

文章编号: 1001-1986(2015)03-0045-06

页岩中气体的超临界等温吸附研究

刘圣鑫¹, 钟建华^{1,3}, 马寅生^{2,4}, 尹成明^{2,4}, 刘成林^{2,4},
李宗星², 李勇¹, 刘选¹, 毛毳¹, 刘晓光¹

(1. 中国石油大学, 山东 青岛 266580; 2. 中国地质科学院地质力学研究所, 北京 100081; 3. 中科院广州地球化学研究所, 广东 广州 510640; 4. 中国地质科学院页岩油气评价重点实验室, 北京 100081)

摘要: 页岩气等温吸附实验多为临界温度以上的吸附实验, 其得到的吸附量为过剩吸附量。为了研究页岩气超临界等温吸附机理, 运用重力法, 在临界温度以上, 分别进行了甲烷和二氧化碳在页岩中的高压等温吸附实验。在分析经典型吸附和超临界吸附区别的基础上, 通过修改的超临界等温吸附模型(Langmuir 方程和微孔充填(Dubinin Radushkevich, D-R))对实验数据进行了拟合。结果表明: 简单的 Langmuir 方程可近似拟合甲烷吸附实验数据, 但精度不高, 且无法拟合二氧化碳的吸附数据; 将吸附相密度作为可优化参数, 修改的微孔充填模型和 Langmuir 模型能很好地拟合甲烷和二氧化碳的吸附数据, 其中修改的微孔充填模型拟合效果最好, 且回归得到的超临界甲烷吸附相密度同文献报道的一致, 表明吸附气可能以微孔充填的形式存在。

关键词: 过剩吸附量; 超临界吸附; Langmuir 方程; Dubinin Radushkevich 方程

中图分类号: P618.13 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1001-1986.2015.03.009

Super-critical isothermal adsorption of gas in shale

LIU Shengxin¹, ZHONG Jianhua^{1,3}, MA Yinsheng^{2,4}, YIN Chengming^{2,4},
LIU Chenglin^{2,4}, LI Zongxing², LI Yong¹, LIU Xuan¹, MAO Cui¹, LIU Xiaoguang¹

(1. School of Earth Science and Technology, China University Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Institute of Geomechanic, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China;

3. Geochemistry Institute of Guangzhou, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510640, China;

4. Key Laboratory of Shale Oil & Gas, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Shale gas isothermal adsorption experiments are mostly experiments above the critical temperature, the adsorption quantity obtained from the experiments is excess adsorption. In order to study super-critical isothermal adsorption mechanism of the shale gas, the weighting method was used in this study, the high pressure isothermal adsorption experiment have been made for methane and carbon dioxide in shale above the critical temperature. Based on the analysis of the typical adsorption and super-critical adsorption difference, through modified super-critical isothermal adsorption model (Langmuir equation and pore filling (Dubinin Radushkevich D-R)), experimental data were fitted. Study indicates that the simple Langmuir equation can approximately fit experimental data of methane adsorption, but the accuracy is not high, and can't fit carbon adsorption data. When the density of the adsorbed phase as parameter can be optimized, the modified microporous packing model and the Langmuir model can fit well adsorption data of methane and carbon dioxide, Fitting effect is the best with the modified microporous packing model, the adsorption phase density of super-critical methane is consistent with literature reports, suggesting that adsorbed gas may exists in the form of pore filling.

Key words: excess adsorption; super-critical adsorption; Langmuir equation; Dubinin Radushkevich (D-R) equation

页岩的吸附量是计算页岩气资源量的关键参数之一, 对页岩含气性评价、地质储量和可采储量预测具有重要的现实意义^[1-6]。实验测定方法是研究页岩气吸附气能力的有效方法, 为了能较准确模拟地

下的实际情况, 实验温度一般设在 30℃ 以上, 最大工作压力在 10 MPa 以上, 采用 Langmuir 方程对实验数据进行拟合, 从而得到页岩气吸附量随压力温度的变化规律^[7-13]。实验中, 甲烷的吸附为临界温

收稿日期: 2014-07-12

基金项目: 国土资源大调查综合研究类项目(12120113040000-3)

作者简介: 刘圣鑫(1978—), 男, 山东泰安人, 博士研究生, 从事非常规油气勘探开发研究。E-mail: liushengxin2007@sina.com

引用格式: 刘圣鑫, 钟建华, 马寅生, 等. 页岩中气体的超临界等温吸附研究[J]. 煤田地质与勘探, 2015, 43(3): 45-50.

