



移动扫码阅读

相建华,雷 蕾.煤表面官能团对  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$  吸附性能的影响规律研究[J].煤炭科学技术,2021,49(6):145-151.doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.06.017

XIANG Jianhua,LEI Lei.Study on influence of coal surface functional groups on methane and carbon dioxide adsorption properties[J].Coal Science and Technology,2021,49(6):145-151.doi:10.13199/j.cnki.cst.2021.06.017

# 煤表面官能团对 $\text{CH}_4$ 及 $\text{CO}_2$ 吸附性能的影响规律研究

相建华<sup>1,2</sup>,雷 蕾<sup>1,2</sup>

(1.太原理工大学 矿业工程学院,山西 太原 030024;2.太原理工大学 煤与煤系气地质山西省重点实验室,山西 太原 030024)

**摘 要:**煤表面官能团对  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CO}_2$  吸附性能的影响已得到印证,但不同官能团类型对 2 种气体吸附行为的具体促进与阻碍作用以及影响因素尚未有定论。利用密度泛函理论,通过计算不同官能团化结构对  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CO}_2$  的吸附能数据,揭示了表面官能团对  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CO}_2$  吸附性能的作用规律。结果表明:无论是在经官能团修饰的结构中还是无官能团化碳-Layer 结构中,  $\text{CO}_2$  的吸附能均大于  $\text{CH}_4$ ,表明  $\text{CO}_2$  与煤大分子结构间的作用均大于  $\text{CH}_4$ 。  $\text{CH}_4$  在  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  竞争吸附的吸附能模拟中,吸附平衡距离大于单一  $\text{CH}_4$  分子吸附模拟平衡距离;  $\text{CO}_2$  在  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  竞争吸附的吸附能模拟中,吸附平衡距离小于单一  $\text{CO}_2$  分子吸附平衡距离,  $\text{CO}_2$  表现出竞争吸附优势。  $\text{CH}_4$  在不同含氧官能团化结构中吸附能大小的顺序为羰基-Layer 结构 (-23.64 kJ/mol) > 羟基-Layer 结构 (-19.44 kJ/mol) > 羧基-Layer 结构 (-18.28 kJ/mol),上述吸附能均都小于  $\text{CH}_4$  在无官能团化 C-Layer 结构中的吸附能 (-25.37 kJ/mol);含氧官能团的存在削弱了煤体的  $\text{CH}_4$  吸附性能,且影响强弱与官能团的碱性与疏水性有关。  $\text{CO}_2$  在不同含氧官能团化结构中吸附能大小的顺序为羧基-Layer 结构 (-36.33 kJ/mol) > 羟基-Layer 结构 (-34.06 kJ/mol) > 羰基-Layer 结构 (-33.43 kJ/mol),上述吸附能均大于  $\text{CO}_2$  在无官能团化碳-Layer 结构中的吸附能 (-32.54 kJ/mol);含氧官能团的存在提高了煤体的  $\text{CO}_2$  吸附性能,且影响强弱与官能团的极性有关。吡啶氮官能团化结构中  $\text{CH}_4$  的吸附能为 -31.00 kJ/mol,大于无官能团化碳-Layer 结构中  $\text{CH}_4$  的吸附能;吡咯氮官能团化结构中  $\text{CH}_4$  的吸附能为 -6.40 kJ/mol,小于无官能团化碳-Layer 结构中  $\text{CH}_4$  的吸附能。  $\text{CO}_2$  在吡啶氮官能团化结构与吡咯氮官能团化结构中的吸附能分别为 -50.56 kJ/mol 与 -14.71 kJ/mol。含氮官能团对煤体结构吸附  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的阻碍与促进作用具有相同的规律,即吡啶促进吸附而吡咯阻碍吸附。

**关键词:**吸附机理;煤表面官能团;密度泛函理论;吸附能;甲烷;二氧化碳

中图分类号:TD712

文献标志码:A

文章编号:0253-2336(2021)06-0145-07

## Study on influence of coal surface functional groups on methane and carbon dioxide adsorption properties

XIANG Jianhua<sup>1,2</sup>, LEI Lei<sup>1,2</sup>

(1. College of Mining Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China; 2. Key Laboratory of Coal and Coal-measure Gas Geology in Shanxi Province, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

