

DOI: 10.3969/j.issn.1671-024x.2024.04.002

聚酰亚胺复合膜的制备及其在沼气提纯中的应用

丁晓莉¹, 王巍骥¹, 张乾坤¹, 张智铭¹, 赵红永²

(1. 天津工业大学 材料科学与工程学院, 天津 300387; 2. 天津工业大学 化学工程与技术学院, 天津 300387)

摘要: 为解决沼气分离过程中单级膜过程产物 CO₂ 纯度低及 CH₄ 的损失率较高等问题, 通过界面聚合法制备了具有超高分离性能的具有聚酰亚胺分离层的复合膜, 研究了操作温度、进料侧压力及切割比等因素对分离效果的影响。结果表明: 该膜适用的温度及压力范围较广, 不同操作条件下的膜均表现出了优异的分​​离性能, 产出的 CO₂ 纯度高, CH₄ 的损失率低。低温、低压、低切割比有利于渗透侧高纯 CO₂ 的输出; 高温、高压、低切割比则有利于渗余侧 CH₄ 的回收。使用该膜模拟沼气分离, 在切割比为 0.1 下操作, 当进气压力为 0.2 MPa、温度为 25 °C 时, 通过单级膜过程, 渗透侧可得到 99% 的 CO₂, 渗余侧 CH₄ 回收率可高达 99%。在很宽的操作范围内, 本文制备的复合膜在沼气中 CO₂ 组分分离时, CH₄ 损失率可控制在 1% 范围内, 是理想的 CO₂/CH₄ 分离膜。

关键词: 复合膜; 二氧化碳捕集; 聚酰亚胺; 界面聚合; 沼气提纯

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 1671-024X(2024)04-0007-05

Propration of polyimide composite membrane and its application in biogas purification

DING Xiaoli¹, WANG Weiji¹, ZHANG Qiankun¹, ZHANG Zhiming¹, ZHAO Hongyong²

(1. School of Material Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tiangong University, Tianjin 300387, China)

Abstract: To solve the problems of low purity of CO₂ and high loss rate of CH₄ in the single-stage membrane process during biogas separation, an ultrahighly selective composite membrane with polyimide separation layer was prepared by interfacial polymerization. The effects of the operating temperature, the feed pressure, and the stage cut on the separation performance were investigated. The results showed that the membrane exhibited excellent separation performance under different operating conditions. The high purity of CO₂ could be obtained on the permeate side with low CH₄ loss. The low operating temperature, low feed pressure, and low stage cut were favorable for the high purity CO₂ on the permeate side, while the high operating temperature, high pressure, and low stage cut were favorable for the high recovery of CH₄ on the residue side. Using this membrane to separate the simulated biogas at 0.2 MPa and 25 °C with a stage cut of 0.1, 99% of CO₂ could be obtained on the permeate side and 99% of CH₄ could be recovered on the residue side through a single-stage membrane process. In a wide operating range, the composite membrane prepared in this study could control the CH₄ loss within 1% when separating CO₂ from biogas, which is a potential membrane for CO₂/CH₄ separation.

Key words: composite membrane; carbon dioxide capture; polyimide; interface polymerization; biogas purification

清洁能源的开发及利用是解决能源短缺及气候危机的重要途径之一。沼气, 作为一种可再生的清洁能源, 被列入我国重点发展的生物质能源。沼气除主要成分 CH₄ 外, 还含有大量的杂质气, 如 CO₂、H₂S 等。沼气提纯是沼气工程的重要环节, 以提高沼气中甲烷

含量, 达到天然气的相关标准。应用较多的沼气脱碳技术主要有水洗法、胺洗法、变压吸附法和膜法。其中, 膜法因其低能耗、高效、环保等特点有望成为沼气脱碳的理想方法^[1-3]。沼气脱碳过程中, 由于膜选择性有限, 产品气体中 CO₂ 纯度比较低, 而后续的压缩及

收稿日期: 2023-03-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21978214)

