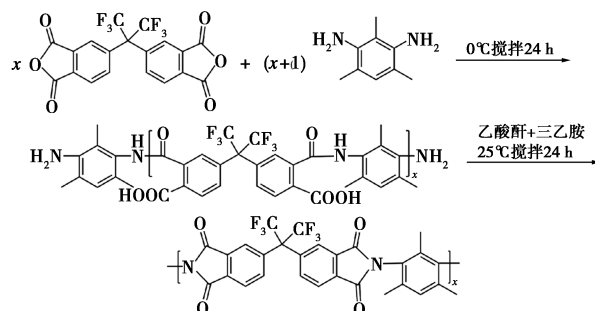


图 1 6FDA-DAM 的合成

1.2.2 磺化聚醚醚酮(SPEEK)的合成

磺化聚醚醚酮的合成过程如图 2 所示,将 20 g、真空 100℃ 干燥后的聚醚醚酮颗粒,分 5 次缓慢加入到装有 500 mL 浓硫酸的反应烧瓶中,在室温、N₂ 保护条件下搅拌 12 h,直至固体颗粒完全溶解,得到磺化聚醚醚酮溶液。将溶液升温至 50℃,继续反应 6 h,结束后将溶液冷却至室温,缓慢倒入 0℃ 的去离子水中,边倒边搅拌,以扩散浓硫酸稀释散发的热量,得到白色磺化聚醚醚酮纤维。用去离子水对白色纤维洗涤多次,直至洗涤后的水溶液 pH 在 7 左右,最后将白色纤维浸泡在去离子水中搅拌过夜。处理完成后将产物先在通风处晾干表面水分,然后放入 80℃ 的真空烘箱干燥 24 h。干燥后得到黄色

纤维为 SPEEK。使用酸碱滴定法得到纤维磺化度为 68.9%。

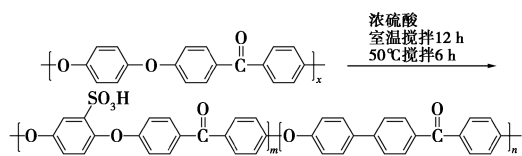


图 2 磺化聚醚醚酮的合成

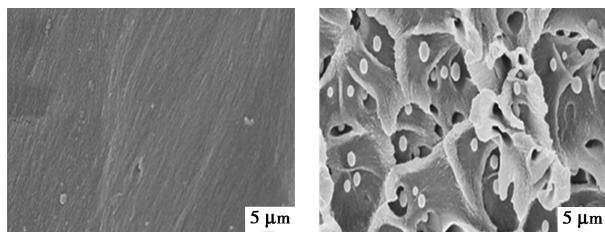
1.2.3 SPEEK/6FDA-DAM 复合膜的制备

先将 6FDA-DAM 和 SPEEK 材料在 80°C 真空烘箱中处理 6 h, 然后制备不同 SPEEK 含量的复合膜, 具体操作步骤如下: 按每 10 mL DMF 中含 0.5 g 高分子的比例制备 SPEEK 质量分数为 0、2.5%、5%、7.5%、10% 的铸膜液, 分别记为 PI (6FDA-DAM)、SPEEK-PI-2.5%、SPEEK-PI-5%、SPEEK-PI-7.5%、SPEEK-PI-10%。以质量分数为 10% 的 PI 的铸膜液为例, 先将 0.45 g 6FDA-DAM 和 0.05 g SPEEK 溶于 10 mL DMF 中, 搅拌 12 h; 然后将配制好的 SPEEK/6FDA-DAM 溶液过滤后滴加在超平玻璃上, 将超平玻璃置于 80°C 恒温加热平台蒸发 24 h 后, 200°C 真空干燥 24 h。