**Abstract:** The influence of coal surface functional groups on the adsorption properties of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  has been confirmed, but the specific promotion and hindrance of different functional groups on the adsorption behavior of the two gases as well as the influencing factors have not been determined. By using density functional theory, the adsorption energy data of different functionalized structures on  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  were calculated, and the action rules of surface functional groups on the adsorption performance of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  were revealed. The results show that whether the structure modified by functional groups or non-functionalized C-layer structure, the adsorption energy of  $\text{CO}_2$  is

收稿日期:2020-10-28;责任编辑:李金松

基金项目:国家自然科学基金资助项目(41572144, U1910204, 41973077);山西省应用基础研究基金资助项目(201601D021137)

作者简介:相建华(1977—),女,山西晋中人,副教授,博士。E-mail: xiangjianhua@tyut.edu.cn

higher than that of  $\text{CH}_4$ , which indicates that the interaction between  $\text{CO}_2$  and coal macromolecular structure is greater than that of  $\text{CH}_4$ . In the adsorption energy simulation of  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  competitive adsorption, the adsorption equilibrium distance of  $\text{CH}_4$  is larger than that in single  $\text{CH}_4$  molecule adsorption simulation. The adsorption equilibrium distance of  $\text{CO}_2$  is smaller than that of single  $\text{CH}_4$  molecule in the simulation of  $\text{CH}_4/\text{CO}_2$  competitive adsorption energy, and  $\text{CO}_2$  shows competitive adsorption advantage. The order of adsorption energy of  $\text{CH}_4$  in different oxygen-containing functionalized structures is  $\text{C}=\text{O}$ -Layer structure ( $-23.64 \text{ kJ/mol}$ )  $>$   $\text{OH}$ -Layer structure ( $-19.44 \text{ kJ/mol}$ )  $>$   $\text{COOH}$ -Layer structure ( $-18.28 \text{ kJ/mol}$ ), the above values are all lower than that of  $\text{CH}_4$  in non-functionalized C-layer structure ( $-25.37 \text{ kJ/mol}$ ). The presence of oxygen-containing functional groups weakens the  $\text{CH}_4$  adsorption performance of coal, and the strength of the effect is related to the basicity and hydrophobicity of the functional groups. The order of adsorption energy of  $\text{CO}_2$  in different oxygen-containing functionalized structures is  $\text{COOH}$ -Layer structure ( $-36.33 \text{ kJ/mol}$ )  $>$   $\text{OH}$ -Layer structure ( $-34.06 \text{ kJ/mol}$ )  $>$   $\text{C}=\text{O}$ -Layer structure ( $-33.43 \text{ kJ/mol}$ ), the above values are higher than that of  $\text{CO}_2$  in non-functional C-layer structure ( $-32.54 \text{ kJ/mol}$ ); the existence of oxygen-containing functional groups improve the  $\text{CO}_2$  adsorption performance of coal, and the strength of the influence is related to the polarity of the functional groups. The adsorption energy of  $\text{CH}_4$  in the functionalized pyridine nitrogen structure is  $-31.00 \text{ kJ/mol}$ , which is higher than that in the non-functionalized C-layer structure. The adsorption energy of  $\text{CH}_4$  in the functionalized pyrrole nitrogen structure is  $-6.40 \text{ kJ/mol}$ , which is less than that in the non-functionalized C-layer structure. The adsorption energies of  $\text{CO}_2$  in pyridine nitrogen functionalized structure and pyrrole nitrogen functionalized structure are  $-50.56 \text{ kJ/mol}$  and  $-14.71 \text{ kJ/mol}$ , respectively. The hindrance and promotion of nitrogen-containing functional groups on the adsorption of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  in coal structure have the same law, that is, pyridine promotes adsorption and pyrrole hinders adsorption.