通信作者: 丁晓莉(1980—), 女, 博士, 教授, 主要研究方向为膜法气体分离。E-mail: dingxiaoli@tiangong.edu.cn

封存工艺要求 CO_2 纯度大于 95%, 所以若要得到高纯度 CO_2 就需要多级分离, 增大能耗及成本。且膜分离过程中 CH_4 的损失较多, 损失率在 10%~15%。故制备一种高选择性的分离膜, 可在单级膜过程中获取高纯度 CO_2 , 且在 CO_2/CH_4 分离时 CH_4 的损失很小, 已成为研究的重点方向。界面聚合是常见的制备具有超薄分离层复合膜的方法, 常用于制备聚酰胺复合膜^[4-6]。本文以均苯四甲酰氯为油相单体, 以聚醚胺为水相单体, 通过界面聚合法制备了具有聚酰亚胺分离层的聚酰亚胺复合膜。该膜同时具有交联结构及能增强 CO_2 溶解性的醚氧基团, 所以同时兼具溶解选择性和扩散选择性, 在 CO_2/CH_4 分离中有优异表现^[7-9]。由于膜选择透过性很大程度受温度、压力及切割比的影响^[10], 本文系统研究了膜分离过程中的操作条件对膜分离效果的影响。

1 实验材料和方法

1.1 实验材料及仪器

材料: 均苯四甲酰氯和硅橡胶/聚醚酰亚胺复合膜, 实验室自制^[11-12]; 聚醚胺, Jeffamine ED-900, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 环己烷, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 混合气体, 天津市环宇气体有限公司。

仪器: GeminiSEM500 型电子显微镜, 卡尔·蔡司公司; Nicoletti S50 型傅里叶红外光谱仪, Thermo Scientific 公司; 复合膜的气体渗透分离性能测试装置, 实验室自制, 如图 1 所示。

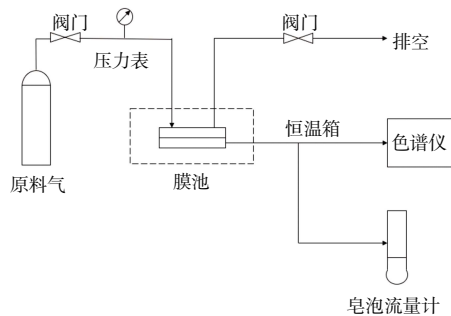


图 1 复合膜气体渗透分离性能测试装置

Fig.1 Test device for gas permeation separation performance of composite membrane

1.2 聚酰亚胺复合膜的制备过程

以硅橡胶/聚醚酰亚胺复合膜为基膜, 以均苯四甲酰氯的正己烷溶液 (1.8×10^{-4} mol/mL) 为油相单体溶液, 以 Jeffamine ED-900 的水溶液 (4×10^{-5} mol/ml) 为水相单体溶液, 采用界面聚合法制备复合膜, 具体流程

可参考文献[13]。界面聚合反应 25 min 后, 将聚酰胺酸复合膜放入 180 °C 烘箱中加热 4 h 进行热亚胺化以形成聚酰亚胺复合膜。反应方程式如图 2 所示。

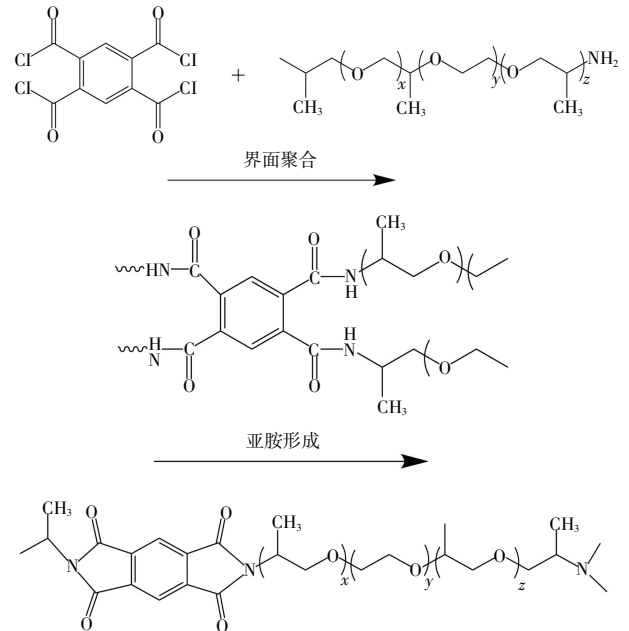


图 2 界面聚合及热亚胺化生成聚酰亚胺的反应流程

Fig.2 Reaction flow of interfacial polymerization and thermal imidization to produce polyimide

