分子模拟研究褐煤中含水量对甲烷吸附影响

李邵仁¹, 李阳², 鲁效庆^{1*}

1. 中国石油大学(华东)理学院, 青岛 266580;

2. 中国石油石油化工研究院, 北京 102206

*联系人, Email: luxq@upc.edu.cn

收稿日期: 2018-03-07; 接受日期: 2018-04-10; 网络出版日期: 2018-04-24

国家自然科学基金(编号: 51402362)、中国石油科技创新基金(编号: 2016D-5007-0401)、山东省自然科学基金(编号: ZR2017MA024)和中央高校自主创新基金(编号: 18CX02042A, 18CX07002A, 18CX05011A, 14CX02214A)资助

摘要 煤层气(CBM)作为一种优质、高效、清洁的能源和化工原料在最近几十年得到广泛的关注. 在我国现阶段开采褐煤中的煤层气, 通常褐煤中伴随着较高的含水量, 因此, 研究褐煤中含水量对甲烷吸附的影响对于煤层气的开采有重要的现实意义. 本论文利用分子模拟中的蒙特卡罗和分子动力学方法, 探究含水量分别为0%, 1.6%和3.2%的褐煤模型, 在298, 313和373 K 3种温度下甲烷吸附情况, 同时测定甲烷的吸附热和N, O, S原子的径向分布函数. 研究结果表明: 甲烷的吸附量与吸附热都会随着含水量的增加而下降; 当含水量一定时, 甲烷吸附量会随着温度的升高而下降. 此外, 褐煤分子中的N和S原子较O原子与甲烷相互作用较强. 本论文的分子模拟研究结果可为煤层气的开发提供先期的理论预测与科学依据.

关键词 煤层气, 含水量, 吸附, 褐煤, 分子模拟

PACS: 05.70.Np, 33.15.Dj, 68.43.Mn

1 引言

随着化石能源的快速消耗以及燃烧排放烟雾引起的环境问题严重化, 开发储量大且清洁的非常规能源已成为现在发展趋势. 煤层气作为一种优质、洁净非常规天然气, 其主要成分为甲烷, 具有燃烧产生的热值很高且几乎不生成废气等优点, 已成为了能改善能源结构的清洁能源^[1]. 天然煤的化学异构结构和复杂的气体吸附行为, 还有在气体与煤层界面发生着很复杂的过程, 因此, 研究甲烷在煤层的竞争吸附机理, 有

助于完善安全、高效的开采技术.

煤是一种物理或者化学性的非均匀沉积岩. 煤层表面的甲烷竞争吸附行为吸引了广泛的关注^[2-4]. 相关研究发现煤层对甲烷吸附影响因素有煤阶、孔隙度、表面的官能团、压力、温度、水分等, 且水分是影响甲烷吸附关键因素之一^[3,5]. Gensterblum等人^[6]研究表明煤层中水分存在会影响对煤层气体吸附能力, 甚至比温度产生的影响还要明显, 且随着煤阶的升高影响减弱. 前期实验和理论研究煤层表面气体(如CH₄, CO₂, H₂O) 吸附机理, 选择的煤质为中高阶煤(如无烟

引用格式: 李邵仁, 李阳, 鲁效庆. 分子模拟研究褐煤中含水量对甲烷吸附影响. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 064601

Li S R, Li Y, Lu X Q. The influence of moisture content on methane adsorption in lignite: A molecular simulation study (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 064601, doi: [10.1360/SSPMA2018-00058](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00058)

煤、贫煤等)^[4,6]. 美国粉河盆地煤层气成功商业开采, 低阶煤褐煤盆地煤层气资源开采吸引更多关注, 目前研究主要集中在不同压力或者温度下 CO_2 和 CH_4 在其表面的吸附、脱附以及竞争吸附机理^[7,8]. 褐煤煤层中存在液态水, 会影响产气率、二氧化碳的相互作用和煤的溶胀^[9]. 对于褐煤含水率对甲烷吸附影响机理研究涉及很少, 因此详细研究含水率对褐煤吸附甲烷的影响机理有助于从微观角度深刻理解甲烷在褐煤表面吸附机理, 改良开采技术提供理论基础.