**Key words:** adsorption mechanism; surface functional groups of coal; density functional theory; adsorption energy; methane; carbon dioxide

## 0 引言

煤层气作为高效清洁能源,近年来受到了广泛的关注<sup>[1]</sup>。据报道,中国煤层气储量居世界第3位,仅次于俄罗斯和加拿大,是能源革命中重要的替代资源<sup>[2-3]</sup>。然而在开采过程中,存在着单井产量低、温室气体排放等难题未解决<sup>[4-5]</sup>。因此,在资源匮乏的大环境下,如何将煤储层中的  $\text{CH}_4$  高效提取并封存  $\text{CO}_2$  就显得十分重要,目前很多技术已经运用其中,最值得关注的是将  $\text{CO}_2$  注入煤层以提高  $\text{CH}_4$  抽采率的  $\text{CO}_2$  驱替煤层气 ( $\text{CO}_2$ -ECBM) 技术<sup>[6-8]</sup>,煤大分子结构对  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CO}_2$  吸附性能的差异是该技术的理论基础。

煤对  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的吸附行为非常复杂,目前关于煤吸附行为的研究主要集中于物理试验和分子模拟2个方面<sup>[9]</sup>。在物理试验方面,一般集中在煤中竞争吸附行为的研究以及煤阶与外界温度压力对  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CO}_2$  两种气体吸附性能的影响。在相同的温度压力条件下,BAE等<sup>[10]</sup>对2种澳大利亚煤进行了  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  吸附试验,证实了向煤层中注入  $\text{CO}_2$  置换  $\text{CH}_4$  的可行性。MERKEL等<sup>[11]</sup>对3种不同煤阶的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的竞争吸附进行了研究,发现随着煤阶升高和含水量的增加,  $\text{CO}_2$  对  $\text{CH}_4$  的竞争吸附选择性趋于降低。然而凭借试验手段很难从机理方面研究  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CO}_2$  在煤结构表面的吸附行为。在分子模拟方面,学者们通过构建煤大分子结构模型,

模拟较为真实的煤储层环境,致力于从微观角度探索煤体结构对  $\text{CH}_4$  以及  $\text{CO}_2$  吸附性能的差异及其吸附机制,并取得共识,即煤的孔隙结构以及表面官能团是煤大分子结构中决定吸附性能最主要的因素<sup>[12-14]</sup>。

煤基质表面存在大量官能团,多种物理测试方法,如X射线光电子能谱、红外光谱等被运用于煤结构表面官能团表征<sup>[15-16]</sup>。这些官能团的种类以及数量对煤表面的化学性质有重要影响,如酸碱性、亲水性、疏水性以及表面效应<sup>[17]</sup>。目前,一些学者针对煤中不同类型官能团与  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  吸附耦合作用仍存在分歧。降文萍等<sup>[18]</sup>以苯环模拟煤中芳香碳结构单元,在添加了不同含氧官能团后,基于密度泛函理论计算了其对于  $\text{CH}_4$  分子的吸附,得出含氧官能团对  $\text{CH}_4$  吸附起阻碍作用。SONG等<sup>[19]</sup>通过计算不同含氧官能团与  $\text{CH}_4$  分子间的径向分布函数得出,含氧官能团的存在对  $\text{CH}_4$  吸附有促进作用。此外,关于含氮官能团与  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2$  吸附耦合作用的研究较少。针对上述问题,建立了芳香碳原子成孔层片结构、并以此为基础在保持碳原子骨架不变的基础上改变其表面含氧官能团以及含氮官能团的类型,形成了3种含氧官能团化结构(羟基-Layer、羰基-Layer、羧基-Layer)以及2种含氮官能团化结构(吡啶-Layer、吡咯-Layer),基于密度泛函理论对  $\text{CH}_4$  及  $\text{CO}_2$  与煤大分子结构表面不同含氧以及含氮官能团的相互作用机理进行研究。

## 1 密度泛函模拟试验

### 1.1 不同官能团化层片结构模型

根据前人对煤高分辨率透射电镜 (HRTEM) 图像的研究,煤中长度在 0.5~1.1 nm 的芳香条纹占比最多<sup>[20-21]</sup>,所对应的芳香层片的芳环数大致为 3~19 个,因此基于文献[22]所假定的芳香层片的六边形生长方式,在 Material Studio 软件中构建 1 个成孔层片作为原始结构,该原始结构只包含碳原子与氢原子,定义为无官能团化的碳-Layer 结构。该成孔层片结构在构建完成后,在 Material Studio 软件中的