度(-82.6 °C)以上的吸附或称超临界吸附,而 Langmuir 方程是建立在假设吸附相为液态基础之上的,气体在临界温度以上不可能液化,超临界吸附与经典吸附(临界温度以下的吸附)现象截然不同^[14-16];另外,根据 Gibbs 对吸附的定义,实验中测得的实验数据为过剩吸附量,而 Langmuir 方程是绝对吸附量模型,是一个单调递增函数,对其他气体如二氧化碳、乙烷等气体实验数据是无法进行拟合的。因此,尽管 Langmuir 方程在对页岩气资源评价、含气量的测井解释以及页岩气的赋存机理研究中得到广泛应用^[17-18],但 Langmuir 经典吸附理论对页岩气吸附机理的解释并不合理;同时,在更高的实验压力范围内是否还能有效拟合甲烷吸附的实验数据,还有待进一步考证。因此,有必要探讨新的理论模型对实验数据进行拟合,对气体吸附机理进行合理解释。

在分析 Gibbs 过剩吸附量概念、对比经典吸附和超临界吸附特点的基础上,本文通过甲烷和二氧化碳的高压等温吸附实验,研究了柴达木盆地东部石炭系克鲁克组泥页岩的等温吸附特征,并运用修改的微孔充填和 Langmuir 等超临界吸附模型对实验数据进行了拟合。该研究成果对页岩气的微观吸附机理、页岩气的资源评价以及含气性的测井解释具有一定的指导意义。

1 实验测试

1.1 样品选取

最近研究表明,柴达木盆地石炭系烃源岩有过生烃过程,并可能形成石炭系页岩油气藏,是油气资源战略突破的新领域。本文实验样品采自柴达木盆地东部石炭系克鲁克组黑色泥页岩,共选取 4 块井下样品进行甲烷和二氧化碳的等温吸附实验。

1.2 页岩等温吸附实验

等温吸附实验采用重力法,通过计量吸附过程中样品重量的变化,得到对应压力的吸附量,消除了容积法测试中的逐点累计误差。

实验设备采用页岩气/煤层气等温高压吸附仪。对 4 个样品(表 1)做了甲烷等温吸附实验;对 ZK-2 样品做了二氧化碳等温吸附实验。甲烷和二氧化碳的实验温度分别为 40 °C 和 45 °C;实验最大工作压力 20 MPa。实验前,先将泥页岩样品破碎,筛分至 60~80 目,质量不少于 3 g,且样品为干样。

2 过剩吸附量的定义

根据 Gibbs 吸附的定义,吸附层中的吸附质分子,不能全部作为“吸附量”,其中按主体气相密度

表 1 页岩实验数据统计表
Table1 Statistics of experimental data of shale

样品编号	Langmuir 吸附量 / (mmol·g ⁻¹)	Langmuir 压力/MPa	实验温度 /°C	有机碳 /%
ZK-1	0.071	1.82	40	5.69
ZK-2	0.139(CH ₄)	1.88	40	1.37
	0.832(CO ₂)	2.13	45	
ZK-3	0.134	1.53	40	5.32
ZK-4	0.041	1.20	40	2.04

分布于吸附相空间的分子与吸附剂分子之间的作用力无关。吸附量对应于吸附相中超过气相密度的过剩量。过剩吸附量为:

$$n_a = n - v_a \rho_f = v_a (\rho_a - \rho_f) \quad (1)$$

式中 n_a 为过剩吸附量, mol/kg; n 为绝对吸附量; v_a 为吸附相体积, m³; ρ_a 为吸附相密度, kg/m³; ρ_f 为气相密度, kg/m³。由式(1)可以看出,随着压力的升高, $v_a \rho_f$ 的增长速度超过绝对吸附量 n 的增长速度,故在一定压力下,吸附等温线会出现极值,此后,吸附量必然随压力的继续增加而下降。

3 等温吸附模型

3.1 经典吸附

经典吸附为临界温度以下的吸附,其基本认识是,气相的吸附质分子一旦被吸附在吸附剂的表面上,在吸附剂表面分子的作用下,吸附层内分子间的距离大大缩小,以致于使吸附相达到或接近吸附质的饱和液体密度。关于临界温度以下气体的吸附理论相当成熟,主要包括 Langmuir、BET、基于吸附势理论微孔充填理论。