1.3 膜结构表征及性能测试

复合膜形貌由 SEM 表征, 表面的化学键和官能团由 FTIR 表征, 有效膜面积为 12 cm^2 。采用 CO_2/CH_4 混合气 (体积比 30/70) 的混合气模拟生物气测试分离膜性能。本次实验中不使用吹扫气。采用气相色谱仪分析渗透侧气体, 得到相应的气体组成, 渗透侧及截留侧气体流量由皂泡流量计测得, 组分 i 的含量 y_i 可由气相色谱分析得到。

组分 i 的流量 Q_i (cm^3/s) 为:

$$Q_i = Q_p \cdot y_i \quad (1)$$

式中: Q_p 为渗透侧流量 (cm^3/s); y_i 为 i 组分在渗透侧气体中的体积分数。

组分 i 的渗透速率 J_i (GPU, 标准状态下, 1 GPU = 10^{-6} $\text{cm}^3/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$, 1 cmHg = 1.33 kPa) 按式(2)计算得:

$$J_i = Q_p \cdot y_i \cdot A^{-1} \cdot (p_0 \cdot x_i - p_1 \cdot y_i)^{-1} \quad (2)$$

式中: A 为膜的有效面积 (cm^2); p_0 为进料侧压力 (cmHg); p_1 为渗透侧压力 (cmHg), 保持在 0 MPa (表压); x_i 为 i 组分在原料气中的体积分数。

对于含有 i, j 两种组分的气体混合物, 分离因子的计算式为:

$$\alpha_{ij} = y_i/y_j \cdot (x_i/x_j)^{-1} \quad (3)$$

回收率 R_i 按式(4)计算得到:

$$R_i = Q_p \cdot y_i / (Q_F \cdot x_i) \times 100\% \quad (4)$$

式中: Q_F 为进料侧气体流量(cm^3/s)。

2 结果与讨论

2.1 复合膜的化学组成及表面微观形貌

图 3 所示为复合膜表面的 FTIR 谱图。由图 3 可以看出,复合膜表面出现了聚酰亚胺的特征峰(1723 cm^{-1})^[14-16],说明分离层成分为聚酰亚胺。此时膜的表面及断面 SEM 如图 4 所示。从图 4 中可观察到支撑层表面形成了完整无缺陷的聚酰亚胺分离层,分离层厚度约 500 nm。

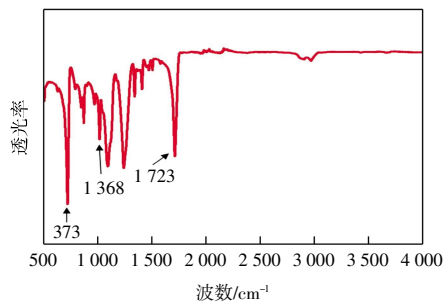
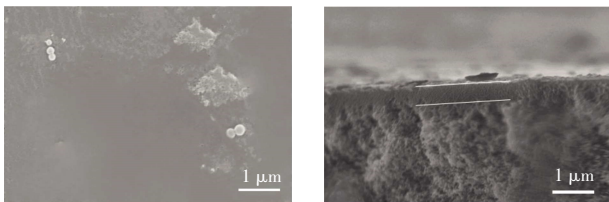