Forcite 模块进行简单的几何优化,任务项选择 Geometry Optimization,精度选择 Medium,力场选择 Dreiding,电荷选用电荷平衡法 (QEq),静电作用采用 Ewald 加法。之后 3 种含氧官能团以及 2 种含氮官能团用于改变和修饰经几何优化后的碳-Layer 模型,形成了羟基-Layer、羰基-Layer、羧基-Layer、吡啶-Layer、吡咯-Layer 等 5 种官能团化结构。修改后的模型结构与碳-Layer 结构有相同的芳香结构骨架,可以消除芳香结构的多样性对后续吸附模拟的影响。6 种层片结构的模型如图 1 所示。

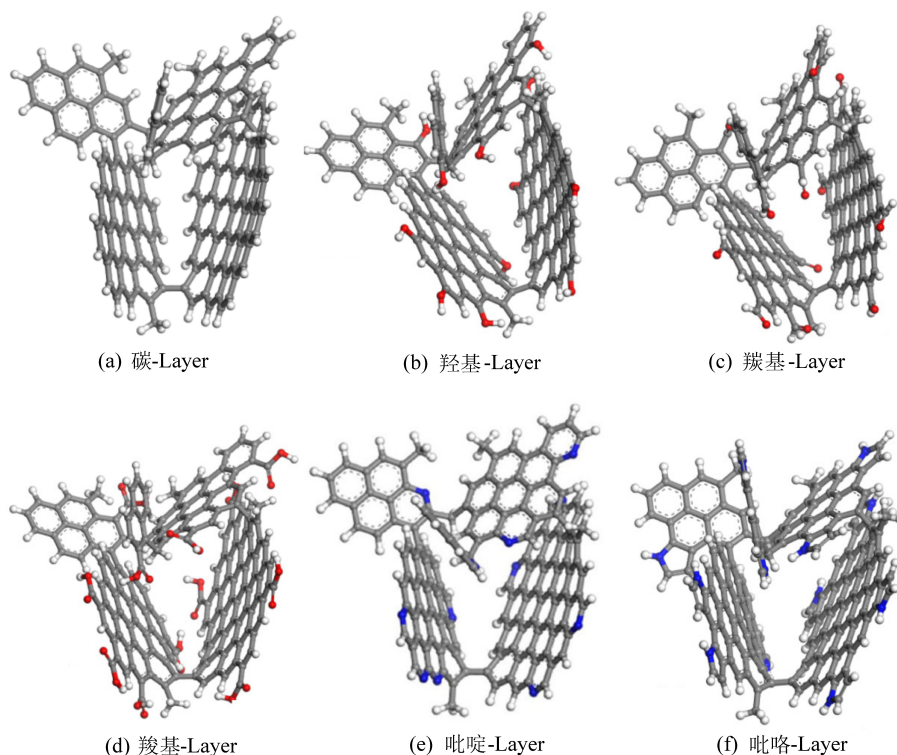


图 1 层片结构模型

Fig.1 Lamellar structural model

### 1.2 密度泛函模拟参数设置

密度泛函理论 (DFT) 是研究电子体系和电子结构的量子力学方法,可用来模拟计算吸附能<sup>[23-24]</sup>。模拟软件为 Material Studio,模块选择 Dmol<sup>3</sup>,任务项 Geometry Optimization,精度 fine。在电子结构计算中,电子交换相互作用采用 LDA 的 PWC 泛函形式或 GGA 的 PWE/PW91 形式,同时为了减少 GGA 泛函不能准确描述非共价力 (氢键和范德华力) 的缺点,PWE 泛函的 Grimme 方法和 PW91 泛函的 OBS 方法分别用于 DFT 的色散校正。分别采用 All Electron 和 DNP 基组用来描述核电子和价电子,Basis file 为 3.5,轨道截止精度设置为 fine,积分精度和 SCF 公差设置为  $1 \times 10^{-6}$ ,最大 SCF 周期为 500。吸附能定义为<sup>[15, 25]</sup>

$$\Delta E = E_{m+a} - E_m - E_a \quad (1)$$

式中: $E_{m+a}$ 为模型与吸附质体系的总势能; $E_m$ 为 6 种不同官能团层片模型的势能; $E_a$ 为 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>吸附质分子的势能,该计算结果为负值,代表放热。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CH<sub>4</sub> 及 CO<sub>2</sub> 吸附方向