3.1.1 Langmuir 吸附理论

Langmuir 吸附也称为“单分子层吸附”,吸附量可以表示为^[19]:

$$n = \frac{n_L P}{P_L + P} \quad (2)$$

其中 n 为在压力 P 下的吸附量, mmol/g; n_L 为 Langmuir 吸附量, mmol/g; P 为气体压力, MPa; P_L 为 Langmuir 压力, MPa。Langmuir 方程描述的吸附体系是一个理想化体系,没有任何一个体系能够满足其所有要求。根据 Gibbs 吸附的定义,修正得到过剩吸附量:

$$n_a = n_L \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \frac{P}{P_L + P} \quad (3)$$

其中 ρ_g 为气相密度, kg/m³。

3.1.2 微孔(<2nm)充填吸附理论

微孔充填理论认为,微孔内气体的吸附行为是孔充填^[20],而不是 Langmuir、BET 等理论所描述的层式吸附。1947 年, Dubinin and Radushkevitch (D-R)

通过对大量实验数据的分析, 给出了著名的 D-R 方程:

$$n = n_o \exp \left\{ -D \ln \left[\frac{P_o}{P} \right]^2 \right\} \quad (4)$$

其中 n 为绝对吸附量, mmol/g; n_o 为最大吸附量, mmol/g; P_o 为饱和蒸汽压力, MPa; D 是与吸附剂和气体之间的亲和力有关的参数。

根据 Gibbs 吸附的定义, 修正得到过剩吸附量:

$$n_a = n_o \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \exp \left\{ -D \ln \left[\frac{P_o}{P} \right]^2 \right\} \quad (5)$$

3.2 超临界吸附理论

3.2.1 超临界吸附的特征

在临界温度以上, 吸附等温线在任何吸附剂上的吸附均表现为单一形式。在较低的平衡压力和/或较高的平衡温度时, 为 I 型等温线, 而在吸附量增大到一定程度以后, 等温线出现最大点, 此后, 过剩吸附量随着流体压力的增大而降低。由于在高压区域出现最大点的现象以及超临界吸附气体的微观状态不甚了解, 超临界吸附到现在还没有一个普遍公认的基础理论。目前超临界吸附理论的研究方法之一是对原有理论进行修正^[21-23]。

3.2.2 超临界吸附模型

在临界温度以上, 液态是不可能存在的状态, 因此, 微孔充填模型中的饱和蒸汽压也就没有定义的概念。Sakurovs 等^[22]用吸附相密度替代饱和蒸汽压力, 气体密度代替气体压力, 将微孔充填理论拓展到超临界区域, 过剩吸附量成为气体密度的函数, 同时增加了一项用来表示气体在有机质内部的吸附量 $k_H \rho_g$ ^[27](见式(7)), 得到修改的 D-R 方程, 其表达式如下:

$$n_a = n_o \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \exp \left\{ -D \ln \left[\frac{\rho_a}{\rho_g} \right]^2 \right\} \quad (6)$$

$$n_a = n_o \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \exp \left\{ -D \ln \left[\frac{\rho_a}{\rho_g} \right]^2 \right\} + k_H \rho_g \quad (7)$$

其中 k_H 为亨利常数, m^3/t 。为了描述方便, 将式(6)和式(7)分别简称为 D-R 方程和 D-R+K 方程。

Sakurovs 等将该方法应用到 Langmuir 方程得到如下方程:

$$n_a = n_L \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \frac{\rho_g}{\rho_L + \rho_g} \quad (8)$$

$$n_a = n_L \left(1 - \frac{\rho_g}{\rho_a} \right) \frac{\rho_g}{\rho_L + \rho_g} + k_H \rho_g \quad (9)$$

其中 ρ_L 为 Langmuir 气体密度, kg/m^3 。式(8)和式(9)分别简称为 L 方程和 L+K 方程。

4 气体相密度

本文根据 Peng-Robinson equation of state(P-R) 状态方程计算气体的密度^[24]:

$$\frac{P}{\rho_g RT} = \frac{1}{1 - \rho_g b} - \frac{a(T) \rho_g}{RT \left[1 + (1 - \sqrt{2}) \rho_g b \right] \left[1 + (1 + \sqrt{2}) \rho_g b \right]} \quad (10)$$