2 结果与讨论

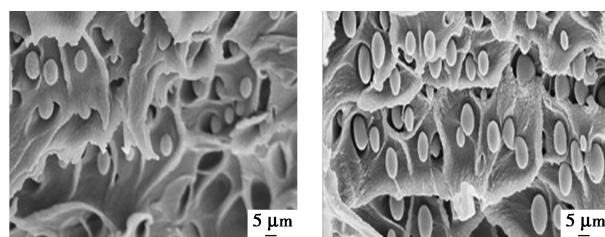
2.1 复合膜截面形貌

不同 SPEEK 含量的 6FDA-DAM 膜的截面和表面 SEM 分别如图 3(a)~(d) 和图 3(e)~(h) 所示, 图中可明显看出复合膜与纯 SPEEK 膜的结构差别较大。纯 6FDA-DAM 膜表面和截面形貌较为平整, 且膜内均匀致密, 而复合膜均表现出较为明显的相分离微观结构。当 2.5% 和 5% PI 共混时[图 3(b)~(c) 和图 3(f)~(g)] 可观察到明显的 SPEEK 聚集小球形域的形成, 且相分离逐渐明显, 当 SPEEK 加入量达到 10% 时[图 3(d) 和图 3(h)], 膜内出现了较大面积的小球域, 这表明随着 SPEEK 的共混量增加, 分子间的相容性降低, 膜的表面出现小圆形孔, 会导致膜的渗透性升高, 但膜的选择性和机械强度会有所下降。



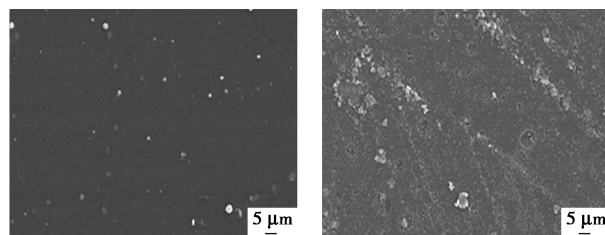
(a) 0% SPEEK, 截面

(b) 2.5% SPEEK, 截面



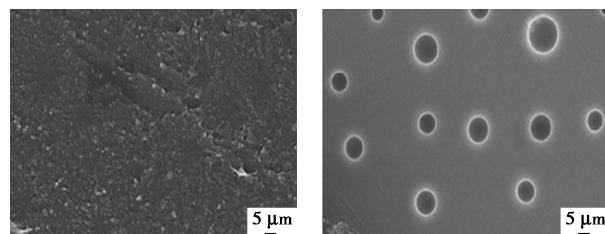
(c) 5% SPEEK, 截面

(d) 10% SPEEK, 截面



(e) 0% SPEEK, 表面

(f) 2.5% SPEEK, 表面



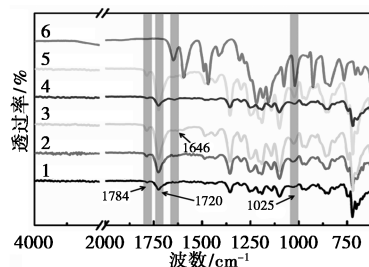
(g) 5% SPEEK, 表面

(h) 10% SPEEK, 表面

图 3 不同共混例 SPEEK-PI 膜的截面和表面 SEM 图

2.2 复合膜化学结构

如图 4 所示, 通过 FT-IR 光谱对膜的化学结构进行表征分析。O=S=O 结构对应的伸缩振动峰在 1 225 cm^{-1} 处出现, SPEEK 中醚键的特征峰在 1 646 cm^{-1} 处出现。随着 SPEEK 含量的升高, 两处峰强度逐渐上升。6FDA-DAM 和复合膜的红外谱图均出现酰亚胺环结构的特征峰, 包括 1 784 cm^{-1} 和 1 720 cm^{-1} 处的 C=O 非对称和对称伸缩振动峰, 1 369 cm^{-1} 的 C-N 伸缩振动峰, 723 cm^{-1} 的 C=O 弯曲振动峰^[14]。



1—0% SPEEK; 2—2.5% SPEEK; 3—5% SPEEK;
4—7.5% SPEEK; 5—10% SPEEK; 6—100% SPEEK

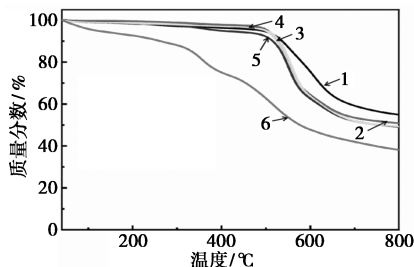
图 4 不同共混比例 SPEEK-PI 膜的红外光谱

如图 4 所示, 通过 FT-IR 光谱对膜的化学结构

进行表征分析。 $O=S=O$ 结构对应的伸缩振动峰在 $1\ 225\ \text{cm}^{-1}$ 处出现, SPEEK 中醚键的特征峰在 $1\ 646\ \text{cm}^{-1}$ 处出现。随着 SPEEK 含量的升高, 两处峰强度逐渐上升。6FDA-DAM 和复合膜的红外谱图均出现酰亚胺环结构的特征峰, 包括 $1\ 784\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 720\ \text{cm}^{-1}$ 处的 $C=O$ 非对称和对称伸缩振动峰, $1\ 369\ \text{cm}^{-1}$ 的 $C-N$ 伸缩振动峰, $723\ \text{cm}^{-1}$ 的 $C=O$ 弯曲振动峰^[14]。