图 3 复合膜表面红外光谱

Fig.3 IR spectra of composite membrane surface



(a) 表面

(b) 断面

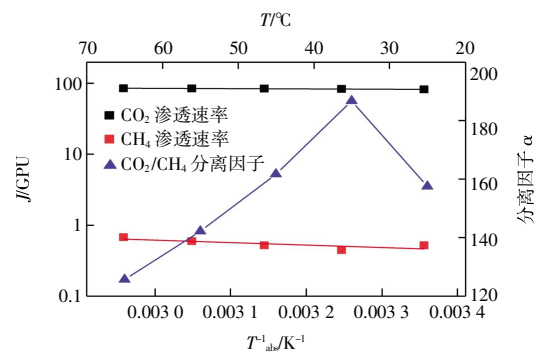
图 4 复合膜表面与断面扫描电镜图表面

Fig.4 SEM images of surface and cross section of composite membrane

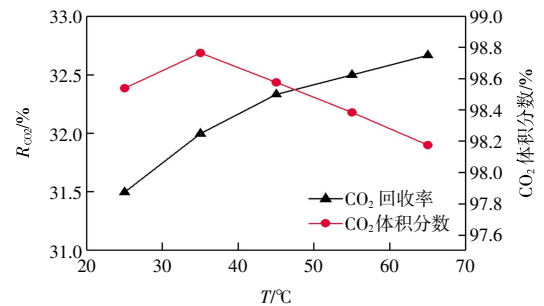
2.2 操作温度对膜性能的影响

在切割比(θ ,膜渗透侧和原料侧的气体流量之比)为 0.1、进料侧压力为 0.2 MPa 条件下,考察了操作温度 T 对复合膜的渗透分离性能的影响,结果如图 5 所示。由图 5(a)可见,温度从 25 °C 提高至 65 °C,复合膜 CO_2 的渗透速率由 82.0 GPU 上升至 85.1 GPU;当操作温度低于 35 °C 时, CH_4 的渗透速率由 0.521 GPU 下降到 0.446 GPU;操作温度高于 35 °C 时, CH_4 的渗透速率转而上升。由于聚酰亚胺膜对 CH_4 的渗透量很小,因此 CH_4 透量的微小变化带来 CO_2/CH_4 选择性的较大波动。由图 5(a)还可看出, CO_2/CH_4 的分离因子在 35 °C 时出现最高值,达到 187。由于 CO_2 和 CH_4 的冷凝性差别

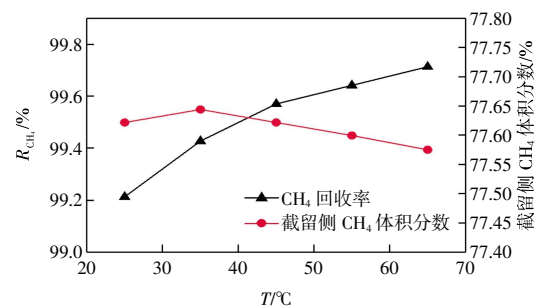
小^[17],因此在分离时溶解分离因子的贡献较小,膜的分离性能受扩散系数影响较大^[18]。一般来说温度升高时,气体分子的动能增加,扩散性增强,且聚合物链段的柔韧性也随温度增加,带来气体渗透速率的增加。扩散系数与温度的关系符合 Arrhenius 定律^[19]。而 CH_4 分子较大,在混合气的竞争吸附中处于劣势,操作温度 25~35 °C 范围内,聚合物链段间距的大小能够通过 CO_2 而限制了 CH_4 。35 °C 以后,链段的柔韧性进一步增加,解除了对 CH_4 的限制,因而 CH_4 通量转而上升, CO_2/CH_4 选择性下降,降至 125 左右。



(a) 温度对渗透速率和分离因子的影响(T_{abs} :绝对温度)



(b) 温度对 CO_2 回收率和纯度的影响



(c) 温度对 CH_4 回收率及截留侧 CH_4 浓度的影响

图 5 温度对复合膜分离 CO_2/CH_4 性能的影响

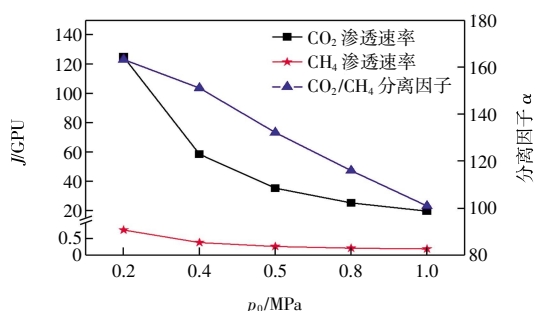
Fig.5 Effect of operating temperature on CO_2/CH_4 separation performance of composite membrane