其中

$$a(T) = \frac{0.457 535 \alpha(T) R^2 T_C^2}{P_C}$$

$$b = \frac{0.077 796 R T_C}{P_C}$$

$$\alpha(T) = \exp \left[(A + B T_r) \left(1 - T_r^{C + D \omega + E \omega^2} \right) \right]$$

式中 P_C 、 T_C 分别为临界压力和临界温度; $T_r = T/T_C$ 为温度比; A 、 B 、 C 、 D 、 E 为常数, 分别为 2.0、0.814 5、0.134、0.508、-0.046 7; ω 为分子偏心因子, 气体的物性参数如表 2。实验温度高于气体的临界温度, 实验中气体为超临界流体。

表 2 气体物性参数
Table 2 The physical parameters of gas

气体名称	T_C/K	P_C/MPa	ω
CH ₄	190.67	4.64	0.011 5
CO ₂	304.17	7.378 7	0.225

5 结果分析与讨论

图 1 给出了甲烷气体的实验数据及其拟合曲线, 其散点为实验数据, 曲线为 Langmuir 方程拟合曲线。Langmuir 吸附量为 0.041~0.139 mmol/g, 平均 0.096 mmol/g。由图 1 可以看出, 甲烷过剩吸附量随着压力的增加而增加, 泥页岩对甲烷的吸附可以近似用 Langmuir 方程进行拟合, 具有 I 型吸附等温线的特点。根据 Gibbs 的定义, 过剩吸附量会出现极大值, 但实验中没有出现, 是因为吸附相密度比较低, 绝对吸附量与过剩吸附量之间差别不大造成的。周理等^[21]在研究甲烷在活性炭中的等温吸附时, 认为只有在实验压力足够高, 且比表面积足够大时, 才可能出现极大值。

Langmuir 方程为描述绝对吸附量的单调递增方程, 从理论上讲, 用其拟合实验测得的过剩吸附量是不准确的。图 2 给出了二氧化碳的过剩吸附量随压力的变化趋势, 可以看出, 二氧化碳的过剩吸附量出现了极值, 极值以后随压力的增加而减小; 且

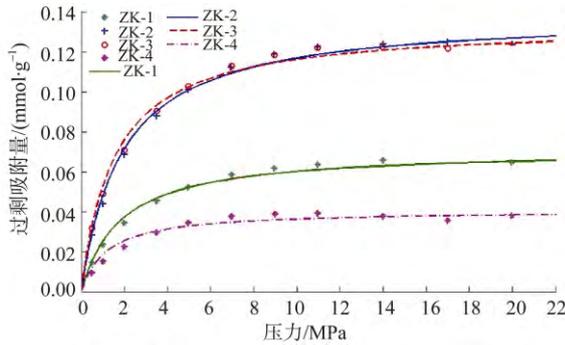


图 1 Langmuir 模型对甲烷在泥页岩吸附实验数据的拟合曲线

Fig.1 Comparison of measured and fitting adsorption values with Langmuir equation