2.3 复合膜热稳定性

从不同共混比例的 SPEEK-PI 膜的热失重曲线(图 5)可见, 纯 6FDA-DAM 膜存在一个热失重过程, SPEEK 膜存在 3 个热失重过程^[15]。第一个热失重过程出现在 $200\text{--}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之前, 对应着膜内水分子的流失; 第二个热失重出现在 $280\text{--}390\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 对应着膜内磺酸基团的降解, 第三个热失重过程出现在 $450\text{--}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间, 对应着聚合物链的降解。随着复合膜内 SPEEK 含量的增加, 对应的磺酸基团的降解的热失重过程逐渐明显, 同时其聚合物主链的降解温度也逐渐上升, 这是因为 SPEEK 与 PI 之间的酸性基团和碱性基团之间存在相互作用使聚合物主链的稳定性和降解温度上升。



1—0% SPEEK; 2—2.5% SPEEK; 3—5% SPEEK;
4—7.5% SPEEK; 5—10% SPEEK; 6—100% SPEEK

图 5 不同共混比例 SPEEK-PI 膜的热重曲线图

2.4 复合膜力学性能

机械性能是评估膜是否能用于工业化使用的基本性能指标之一。表 2 为干膜的机械性能数据, 纯 SPEEK 膜的拉伸强度和杨氏模量分别为 $36.71\ \text{MPa}$ 和 $182.36\ \text{MPa}$, 断裂伸长率为 20.13% ; 纯 6FDA-DAM 膜的抗拉强度和杨氏模量分别为 $80.12\ \text{MPa}$ 和 $1\ 353.38\ \text{MPa}$, 断裂伸长率为 5.92% 。力学性能最好的 SPEEK-PI-5% 膜的抗拉强度和杨氏模量分别为 $95.21\ \text{MPa}$ 和 $1\ 528.25\ \text{MPa}$, 断裂伸长率为 6.23% 。与纯 6FDA-DAM 膜相比, 复合膜的力学性能上升明显。5% SPEEK 的引入使 6FDA-DAM 膜的抗拉强度增加了 18.83% , 与纯 SPEEK 膜相比抗拉强度提高了 159.36% 。

表 2 膜的机械性能

膜名称	抗拉强度/MPa	断裂伸长率/%	杨氏模量/MPa
6FDA-DAM	80.12	5.92	1353.38
SPEEK-PI-2.5%	82.16	6.53	1258.19
SPEEK-PI-5%	95.21	6.23	1528.25
SPEEK-PI-7.5%	80.46	7.53	1068.53
SPEEK-PI-10%	71.89	8.39	856.85
SPEEK	36.71	20.13	182.36

如图 6 所示, 6FDA-DAM 的酰亚胺基团和 SPEEK 的磺酸基团的静电相互作用和氢键相互作用使膜的抗拉强度较纯膜相比有所上升。但随着 SPEEK 的含量上升, 复合膜不同材料间的相容性变差, 膜内出现了明显的微相分离使膜的力学性能大幅下降。

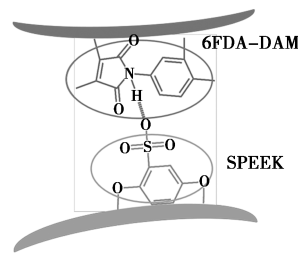
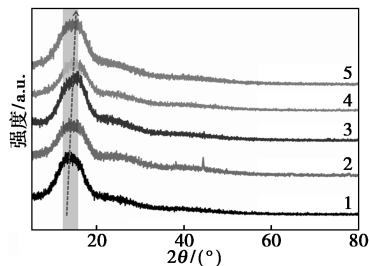