从图 5(b)和图 5(c)中可以看出, CO_2 和 CH_4 的回收率随着温度升高而缓慢增加,由于 35 °C 时膜的选择性最高,所以 CO_2 纯度和 CH_4 截留侧浓度此时也达到最高,后随着 CH_4 渗透速率的回升而下降。因此在工

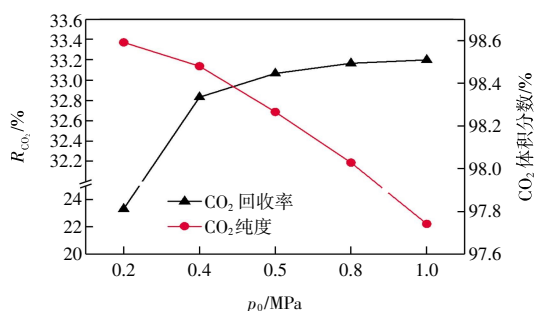
业应用时, 温度升高有利于提高气体回收率, 且 CO_2 纯度虽有变化, 但仍在 98% 以上, 符合后续处理要求。在温度变化范围内, 由于膜对 CH_4 渗透速率低, 所以 CH_4 回收率高于 99%, 使得整个膜分离过程中 CH_4 的损失大大降低。若要达到最佳分离效果, 将温度控制在 35 °C 左右为宜。

2.3 进料侧压力对膜性能的影响

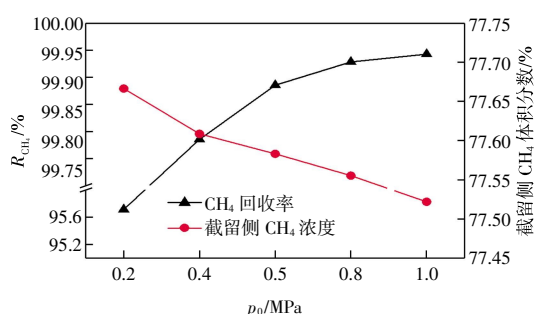
在切割比为 0.1、操作温度为 25 °C 的条件下, 考察了操作压力对复合膜的渗透速率及分离因子的影响, 如图 6 所示。



(a) 进料侧压力对气体渗透速率和分离因子的影响



(b) 进料侧压力对 CO_2 回收率和纯度的影响



(c) 进料侧压力对 CH_4 回收率及截留侧 CH_4 浓度的影响

图 6 原料气压力对复合膜分离 CO_2/CH_4 性能的影响

Fig.6 Effect of feed pressure on CO_2/CH_4 separation performance of composite membrane

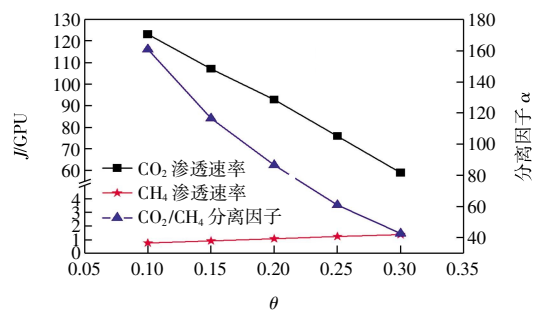
由图 6(a) 中可以观察到, 在 0.2~1.0 MPa 下, CO_2 和 CH_4 的渗透速率随着操作压力的提高逐渐下降, CO_2/CH_4 的分离因子由 163 减少至 101, 下降了 39%, 虽然从渗透方面来说, 此种现象符合双吸附双迁移模型; 但由于 CO_2/CH_4 分离过程主要依赖 2 种气体分子动力

学直径的差异^[20], 所以此现象出现的原因主要还是由于压力增大时, 对膜有压实作用, 导致膜内自由体积分数减小, 气体扩散系数下降。而 CH_4 的渗透系数原本就小, 故 CO_2 渗透速率下降更多, 导致气体分离性能下降。