本文中我们选取含水率为0%, 1.6%, 3.2%的褐煤表面, 考虑在不同压强(0–10 MPa)下甲烷在其表面吸附量的变化和甲烷在褐煤表面吸附热的变化, 并且还考虑在同一含水率下, 不同温度(取地表常温约298 K、地壳褐煤内部温度约值313 K、水的沸点温度约373 K) 甲烷在其表面吸附量的变化, 最后选取模型中杂原子N, O, S分别对其进行对于褐煤中吸附甲烷气体的径向分布函数的计算, 分析影响甲烷吸附作用的机理.

2 模型和模拟方法

理论煤炭模型一般都是由很多数目的原子构成的煤炭分子的模型组成, 这些理想化煤炭模型应用于解决实际问题^[10,11]. 在本次研究中, 首先选取典型的褐煤分子基片($\text{C}_{39}\text{H}_{37}\text{O}_{10}\text{NS}$), 褐煤基片模型是由共88个原子构成的芳香骨架无定形分子结构组成, 其中包括碳、氢、氧、氮、硫元素, 该分子模型在研究褐煤表面气体竞争吸附等方面已经成功应用^[7,12,13]. 然后经第一性原理方法进行结构优化, 如图1(a)所示. 权衡效率与精确度, 采用Gaussian09软件包中的B3LYP泛函结合6-31g+(d,p)基组对以上结构进行优化计算. 其次将20个褐煤基片分子结构放到周期性的盒子里(如图1(b)所示), 模型平均密度为 1.298 g/cm^3 , 该值在实验值 $1.18\text{--}1.43 \text{ g/cm}^3$ 范围之内^[12].

CH_4 分子采用五位模型, 水分子采用三位模型, LJ势能参数采用Potoff和Siepmann的TraPPE模型^[14]. 所有的骨架分子结构LJ势能参数均采用UFF力场描述, 该力场已经证实适用于煤炭模型. 本文中只采用雷纳德琼斯势描述范德瓦尔斯力和静电贡献. 蒙特卡罗模拟用来计算单组分的 CH_4 气体的吸附情况. 采用三个方向的周期边界条件, 截断半径设为 $12.0 \text{ \AA}$. 为了达到

图1 褐煤模型. (a) 分子结构; (b) 晶胞结构

Figure 1 Lignite model. (a) Molecule structure; (b) unit cell structure.

动力学平衡, 每个吸附点的迭代步数为 1×10^7 步, 前 1×10^6 用来达到动力学平衡, 后 1×10^6 用来求动力学平衡特性. 在压强0–10 MPa范围内选取26个压力点, 把压强转化为逸度作为蒙特卡罗模拟输入文件, 所有蒙特卡罗模拟计算由所有分子模型通过面向对象的多功能模拟代码(MuSiC)实现.

3 结果与讨论

3.1 褐煤含水量对于表面甲烷吸附量的影响

同一温度下不同含水量对于甲烷吸附量的影响如图2所示, 当温度 $T=298 \text{ K}$ 时, 3条甲烷吸附曲线在整个0–10 MPa的压强范围, 曲线先急速的升高, 然后趋向平缓, 表明在该温度下, 不同含水量条件下, 甲烷吸附量随着压强的增加而先快速增大, 最终趋向饱和. 在0–8 MPa的压强范围, 3条甲烷吸附曲线基本保持重合, 说明在当前温度下, 压强小时含水量对于甲烷的吸附基本无影响; 在8–10 MPa的压强范围3条曲线才逐步分开, 含水量0%褐煤模型呈现出最大的甲烷吸附能力, 含水量为3.2%褐煤模型甲烷吸附较弱, 说明随着含水量的降低, 煤岩模型中甲烷的吸附能力逐渐增加.

图2(b)和(c)中温度 T 分别为313和373 K, 图中甲烷吸附曲线在0–10 MPa的压强范围内变化趋势与 T 为298 K时类似, 曲线先急速的升高, 然后趋向平缓, 这与Bae和Bhatia^[15]报道的甲烷在煤中吸附曲线变化趋势一致. 在313和373 K温度下, 随着压强的增大, 3条曲线分开, 甲烷在含水量3.2%的褐煤中吸附能力最弱, 在含水量0%的褐煤中吸附能力最强, 表明在同一温度下, 甲烷的吸附量随着褐煤中含水量的增加呈现一个下降的趋势.