图 6 6FDA 和 SPEEK 间的相互作用

2.5 复合膜结晶性

对所制备的 6FDA-DAM 和相关复合膜进行 XRD 测试, 如图 7 所示, 所有膜均存在一个较宽的弥散峰, 说明其表现出无定形结构。随着 SPEEK 含量的增加, 其 2θ 值先减小后升高再减小, 由布拉格公式^[16]计算得出的 d -spacing 值呈先升高再降低又升高的趋势, 表明复合膜随着 SPEEK 含量的增加, 其链间距离先增大后减小再增大, 自由体积先增大再减小后增大, 与 CO_2 渗透系数先上升后降低再上升的结果相对应。



1—0% SPEEK; 2—2.5% SPEEK; 3—5% SPEEK;
4—7.5% SPEEK; 5—10% SPEEK

图 7 不同 SPEEK-PI 膜的 XRD 图

2.6 复合膜吸水率和溶胀度

复合膜水分子的存在会促进 CO₂ 的传递,但膜吸水过多会导致膜的结构稳定性变差无法进行应用和测试。膜的吸水率和溶胀度如表 3 所示。室温下 6FDA-DAM 膜的吸水率和溶胀度分别为 5.89% 和 3.56%,SPEEK 膜的吸水率和溶胀度分别为 46.89% 和 30.59%。6FDA-DAM 保证了膜的结构稳定性和机械强度,SPEEK 的引入则赋予了膜较好的吸水性。复合膜的吸水率和溶胀度都有所上升,当 SPEEK 掺入量为 10% 时膜的吸水率达到最大,这是因为亲水性的磺酸基团在膜内形成离子簇区域,使膜的吸水率大幅提升。

表 3 不同膜的吸水率和溶胀度

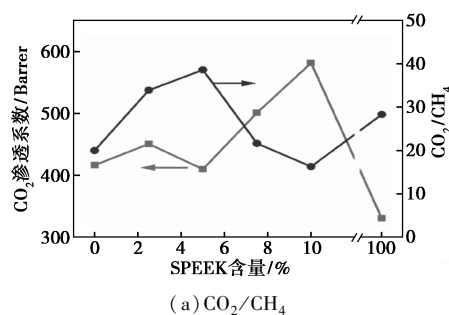
膜名称	吸水率/%	溶胀度/%
6FDA-DAM	5.89	3.56
SPEEK-PI-2.5%	10.26	8.42
SPEEK-PI-5%	16.85	12.93
SPEEK-PI-7.5%	19.96	16.78
SPEEK-PI-10%	23.42	20.11
SPEEK	46.89	30.59

2.7 复合膜气体分离性能

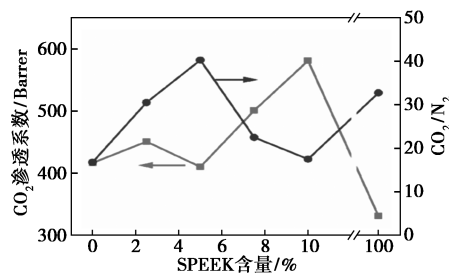
如表 4 和图 8 所示,湿态条件下对复合膜进行了纯气 CO₂、CH₄ 和 N₂ 气体分离性能测试,随着 SPEEK 的加入,复合膜的通量先上升后略微下降,当含量超过 5% 后,一直呈上升趋势直至最大。SPEEK 的引入使膜的吸水率上升,因此其在湿态下膜内水含量上升,高的含水量可以使聚合物链条的移动性增加,促进 CO₂ 在膜内的溶解,使膜的 CO₂ 渗透通量上升。选择性呈先上升后下降的趋势,选择性的上升是因为 SPEEK 中的磺酸基团在膜内形成离子簇,离子簇的存在使膜内出现水通道,CO₂ 在水中溶解成 HCO₃⁻,带有正电的酰亚胺基团会对

表 4 不同膜的气体分离性能

膜名称	CO ₂ 渗透	N ₂ 渗透	CH ₄ 渗透	CO ₂ /N ₂	CO ₂ /CH ₄
	系数/ Barrer	系数/ Barrer	系数/ Barrer		
6FDA-DAM (dry)	480.7	28.72	24.19	16.74	19.87
6FDA-DAM (wet)	416.6	24.68	22.10	16.88	18.85
SPEEK-PI-2.5%	450.7	14.76	13.31	30.53	33.87
SPEEK-PI-5%	410.2	10.19	10.64	40.27	38.55
SPEEK-PI-7.5%	500.8	22.27	23.14	22.49	21.64
SPEEK-PI-10%	580.9	33.16	35.55	17.52	16.34
SPEEK	331.2	10.11	11.70	32.75	28.31