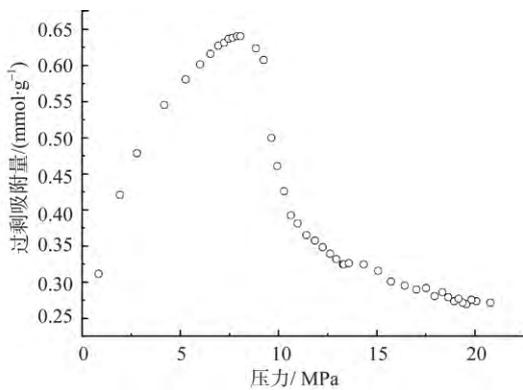


图 2 二氧化碳过剩吸附量随气体压力的变化趋势

Fig.2 Change of excess adsorption of carbon dioxide with gas pressure

Langmuir 方程是无法拟合二氧化碳的过剩吸附量数据的。

由超临界模型可以看出，对实验数据拟合的难点是确定吸附相密度，但至今尚无任何方法直接测定超临界条件下吸附相的密度。近年来研究人员发现，过剩吸附量随气相密度的增加而增加，当气相密度增加到某一值时，过剩吸附量出现最大值，最大值以后吸附量与气体密度呈线性关系，从而得到压力足够大时，气相密度等于吸附相密度($\rho_g = \rho_a$)，根据线性关系得到吸附相密度，但利用这种方法得到吸附相密度偏高^[25]。另外，如果将吸附相密度作为可调参数，对拟合曲线进行优化，其拟合效果会更好^[25]。图 3 给出了温度为 45℃ 时，式(6)—式(9)对二氧化碳吸附数据的拟合曲线，吸附相密度设为 980 kg/m³。通过误差平方和(SSE)、均方根误差等误差分析，得到式(7)和式(9)拟合效果较好，其中 D-R+K 方程式(7)拟合效果最好。

将甲烷吸附相密度作为可调参数对其进行优化，当吸附相密度为 380 kg/m³ 时，拟合效果最好，图 4 给出了式(7)和式(9)对甲烷等温吸附实验数据的拟合曲线。同样的温度(313.15 K)下，周理等^[21]通过线下回归的方法得到的吸附相密度为 416 kg/m³。胡涛等^[23]在 323 K 时，回归得到的吸附相密度为 378 kg/m³。可以看出，380 kg/m³ 处于临界密度 162.08 kg/m³ 与