综上所述, 褐煤对于甲烷的吸附会随着含水量的下降呈现出上升的趋势. 分析其原因在褐煤中甲烷分子和水分子与煤之间都是物理吸附, 由于水分子极性较强, 水分子与煤之间吸附更稳定, CH_4 分子只存在较弱的电八极矩, 与骨架材料间的相互作用弱于水分子, 煤中的含水量没有达到饱和前, 煤中的吸附位优先被水分子占据, 在吸附表面积一定的情况下, 水分子优先抢占表面有效吸附位, 水分子占据的有效吸附位越多, 吸附甲烷分子的吸附位就越少, 这与水分子和甲烷之间在煤中竞争吸附研究机理报道一致^[16–18].

3.2 相同含水量下温度对于甲烷吸附量的影响

采用同样的计算方法, 在同样的含水量下, 不同温度下的褐煤模型进行了对于甲烷吸附量的测量, 测定结果如图3中所显示. 图3(a)–(c)分别是在褐煤含水量在0%, 1.6%和3.2%的3种含水量下测定的甲烷吸附量随压强变化的曲线. 在3幅图中曲线都是先急速的升高, 然后趋向平缓, 说明甲烷的吸附量都是随着压强的增加而上升, 且吸附量上升的速率随着压强的增加是先增加后减小, 最终吸附量会趋向于一个平衡的值. 同一含水量下, 骨架材料吸附能力随着温度的增加而降低. 在所探究的压强范围内, 298和313 K温度下吸附能力的差距小于313和373 K温度下吸附能力的差距, 说明同一压强下, 甲烷吸附量会随着温度的提高而减少, 甲烷吸附减少量与温度提高量成正相关. 温度的升高, 会造成甲烷气体分子的热震动, 这样就会使甲烷气体更容易扩散开来, 而吸附在褐煤的基体上就会更难.

3.3 褐煤含水量对于甲烷吸附热影响

吸附热是一个重要参数来表明气体分子与骨架材料的亲和程度. 本文中吸附热 Q_{st} 通过Clausius-Clapeyr-

图2 (网络版彩图)一定温度下甲烷吸附量随压强的变化. (a) 298 K; (b) 313 K; (c) 373 K

Figure 2 (Color online) The change of methane adsorption with pressure at certain temperature. (a) 298 K; (b) 313 K; (c) 373 K.

on方程计算, 计算公式为

$$(\ln P)_N = -\left(\frac{Q_{st}}{R}\right) \times \left(\frac{1}{T}\right) + C,$$

其中, R 为理想气体常数, P 代表压强, T 代表温度, C 代表常数^[19]. 本文探究了褐煤含水量在0%, 1.6%和3.2%的3种情况下, 温度为298 K时, 不同含水量的褐煤结构中甲烷吸附热, 计算结果如图4所示. 在图中我们可以

图 3 (网络版彩图)一定含水量下甲烷吸附量随压强变化. (a) 0%; (b) 1.6%; (c) 3.2%

Figure 3 (Color online) The change of methane adsorption with pressure under certain moisture content. (a) 0%; (b) 1.6%; (c) 3.2%.

看出, 在0–10 MPa探究范围内甲烷吸附热在17–21 kJ/mol左右, 属于典型的物理吸附, 随着压强的变化不同含水量的褐煤结构中甲烷吸附热都出现了先增大后减小, 这是因为低压时随着压强增大, 甲烷分子快速占据褐煤表面吸附位, 随着压强不断增加甲烷分子在褐煤表面吸附出现过剩吸附, 过剩吸附随着压强继

图 4 (网络版彩图)甲烷吸附热随压强变化

Figure 4 (Color online) The change of methane adsorption heat with pressure.

续增加会减小, 因此吸附热在这个过程中出现一个极值^[20]. 同一压强下, 甲烷在含水量高的褐煤中吸附热小于在含水量低的褐煤中吸附热, 说明随着含水量的上升, 吸附热呈现出一个下降的趋势, 与前面骨架吸附能力的计算结果相一致, 进一步说明, 随着含水量的增加, 骨架材料CH₄的吸附能力变弱. 从另一个角度说明了相同温度下, 不同含水量的褐煤中甲烷的吸附量随着含水量的上升呈现出下降的原因, 水分子的吸附影响了甲烷分子吸附稳定性, 甲烷分子吸附的能力变弱.