(a) CO₂/CH₄



(b) CO₂/N₂

图 8 气体分离性能图

HCO₃⁻ 的快速传递提供位点,而其他气体无法通过该作用进行气体传输,因此 CO₂ 的选择性上升,在 SPEEK 含量为 5% 时达到最大,CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 分别为 40.27 和 38.55。当 SPEEK 含量继续上升,选择性均发生大幅下降,这是因为随着 SPEEK 的继续加入,高分子间的相容性变差,导致膜存在部分缺陷,使所有气体的通量均大幅上升,选择性随之降低。

2.8 复合膜水含量和水状态

为进一步探究膜的水含量同气体分离性能的关系,测试得到的膜的水含量和水状态如表 5 所示,可以看出随着 SPEEK 含量的增加,膜内总水和自由水的含量均增加,高含水量提高了膜内聚合物链的可移动程度,促进了 CO₂ 在膜内的溶解,同时 SPEEK 的共混又引入了醚氧基,该基团和 CO₂ 之间的四极矩相互作用,进一步促进了 CO₂ 在膜内的溶解,多重相互作用提高了 CO₂ 的气体渗透系数,但其他气体不存在类似作用,因此在保证膜致密性的前提下,CO₂/CH₄(N₂) 选择性也有所上升。

表 5 不同膜的水含量和水状态

膜名称	总含水量/%	自由水/%	结合水/%
6FDA-DAM	0.84	0.73	0.11
SPEEK-PI-2.5%	2.14	1.18	0.96
SPEEK-PI-5%	2.86	1.62	1.24
SPEEK-PI-7.5%	3.18	1.82	1.36
SPEEK-PI-10%	3.82	2.38	1.44
SPEEK	5.89	3.72	2.17

3 结论

本文以 6FDA-DAM 为基质,引入 SPEEK 增强了膜的机械性能和吸水率,并提高了其气体分离性能。6FDA-DAM 中的酰亚胺基团与 SPEEK 中的磺酸基团的静电相互作用和氢键相互作用,增强了膜的机械强度和尺寸稳定性。同时 SPEEK 作为一种高磺酸基团密度的高分子引入 6FDA-DAM 膜能够提高膜的吸水率。当 SPEEK 的质量分数为 5% 时,抗拉强度达到 95.21 MPa,为纯 6FDA-DAM 膜(80.12 MPa)的 1.2 倍、纯 SPEEK 膜(36.71 MPa)的 2.6 倍。在气体分离性能方面,湿态下 CO_2/CH_4 为 38.55,是纯 6FDA-DAM 膜的 2.0 倍; CO_2/N_2 为 40.27,是纯 6FDA-DAM 膜的 2.4 倍, CO_2 渗透系数为 410.2 Barrer,为 6FDA-DAM 膜(416.6 Barrer)的 98.5%。总之,SPEEK 的引入提高了 6FDA-DAM 膜的综合性能,有望在气体分离领域获得良好的应用前景。