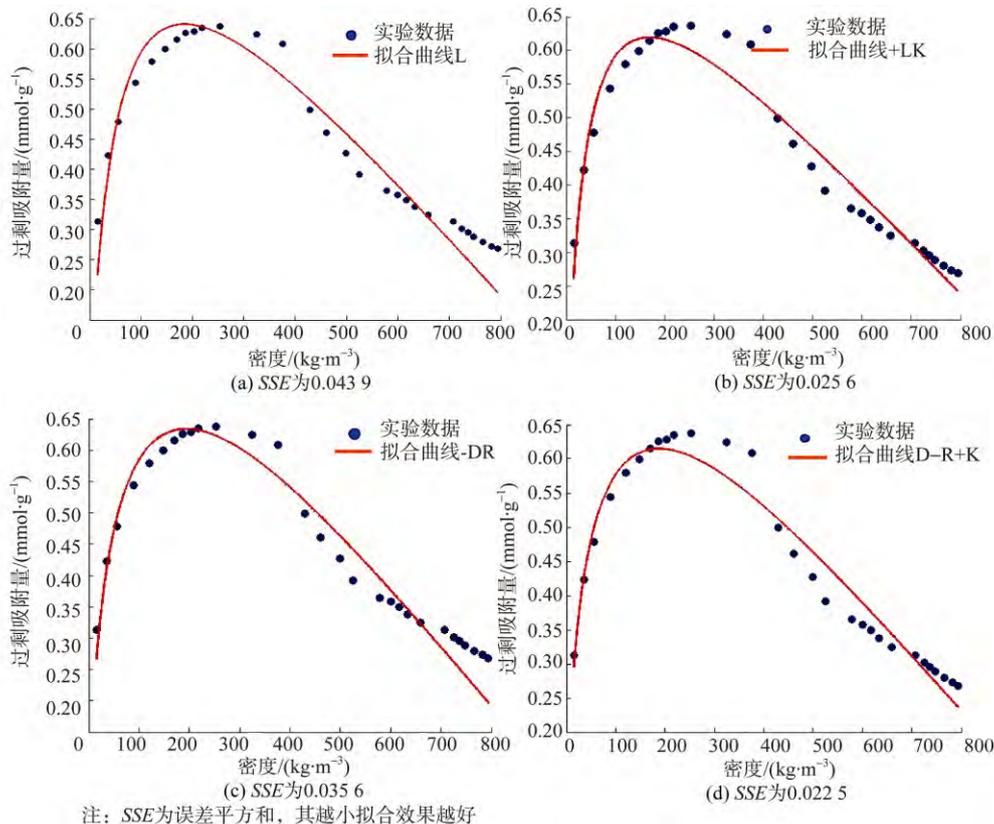


图 3 对二氧化碳过剩吸附量的拟合曲线

Fig.3 Fitting curves of excess adsorption of CO₂

注：SSE为误差平方和，其越小拟合效果越好

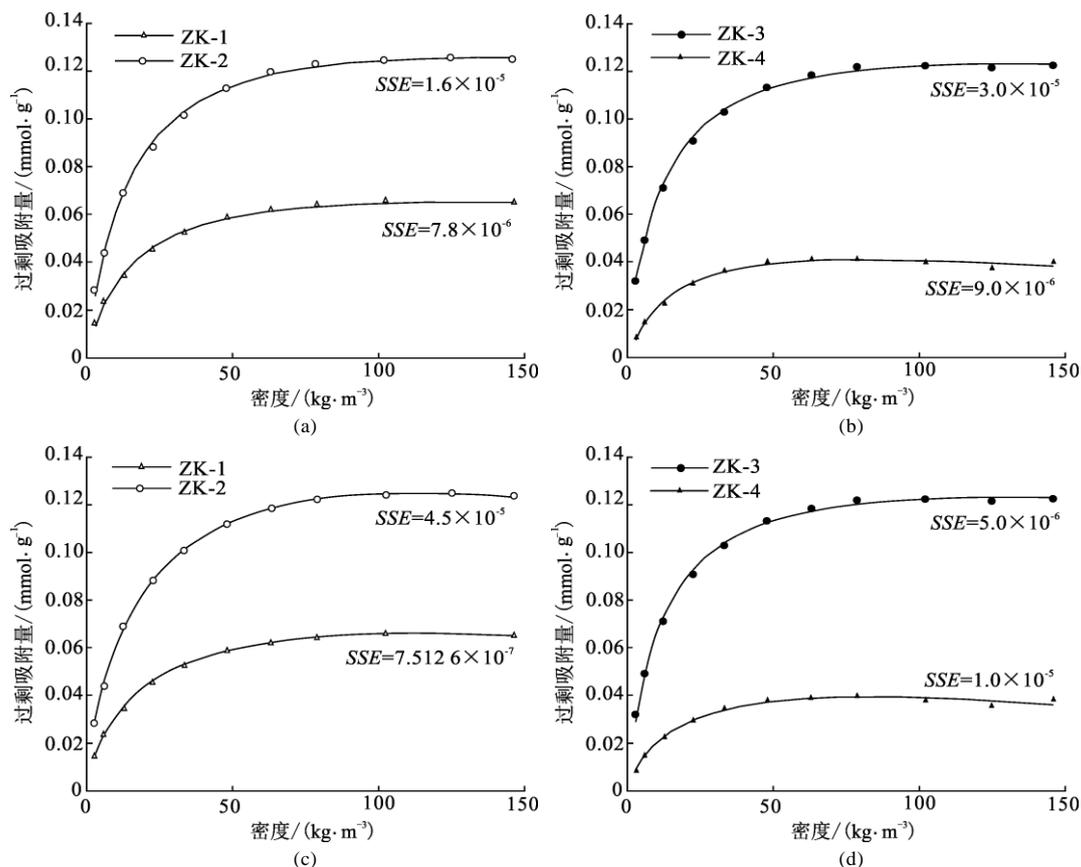


图 4 式(7)和式(9)对甲烷实验数据的拟合曲线

Fig.4 Fitting curves of experimental data of methane on the basis of equations (7) and (9)

常压沸点液体甲烷的密度 420 kg/m^3 之间, 这与前人的研究结果相近。研究显示, 如果利用式(6)和式(8)进行拟合, 吸附相密度应分别设为 610 kg/m^3 和 705 kg/m^3 , 明显偏离了常压沸点液体甲烷的密度。进一步说明了式(7)和式(9)更为合理, 通过误差平方和分析表明, 式(7)拟合效果最好。

根据方程 D-R+K、L+K 以及气体的状态方程式(10), 图 5、图 6 给出了甲烷和二氧化碳的过剩吸附量随压力的变化趋势, 其中散点为实验数据。通过拟合参数分析, 修改的超临界模型可以有效地对实验数据进行拟合, 而且要比简单的 Langmuir 方程拟

合的效果好, 其中 D-R+K 方程拟合效果最好。

综上所述, 修改的微孔充填模型(D-R+K)对实验数据的拟合效果最好, 说明在临界温度以上甲烷可能主要以微孔充填的形式存在, 这与 Sakurovs 得到的结论一致。微孔的相邻孔壁吸附势场的叠加, 使得微孔气固分子间相互作用大大增强, 使大量的气体分子聚集在微孔内; 且有研究表明, 甲烷分子为非极性分子, 在超临界条件下, 介孔(2~50 nm)或大孔(>50 nm)表面很难发生物理吸附^[23, 26]。因此, 页岩的孔隙结构是影响页岩气吸附的直接原因, 而微孔可能是吸附气体的主要储集空间。