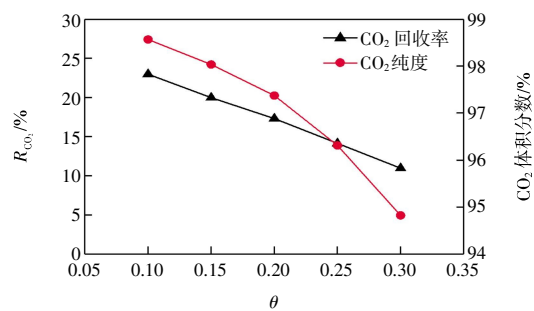
随着压力的增大, 膜的选择性降低导致 CH_4 在混合气竞争中优势增强, 所以截留侧 CH_4 富集程度下降, 截留侧 CH_4 浓度随压力增大而降低, CO_2 纯度也随之降低, 如图 6(b) 和图 6(c) 所示。 CO_2 回收率在整个压力范围内增加了 42%, 而 CO_2 纯度只下降了 0.85%, 说明该膜具有在不同的压力条件下生产高纯度 CO_2 的能力, 且具有良好的抗塑化性。

2.4 切割比对膜性能的影响

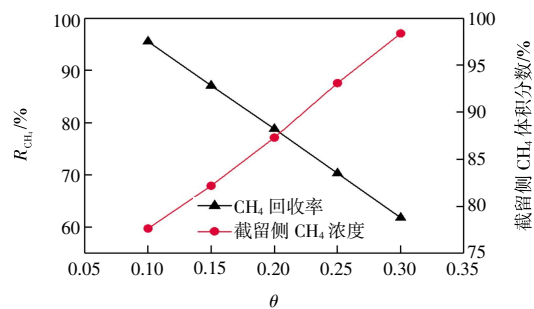
在温度为 25 °C、原料气压力为 0.2 MPa 条件下, 探索了切割比(0~0.3)对复合膜性能的影响, 结果如图 7 所示。



(a) 切割比对气体渗透速率和分离因子的影响



(b) 切割比对 CO_2 回收率和纯度的影响



(c) 切割比对 CH_4 回收率及截留侧 CH_4 浓度的影响

图 7 切割比对复合膜分离 CO_2/CH_4 性能的影响

Fig.7 Effect of stage cut on CO_2/CH_4 separation performance of composite membrane

图7中展示了切割比变化范围内膜性能的变化情况。随着切割比的增大,渗余气流量减小,渗余侧CH₄含量逐渐增大,CO₂分压减小,导致CO₂透过膜的驱动力减小,CH₄透过膜的驱动力增大。所以CO₂渗透速率降低,由123 GPU下降至58 GPU,减少了53%;CH₄渗透速率由0.763 GPU增大至1.38 GPU,升高了80%,导致膜的分离因子下降,如图7(a)所示。从图7(b)和图7(c)中可以看出,随切割比的增大,截留侧CH₄浓度增大,CH₄渗透速率的增加导致CH₄在渗透侧含量增加,CO₂纯度降低。且由于浓差极化现象的发生,导致原料气无法顺利透过膜,CO₂回收率降低。当切割比增大至接近0.3时,渗余气中CH₄富集程度很高,浓差极化现象明显。当切割比减小时,CO₂回收率增大,CO₂纯度也有小幅提高。因此在工业应用时,选用较小切割比有利于高效生产高纯度CO₂,也有利于提高CH₄回收率。

3 结论

本文研究了沼气分离过程中操作温度、进料侧压力及切割比对聚酰亚胺复合膜性能的影响,得出如下结论:

(1) FTIR 图谱分析和 SEM 观测都表明支撑层表面通过界面聚合生成了致密的聚酰亚胺分离层。

(2) 35 °C为最佳操作温度,此时CO₂纯度最高(>99%),膜的选择性最佳,CH₄损失最少(<1%)。进料侧压力增大时膜的选择性有所下降,但未出现塑化现象。低切割比有利于CO₂富集,增大CO₂回收率、减少CH₄损失。

(3) 在低切割比(0.1)下操作,在较宽的操作范围内(25~65 °C,0.2~1.0 MPa),复合膜均具有良好的分离性能。渗透侧CO₂纯度均能维持在95%以上,产出的高纯度CO₂可直接进行下一步的压缩及封存工艺,极大地降低了因CO₂纯度不达标而产生的后续操作能耗,是工业上进行沼气脱碳的理想材料。

参考文献:

[1] HOSSEINI S S, AZADI TABAR M, VANKELECOM I F J, et al. Progress in high performance membrane materials and processes for biogas production, upgrading and conversion[J]. Separation and Purification Technology, 2023, 310: 123139.