分别用 3 种和 4 种吸附方向描述 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 在模型中的吸附,如图 2 所示。CH<sub>4</sub> 分子中 1 个 C 原子垂直于 3 个 H 原子所在表面即 Up 吸附方向,2 个 H 原子所在的平面接近结构模型表面即 2H 吸附方向,1 个 H 原子所在的平面指向结构模型表面且垂直于其他 3 个 H 原子所在的平面即 Down 吸附方



向<sup>[12,18]</sup>;CO<sub>2</sub>分子中3个原子与模型表面相平行即P吸附方向,整个分子垂直于结构模型表面即V吸附方向,整个分子斜交于结构模型表面即30°和60°

吸附方向<sup>[18]</sup>。

将CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>分子与结构模型之间的距离定义为 $d$ ,CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>的吸附方向如图2所示。

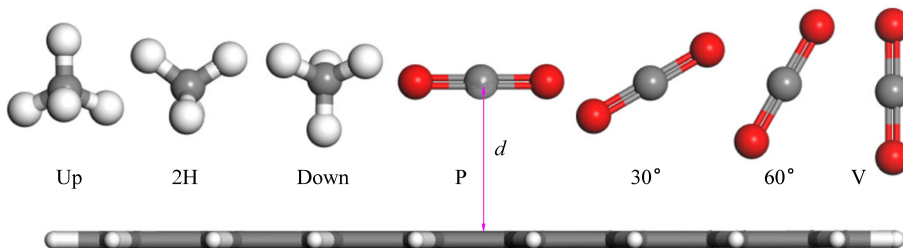


图2 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>的吸附方向

Fig.2 Adsorption direction of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>

## 2.2 CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>在结构中的吸附能

通过优化吸附在不同官能团化层片结构模型上的单个CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子构型,可以得到吸附能数据以及吸附参数(特定吸附方向以及吸附平衡距离)。吸附在原始结构中以及特定含氮/含氧官能团位点上的CH<sub>4</sub>及CO<sub>2</sub>的最优几何构型如图3、图4所示,相应的吸附参数见表1。由图3、图4、表1可知,无论何种官能团化结构,CO<sub>2</sub>的吸附能都大于CH<sub>4</sub>,表明CO<sub>2</sub>与煤大分子结构之间的作用力都强于CH<sub>4</sub>。

对CH<sub>4</sub>来说,在含氧官能团化结构中吸附能最大的是羰基-Layer结构(-23.64 kJ/mol),其次是羟基-Layer结构(-19.44 kJ/mol)和羧基-Layer结构(-18.28 kJ/mol),但都低于无官能团化的碳-

Layer结构(-25.37 kJ/mol),表明含氧官能团的存在会削弱煤体结构的CH<sub>4</sub>吸附性能,同时不同含氧官能团的削弱程度不同,4种结构对CH<sub>4</sub>的吸附强弱顺序为:碳-Layer>羰基-Layer>羟基-Layer>羧基-Layer,该顺序为官能团疏水性顺序,该顺序表明,含氧官能团中疏水性基团对CH<sub>4</sub>的吸附能力高于亲水性基团,亲水性强基团的存在更不利于CH<sub>4</sub>的吸附。这与文献[19,26]的研究一致。在含氮官能团化结构中得到了不同的结果,CH<sub>4</sub>以0.36 nm的平衡距离吸附在吡啶-N上,吸附能为-31.00 kJ/mol,同时以0.40 nm和0.47 nm的平衡距离吸附在吡咯-N上,吸附能为-6.40 kJ/mol,3种结构对CH<sub>4</sub>的吸附强弱顺序为:吡啶-Layer>碳-Layer>吡咯-Layer,吡啶对CH<sub>4</sub>吸附起促进作用。