3.4 径向分布函数(RDF)

为了进一步明确骨架材料中不同的杂原子对CH₄气体吸附的影响. 在298 K温度下甲烷与褐煤模型中含N, O和S官能团的径向分布函数, 如图5所示. 图中, 所有径向分布函数均存在多个吸附峰, 这是由于骨架-气体与气体-气体间均存在相互作用, 分别形成吸附相与均衡相. 在不同的含水量(0 wt%, 1.6 wt%, 3.2 wt%)的情况下, 甲烷与N原子的第一吸附峰高度分别为1.56, 1.47和1.97, 甲烷与O原子的第一吸附峰高度分别为1.11, 1.17和1.20, 甲烷与S原子的第一吸附峰高度分别为1.84, 1.59和1.50. 数据表明甲烷与S原子之间相互作用, 随着含水量的增加出现减小趋势. 甲烷与O原子的第一吸附峰高度在不同含水量情况下都明显小于甲烷与N原子和S原子第一吸附峰高度, 而且值变化很小, 说明甲烷与3种原子之间相互作用, 与O原子之间相互作用最小, 且几乎不受褐煤含水量的影响.

图 5 (网络版彩图)甲烷与褐煤中含N, O和S官能团的径向分布函数

Figure 5 (Color online) Radial distribution function for the methane molecules adjacent to functional groups of N, O, S in lignite.

4 结论

利用蒙特卡罗和分子动力学的方法, 模拟了褐煤中不同含水量对甲烷吸附的影响, 并分析了温度对骨架结构中甲烷吸附的影响, 通过甲烷在褐煤中吸附热以及S, N和O原子的径向分布函数了解甲烷在褐煤中吸附特性. 主要分析结果如下: (1) 同一温度下, 由于水分子优先占据褐煤中的吸附位, 甲烷在褐煤中吸附量会随着含水量的增加而下降; (2) 在相同含水量的情况下, 骨架材料中甲烷的吸附量会随着温度

的上升而降低, 这是由于温度升高, 分子的热运动加剧, 造成部分甲烷脱附; (3) 吸附热结果分析表明甲烷的吸附热会随着水分的增加而下降, 从另一个角度说明了随着水分子的增加而褐煤对甲烷的吸附作用减弱, 甲烷吸附量减少. 对褐煤中N, O, S 3种原子的径向分布函数分析可知, 较O原子, 甲烷气体更倾向于吸附在硫原子和氮原子周围. 本文通过对褐煤中不同含水量情况下, 甲烷吸附量的变化趋势以及影响机理研究, 为褐煤中的煤层气的开发提供一定的理论依据.

参考文献

- 1 Liu X Q, Tian Z Y, Chu W, et al. CH₄, CO₂ and H₂O adsorption on nonmetallic atom-decorated graphene surfaces (in Chinese). *Acta Phys-Chim Sin*, 2014, 2: 251–256 [刘晓强, 田之悦, 储伟, 等. CH₄, CO₂和H₂O在非金属原子修饰石墨烯表面的吸附. *物理化学学报*, 2014, 2: 251–256]
- 2 Li D, Liu Q, Weniger P, et al. High-pressure sorption isotherms and sorption kinetics of CH₄ and CO₂ on coals. *Fuel*, 2010, 89: 569–580
- 3 Busch A, Gensterblum Y. CBM and CO₂-ECBM related sorption processes in coal: A review. *Int J Coal Geol*, 2011, 87: 49–71
- 4 Gensterblum Y, Busch A, Krooss B M. Molecular concept and experimental evidence of competitive adsorption of H₂O, CO₂ and CH₄ on organic material. *Fuel*, 2014, 115: 581–588