[2] TOMCZAK W, GRYTA M, DANILUK M. Biogas upgrading using a single-membrane system: A review [J]. Membranes, 2024, 14(4): 80.

[3] 唐治,李政伟. 沼气中二氧化碳分离及利用技术研究进展[J]. 中国沼气, 2023, 05: 1-10.

TANG Z, LI Z W. Review on separation and utilization of CO₂ in biogas[J]. China Biogas, 2024, 14(4): 80(in Chinese).

[4] YU S W. High-performance microporous polymer membranes prepared by interfacial polymerization for gas separation[J]. Journal of Membrane Science, 2019, 573: 425-438.

[5] ABDELRAHMAN A, ISAM H A. Interfacial polymerization of facilitated transport polyamide membrane prepared from PIP and IPC for gas separation applications[J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2018, 35(8): 1700-1709.

[6] XIAO M F, LI J H, LEI H Y, et al. Preparation and microstructure control of PMDA/ODA polyimide hollow fibers[J]. Fibers and Polymers, 2020, 21: 944-953.

[7] LIN H Q, FREEMAN B D. Materials selection guidelines for membranes that remove CO₂ from gas mixtures[J]. Journal of Molecular Structure, 2005, 739(1/2/3): 57-74.

[8] ZHAO H Y, CAO Y M, DING X L, et al. Poly(n, n-dimethylaminoethyl methacrylate)-poly(ethylene oxide) copolymer membranes for selective separation of CO₂[J]. Journal of Membrane Science, 2008, 310(1/2): 365-373.

[9] YAVE W, CAR A, WIND J, et al. Nanometric thin film membranes manufactured on square meter scale: ultra-thin films for CO₂ capture[J]. Nanotechnology, 2010, 21(39): 395301.

[10] POUDEL J, CHOI J, OH S. Process design characteristics of syngas (CO/H₂) separation using composite membrane[J]. Sustainability, 2019, 11(3): 703.

[11] CHERN Y T, CHEN L W. Interfacial polyfunctional condensation: Effect of the reaction conditions[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1991, 42: 2543-2550.

[12] 王巍骥. 界面聚合法制备聚酰亚胺复合膜及其在CO₂分离中的应用[D]. 天津工业大学, 2023.

WANG W J. Preparation of polyimide composite membrane by interfacial polymerization and its application in CO₂ separation[D]. Tiangong University, 2023(in Chinese).

[13] DING X L, WANG W J, CHENG X Y, et al. Composite membranes based on ether oxygen-rich polyimide with superior CO₂/N₂ separation properties prepared by interfacial polymerization[J]. Journal of Membrane Science, 2024, 693: 122355.

[14] RADMANESH F, PILZ M, ANSALONI L, et al. Comparing amine- and ammonium functionalized silsesquioxanes for large scale synthesis of hybrid polyimide high temperature gas separation membranes[J]. Journal of Membrane Science, 2021, 637: 119524.

[15] CUI Y H, LI G Z, WU H Z, et al. Preparation and characterization of asymmetric Kapton membranes for gas separation[J]. Reactive and Functional Polymers. 2023, 191: 105667.