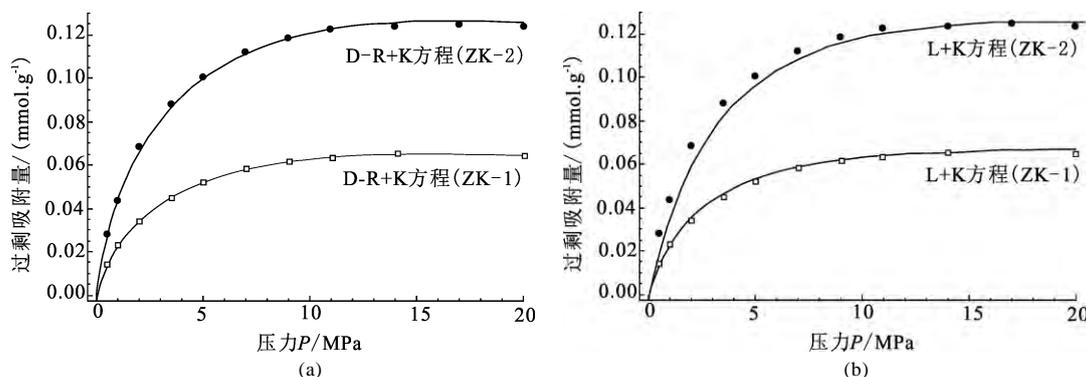


图 5 甲烷过剩吸附量随压力的变化趋势(利用公式 D-R+K 与 L+K 分别对样品 ZK-1 和 ZK-2 实验数据的拟合结果)

Fig.5 Change of excess methane adsorption with stress(fitting results of the experimental data of samples ZK-1 and ZK-2 by using formula D-R+K and L+K)

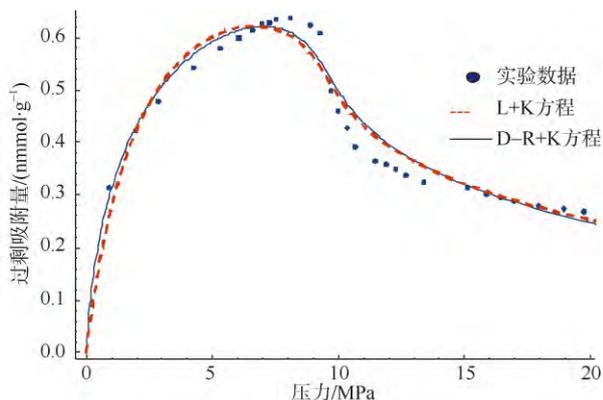


图 6 二氧化碳过剩吸附量随压力的变化趋势

Fig.6 Change of excess adsorption of CO₂ with pressure

6 结论

a. 超临界条件下，实验中测得吸附量为过剩吸附量，由于气体不可能液化，随着压力的增加，吸附相密度与气相密度差别不断缩小，使吸附量在某一压力下会出现最大值，然后随压力的增加而减小。

b. 实验吸附等温线是内在吸附机制的宏观反映。由于 Langmuir 方程为绝对吸附量模型，属单调递增函数，不能拟合过剩吸附量随压力的变化关系。在超临界条件下，吸附相密度可作为优化参数通过实验数据拟合得到；各种超临界模型拟合表明，修改的微孔充填模型(D-R+K)能很好地拟合甲烷、二氧化碳在泥页岩中的吸附数据，页岩气可能主要以微孔充填的形式存在。

参考文献

[1] CURTIS J B. Fractured shale-gas systems[J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.

[2] MAVOR M. Barnett shale gas-in-place volume including sorbed and free gas volume[C]. AAPG Southwest Section Meeting, 2003.

[3] 王鹏万, 陈子料, 贺训云, 等. 黔南坳陷下寒武统页岩气成藏条件与有利区带评价[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(3): 518-523.

[4] MANRIQUE J F, PORE B D, ENGLAND K. Production optimization and fractal reservoir management of coal bed methane reservoir[R]. SPE 67315, 2001.

[5] 邹才能, 董大忠, 王社教, 等. 中国页岩气形成机理、地质特征及资源潜力[J]. 石油勘探与开发, 2010, 37(6): 641-653.