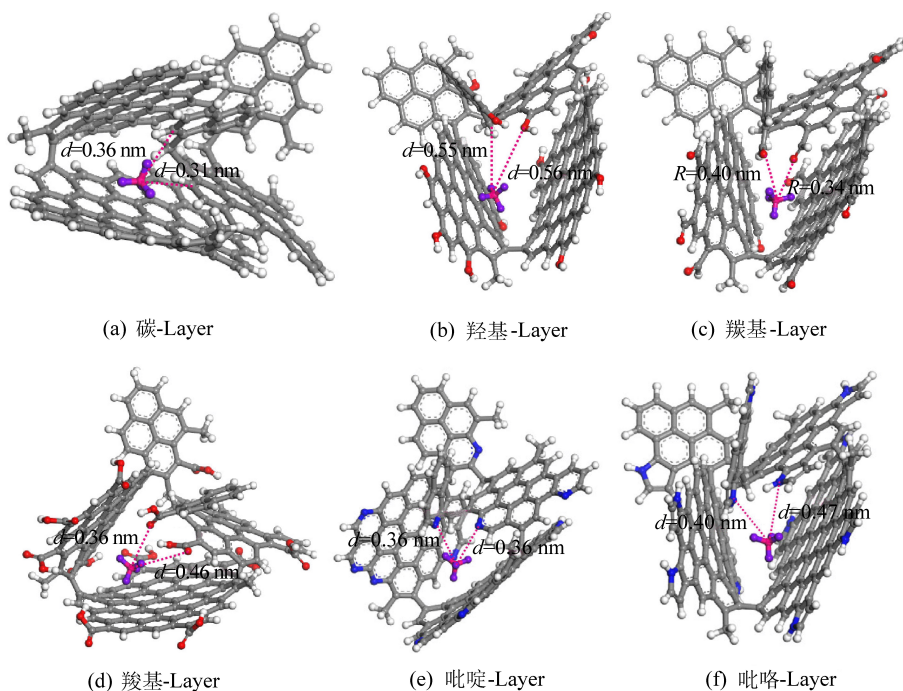


图3 不同官能团位点上吸附CH<sub>4</sub>的最优几何构型

Fig.3 Energy optimal configurations for adsorption of CH<sub>4</sub> at different functional group sites

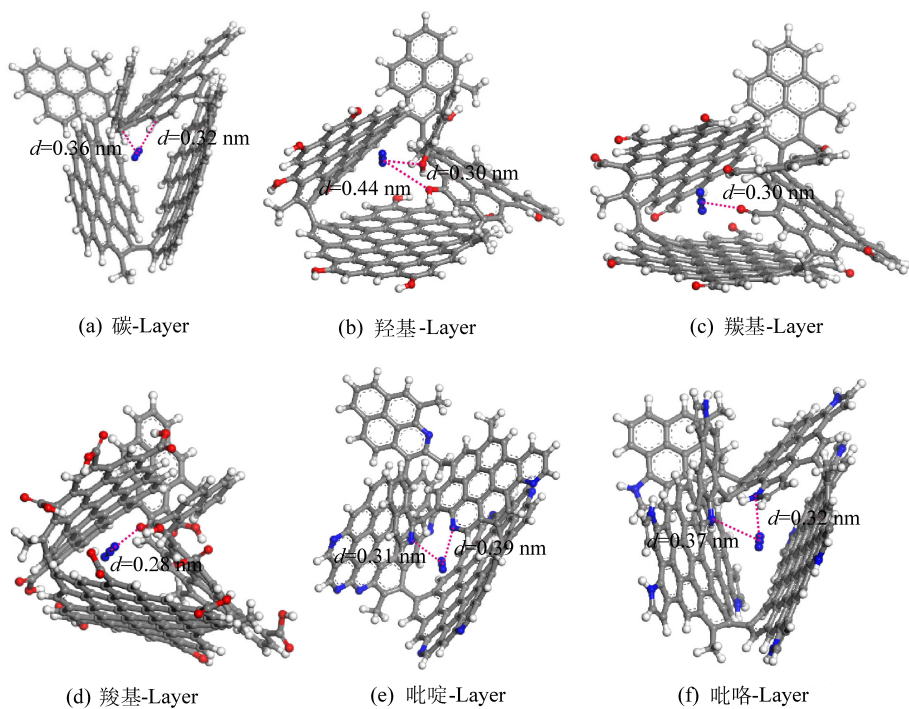


图 4 不同官能团位点上吸附 CO<sub>2</sub> 的最优几何构型

Fig.4 Energy optimal configurations for adsorption of CO<sub>2</sub> at different functional group sites