- poly(ethylene terephthalate) (PET) film by gamma-ray induced grafting of poly(acrylic acid) and its application in antibacterial hybrid film[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2011, 80(4): 567-572.
- [11] TAMIZIFAR M, SUN G. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) fibers via controlled radical graft polymerization[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(11): 45990.
- [12] 袁东芝, 邓康清, 杨柱. PET 型光学薄膜用涂层及相关技术研究现状[J]. *化学与黏合*, 2012, 34(2): 59-64.
YUAN D Z, DENG K Q, YANG Z. The Current situation of the research on coatings and relative technology used in PET optical films[J]. *Chemistry and Adhesion*, 2012, 34(2): 59-64 (in Chinese).
- [13] GAO W X, GE W Y, SHI J D, et al. Stretchable, flexible, and transparent SrAl₂O₄: Eu²⁺@TPU ultraviolet stimulated anti-counterfeiting film[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 126949.
- [14] SHU D K, XI P, LI S W, et al. Morphologies and properties of PET nano porous luminescence fiber: Oil absorption and fluorescence-indicating functions[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(3): 2828-2836.
- [15] 路芳, 麦裕良, 史华红. 含饱和配位铈(III)配合物转光膜的制备及其性能研究[J]. *塑料科技*, 2018, 46(7): 76-80.
LU F, MAI Y L, SHI H H. Preparation and performance of light conversion film containing saturable coordination complexes of europium(III)[J]. *Plastics Science and Technology*, 2018, 46(7): 76-80 (in Chinese).
- [16] SAHOO J, LAKSHMI D S, SUBRAMANIAN P S, et al. Synthesis, characterization and photo-physical properties of Eu(III) complexes and its luminescent thin films[J]. *Optical Materials*, 2017, 70: 83-91.
- [17] WEI C, MA L, WEI H B, et al. Advances in luminescent lanthanide complexes and applications[J]. *Science China Technological Sciences*, 2018, 61(9): 1265-1285.
- [18] KAI J A, FELINTO M C F C, NUNES L A O, et al. Intermolecular energy transfer and photostability of luminescence-tunable multicolour PMMA films doped with lanthanide- β -diketonate complexes[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(11): 3796.
- [19] 西鹏, 王妍. PET 薄膜表面多孔结构的有效调控及成孔工艺[J]. *天津工业大学学报*, 2021, 40(3): 10-14.
XI P, WANG Y. Effective controlling of porous structure on PET film surface and pore formation mechanism[J]. *Journal of Tiangong University*, 2021, 40(3): 10-14(in Chinese).
- [20] LI Z Q, HOU Z H, FAN H X, et al. Organicinorganic hierarchical self-assembly into robust luminescent supramolecular hydrogel[J]. *Advanced Functional Materials*, 2017, 27(2): 160437.
- 本文引文格式:**
西鹏, 褚君广. 高湿度下具有荧光指示功能的 PET 复合膜的制备与性能[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(4): 12-18.
XI P, CHU J G. Preparation and performance of PET composite membrane with fluorescence indication function in high humidity environment[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(4): 12-18(in Chinese).
-
- (上接第 11 页)
- [16] AHMADIZADEGAN H, TAHRIRI M, TAHRIRI M, et al. Polyimide-TiO₂ nanocomposites and their corresponding membranes: Synthesis, characterization, and gas separation applications[J]. *Solid State Science*, 2019, 89: 25-36.
- [17] KOTOWICZ J, CHMIELNIAK T, JANUSZ-SZYMANSKA K. The influence of membrane CO₂ separation on the efficiency of a coal-fired power plant[J]. *Energy*, 2010, 35(2): 841-850.
- [18] MAHDIZADEH S J, GOHARSHADI E K. Multicomponent gas separation and purification using advanced 2D carbonaceous nanomaterials[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(41): 24255-24264.
- [19] WILLIAM J K. Membrane technology in the chemical industry [J]. *Journal of Membrane Science*, 2001, 194(2): 277.
- [20] 张颖, 王志, 王世昌. 高分子膜结构对气体传递的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2004(4): 24-27.
ZHANG Y, WANG Z, WANG S C. Effect of polymer membrane structure on gas transfer [J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2004(4): 24-27(in Chinese).
- 本文引文格式:**
丁晓莉, 王巍骥, 张乾坤, 等. 聚酰亚胺复合膜的制备及其在沼气提纯中的应用[J]. *天津工业大学学报*, 2024, 43(4): 7-11, 18.
DING X L, WANG W J, ZHANG Q K, et al. Preparation of polyimide composite membrane and its application in biogas purification[J]. *Journal of Tiangong University*, 2024, 43(4): 7-11, 18(in Chinese).