参考文献

- [1] Friedlingstein P, O'sullivan M, Jones M W, *et al.* Global carbon budget 2020[J]. *Earth System Science Data*, 2020, 12(4): 3269–3340.
- [2] Jackson R B, Le Quéré C, Andrew R M, *et al.* Global energy growth is outpacing decarbonization[J]. *Environmental Research Letters*, 2018, 13(12): 120401.
- [3] Yong W F, Zhang H. Recent advances in polymer blend membranes for gas separation and pervaporation[J]. *Progress in Materials Science*, 2021, 116: 100713.
- [4] Baker R W, Lokhandwala K. Natural gas processing with membranes: An overview[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008, 47: 2109–2121.
- [5] Wang S, Li X, Wu H, *et al.* Advances in high permeability polymer-based membrane materials for CO_2 separations[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(6): 1863–1890.
- [6] Wang Z, Yuan J, Li R, *et al.* ZIF-301 MOF/6FDA-DAM polyimide mixed-matrix membranes for CO_2/CH_4 separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 264: 118431.
- [7] Rezakazemi M, Ebadi-Amooghin A, Montazer-Rahmati M M, *et al.* State-of-the-art membrane based CO_2 separation using mixed matrix membranes (MMMs): An overview on current status and future directions[J]. *Progress in Polymer Science*, 2014, 39(5): 817–861.
- [8] Zhuang Y B, Seong J G, Do Y S, *et al.* Intrinsically microporous soluble polyimides incorporating Troger's Base for membrane gas separation[J]. *Macromolecules*, 2014, 47: 3254–3262.
- [9] Ghanem B, Alaslai N, Miao X H, *et al.* Novel 6FDA-based polyimides derived from sterically hindered Troger's base diamines: Synthesis and gas permeation properties[J]. *Polymer*, 2016, 96: 13–19.
- [10] Atalay-Oral C, Tatlier M. Effects of structural properties of fillers on performances of Matrimid® 5218 mixed matrix membranes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116277.
- [11] Zhang N, Pan Z, Zhang Z. CO_2 Capture from coalbed methane using membranes: A review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, 18(1): 79–96.
- [12] Sanaeepur H, Amooghin A E, Bandehali S. Polyimides in membrane gas separation: Monomer's molecular design and structural engineering[J]. *Progress in Polymer Science*, 2019, 91: 80–125.
- [13] Xin Q, Zhang Y, Shi Y, *et al.* Tuning the performance of CO_2 separation membranes by incorporating multifunctional modified silica microspheres into polymer matrix[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 514: 73–85.
- [14] Liu Y, Peng D, He G, *et al.* Enhanced CO_2 permeability of membranes by incorporating polyzwitterion@CNT composite particles into polyimide matrix[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2014, 6(15): 13051–13060.
- [15] Zeng H, Liu S, Wang J, *et al.* Hydrophilic SPEEK/PES composite membrane for pervaporation desalination[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 250: 117265.
- [16] Huang D, Xin Q, Ni Y, *et al.* Synergistic effects of zeolite imidazole framework@graphene oxide composites in humidified mixed matrix membranes on CO_2 separation[J]. *RSC Advances*, 2018, 8(11): 6099–6109. ■
- [17] Liang Q, Fu X, Wang P, *et al.* Dynamic adsorption characteristics of phosphorus using MBCQ[J]. *Water*, 2022, 14(3): 508.
- [18] Chen S, Yue Q, Gao B, *et al.* Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study[J]. *Bioresource Technology*, 2012, 113: 114–120.
- [19] Liu L, Yu X, Li J, *et al.* Adsorption performance of MIL-121/CA on lead and cadmium in acid mine drainage[J]. *Water Science and Technology*, 2024, 90(6): 1866–1885.
- [20] 顾永正, 张永生. HBr 改性飞灰对 Hg^0 的动态吸附及动力学模型[J]. *化工进展*, 2023, 42(S1): 498–509.
- [21] Turkman M, Moulai-Mostefa N, Bouras O. Use of COMSOL software for modeling and simulation of copper removal in a dynamic mode on a new biowaste[J]. *Water Environment Research*, 2022, 94(11): e10798.
- [22] Emami-Meibodi M. A generalized dimensionless form of the breakthrough curve for adsorption processes[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282: 119343.
- [23] 宋颖韬, 党明岩. 复配壳聚糖对铜离子的动态吸附过程模拟[J]. *沈阳理工大学学报*, 2020, 39(2): 50–54, 67. ■
- [24] Mphahlele M R R, Mosai A K, Tutu H, *et al.* Advancements in sustainable platinum and palladium recovery: Unveiling superior adsorption efficiency and selectivity with a novel silica-anchored acylthiourea adsorbent[J]. *RSC Advances*, 2024, 14(11): 7507–7516.
- [25] Ebelegi A N, Ayawei N, Wankasi D. Interpretation of adsorption thermodynamics and kinetics[J]. *Open Journal of Physical Chemistry*, 2020, 10(3): 166–182.
- [26] 钱子姣, 王耀增, 宣悦, 等. 改性杨树末对水中游离和络合态 Cd(II) 吸附特性研究[J]. *应用化工*, 2024, 53(6): 1257–1263.
- [27] Reçepoğlu Y K, Kabay N, Ipek I Y, *et al.* Packed bed column dynamic study for boron removal from geothermal brine by a chelating fiber and breakthrough curve analysis by using mathematical models[J]. *Desalination*, 2018, 437: 1–6.
- [28] Meina L, Qiao M, Zhang Q, *et al.* Study on the dynamic adsorption and recycling of phosphorus by Fe-Mn oxide/mulberry branch biochar composite adsorbent[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14(1): 1235.

(上接第 307 页)