[6] 董大忠, 程克明, 王世谦, 等. 页岩气资源评价方法及其在四川盆地的应用[J]. 天然气工业, 2009, 29(5): 33-40.

[7] 张志英, 杨盛波. 页岩气吸附解吸规律研究[J]. 实验力学, 2012, 27(4): 492-497

[8] 钟玲文, 张慧, 员争荣, 等. 煤的比表面积孔体积及其对煤吸附能力的影响[J]. 煤田地质与勘探, 2002, 30(3): 26-28.

[9] 许满贵, 马正恒, 陈甲, 等. 煤对甲烷吸附性能影响因素的实验研究[J]. 矿业工程研究, 2009, 24(2): 51-54.

[10] CASTELLO D L, ALCANIZ-MONGE J, CASA-LILLO M A,

et al. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials[J]. Fuel, 2002, 81: 1777-1803.

[11] ROSS D J K, BUSTIN R M. Sediment geochemistry of the Lower Jurassic Gordondale Member, northeastern British Columbia [J]. Bulletin of Canadian Petroleum Geology, 2006, 54(4): 337-365.

[12] HICKEY J J, HENK B. Lithofacies summary of the Mississippian Barnett Shale Mitchell T. P. Sims well, Wise County, Texas[J]. AAPG Bulletin, 2007, 91(4): 437-443.

[13] 张林晔, 李政, 朱日房. 页岩气的形成与开发[J]. 天然气工业, 2009, 29(1): 125.

[14] 周理, 吕昌忠, 王怡林, 等. 述评超临界温度气体在多孔固体上的物理吸附[J]. 化学进展, 1999, 11(3): 221-226.

[15] DO D D, DO H D. Adsorption of supercritical fluids in non-porous and porous carbons: analysis of adsorbed phase volume and density[J]. Carbon, 2003, 41: 1777-1791.

[16] GRIMM R P, ERIKSSON K A, RIPEPI N, et al. Seal evaluation and confinement screening criteria for beneficial carbon dioxide storage with enhanced coal bed methane recovery in the Pocahontas Basin, Virginia[J]. International Journal of Coal Geology, 2012: 90-91, 110-125.

[17] 王飞宇, 贺志勇, 孟晓辉, 等. 页岩气赋存形式和初始原地气量(OGIP)预测技术[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(3): 501-510.

[18] 吴庆红, 李晓波, 刘洪林, 等. 页岩气测井解释和岩心测试技术—以四川盆地页岩气勘探开发为例[J]. 石油学报, 2011, 32(3): 484-488.

[19] YANG R T. Gas separation by adsorption processes[M], Boston: Buittenworth heinemann, 1987.

[20] HUTSON N D, YANG R T. Theoretical Basis for the Dubinin-Radushkevitch(DR) adsorption isotherm equation[J], Adsorption, 1997, 3(3): 189-195.

[21] 周理, 李明, 周亚平. 临界甲烷在高表面活性炭上的吸附测量及其理论分析[J]. 中国科学, 2000, 30(1): 49-56.

[22] SAKUROVS R, DAY S, WEIR S, et al. Application of a modified Dubinin-Radushkevich equation to adsorption of gases by coals under supercritical conditions[J]. Energy&Fuels, 2007, 21: 992-997.

[23] 胡涛, 马正飞, 姚虎卿. 甲烷超临界高压吸附等温线研究[J]. 天然气化工, 2002, 27(2): 36-41.

[24] PENG Dingyu, ROBINSON D B. A new two-constant equation of state[J]. Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals, 1976, 15: 59-64.

[25] GENSTERBLUM Y, Van HEMERT, et al. European Inter-Laboratory comparison of high pressure CO₂ sorption isotherms.II: Natural Coals[J]. International Journal of Coal Geology, 2010, 84: 115-124.

[26] BEKYAROVA, KANEKO K. Adsorption of Supercritical N₂ and O₂ on Pore-Controlled Carbon Aerogels[J]. Journal of Colloid and interface Science, 2001, 238: 357-361.

[27] SATO Y, TAKIKAWA T, YAMANCE M, et al. Solubility of carbon dioxide in PPO and PPO/PS blends[J]. Fluid Phase Equilib, 2002, 194(197): 847-858.

(责任编辑 张爱香)