- 5 Mosher K, He J, Liu Y, et al. Molecular simulation of methane adsorption in micro- and mesoporous carbons with applications to coal and shale systems. [Int J Coal Geol](#), 2013, 109-110: 36–44
- 6 Gensterblum Y, Merkel A, Busch A, et al. High-pressure CH₄ and CO₂ sorption isotherms as a function of coal maturity and the influence of moisture. [Int J Coal Geol](#), 2013, 118: 45–57
- 7 Dang Y, Zhao L, Lu X, et al. Molecular simulation of CO₂/CH₄ adsorption in brown coal: Effect of oxygen-, nitrogen-, and sulfur-containing functional groups. [Appl Surf Sci](#), 2017, 423: 33–42
- 8 Ranathunga A S, Perera M S A, Ranjith P G, et al. An experimental investigation of applicability of CO₂ enhanced coal bed methane recovery to low rank coal. [Fuel](#), 2017, 189: 391–399
- 9 Pan Z, Connell L D, Camilleri M, et al. Effects of matrix moisture on gas diffusion and flow in coal. [Fuel](#), 2010, 89: 3207–3217
- 10 Oostenbrink C, Villa A, Mark A E, et al. A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: The GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6. [J Comput Chem](#), 2004, 25: 1656–1676
- 11 Mathews J P, van Duin A C T, Chaffee A L. The utility of coal molecular models. [Fuel Processing Tech](#), 2011, 92: 718–728
- 12 Rieder M, Crelling J C, Šustai O, et al. Arsenic in iron disulfides in a brown coal from the North Bohemian Basin, Czech Republic. [Int J CoalGeol](#), 2007, 71: 115–121
- 13 Mathews J P, Chaffee A L. The molecular representations of coal—A review. [Fuel](#), 2012, 96: 1–14
- 14 Potoff J J, Siepmann J I. Vapor-liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen. [AIChE J](#), 2001, 47: 1676–1682
- 15 Bae J S, Bhatia S K. High-pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal. [Energy Fuels](#), 2006, 20: 2599–2607
- 16 Zhou Y, Sun W, Chu W, et al. Theoretical insight into the enhanced CH₄ desorption via H₂O adsorption on different rank coal surfaces. [J Energy Chem](#), 2016, 25: 677–682
- 17 Yu S, Bo J, Wu L. Molecular simulation of CH₄/CO₂/H₂O competitive adsorption on low rank coal vitrinite. [Phys Chem Chem Phys](#), 2017, 19: 17773–17788
- 18 Lin K, Yuan Q, Zhao Y P, et al. Which is the most efficient candidate for the recovery of confined methane: Water, carbon dioxide or nitrogen? [Extreme Mech Lett](#), 2016, 9: 127–138
- 19 Cimino R T, Kowalczyk P, Ravikovitch P I, et al. Determination of isosteric heat of adsorption by quenched solid density functional theory. [Langmuir](#), 2017, 33: 1769–1779
- 20 Zhu X, Zhao Y P. Atomic mechanisms and equation of state of methane adsorption in carbon nanopores. [J Phys Chem C](#), 2014, 118: 17737–17744

The influence of moisture content on methane adsorption in lignite: A molecular simulation study

LI ShaoRen¹, LI Yang² & LU XiaoQing^{1*}

¹ College of Science, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

² Petrochemical Research Institute, PetroChina, Beijing 102206, China

As a high-efficiency clean energy and chemical raw material, coal-bed methane (CBM) has received wide attention in recent decades. At the present stage, new strategy to achieve a breakthrough in the CBM exploration and development is regarded as the primary goal for China's lignite region. Usually, lignite contains a high moisture content in our country. Therefore, it is of great practical significance to understand the effect of moisture content on methane adsorption in lignite. Herein, molecular simulations of Monte Carlo and molecular dynamics methods are employed to elucidate this effect on methane adsorption with three moisture contents of 0%, 1.6% and 3.2%, and three temperatures of 298 K, 313 K and 373 K and the pressure range of 0–10 MPa are considered in the work. The lignite substrate model is composed of an aromatic skeleton amorphous structure with 88 atoms, including carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen and sulfur. The adsorption amount, adsorption heat, and atomic radial distribution function along N, O, and S atoms are investigated in turns. The results show that the adsorption amount of methane decreases with the increase of moisture content in lignite, because the water molecules would be superior to methane to occupy the adsorption sites in lignite at the initial stage. The adsorption amount of methane decreases with the increase of temperature due to the molecules thermodynamic property. The adsorption heat of methane decreases with the increase of moisture content in lignite. In addition, the N and S atoms exhibit the stronger interactions with methane than the O atom in lignite. This molecular simulation results are not only helpful to understand the adsorption mechanism of methane in lignite, but also provide theoretical prediction and scientific evidence for the exploration of CBM.

coal-bed methane, moisture content, adsorption, lignite, molecular simulation

PACS: 05.70.Np, 33.15.Dj, 68.43.Mn

doi: [10.1360/SSPMA2018-00058](https://doi.org/10.1360/SSPMA2018-00058)