表 1 不同官能团化结构吸附 CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>的最优几何构型的吸附参数

Table 1 Adsorption parameters of energy optimal configurations for adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> different functional group structures

气体	官能团化结构	方向	平衡距离/nm	吸附能/(kJ·mol <sup>-1</sup> )
CH <sub>4</sub>	碳-Layer	2H/Up	0.36/0.31	-25.37
	羟基-Layer	2H/Up	0.56/0.55	-19.44
	羰基-Layer	Down/Up	0.40/0.34	-23.64
	羧基-Layer	2H/Up	0.46/0.36	-18.28
	吡啶-Layer	2H	0.36/0.36	-31.00
	吡咯-Layer	Up	0.40/0.47	-6.40
CO <sub>2</sub>	碳-Layer	P	0.32/0.36	-32.54
	羟基-Layer	P/60°	0.30/0.44	-34.06
	羰基-Layer	P	0.30	-33.43
	羧基-Layer	30°	0.28	-36.33
	吡啶-Layer	P	0.30/0.31	-50.56
	吡咯-Layer	P	0.32/0.37	-14.71

对 CO<sub>2</sub>来说,在含氧官能团化的结构中的吸附能都大于无官能团化的碳-Layer 结构( -32.54 kJ/mol),同时 4 种结构对 CO<sub>2</sub> 的吸附强弱顺序为:羧基-Layer>羟基-Layer>羰基-Layer>碳-Layer,该顺序为官能团极性顺序,含氧官能团的存在会提高煤体的 CO<sub>2</sub>吸附性能。在含氮官能团化结构中,CO<sub>2</sub> 的最大吸附能出现在吡啶官能团上( -50.56 kJ/mol),3 种结构对 CO<sub>2</sub> 的吸附强弱顺序为:吡啶-Layer>碳-Layer>吡咯-Layer,与官能团碱性顺序一致,同时吡

咯的存在阻碍了煤体对 CO<sub>2</sub> 的吸附( -14.71 kJ/mol)。吡啶官能团中的 N 原子作为路易斯碱位点可以与呈酸性的 CO<sub>2</sub>分子之间产生较大的吸附亲和力,而吡咯官能团中的 N 原子作为路易斯酸位点则表现出负作用。

总体上,煤表面存在的不同官能团对煤体吸附 CH<sub>4</sub>以及 CO<sub>2</sub> 的吸附性能造成影响,结构模型对 2 种气体在吸附能力方面所表现出的差异性与官能团位点以及气体分子自身的物理化学性质有关。CO<sub>2</sub>与

CH<sub>4</sub>相比,具有较大的四极距,对极性比较敏感,在与具有极性的含氧官能团相互作用的过程中,其可以为CO<sub>2</sub>提供更多的吸附位点。因此增强了两者的吸附效果。除此之外,CO<sub>2</sub>的O原子与CH<sub>4</sub>中的C原子相比,电负性较大,可以与含氧官能团(COOH、OH)中的H原子结合形成氢键,氢键的存在可以显著促进CO<sub>2</sub>与模型表面含氧官能团间的相互作用。同时,差异性还与气体分子所带的不同电荷有关,含氧官能团中的O原子具有较强的电负性,与CO<sub>2</sub>分子中呈电正性的C原子有较强的相互作用,相反,CH<sub>4</sub>分子由于其特殊的正四面体构型,电负性强的C原子所造成的排斥作用几乎抵消了电正性强的H原子吸引作用,因此削弱了其结构的相互作用。在与含氮官能团结构相互作用的过程中,吡啶具有较大的碱性,因此在相互作用的过程中扮演路易斯碱的角色,与呈酸性的CO<sub>2</sub>分子有较强的相互作用,但吡咯碱性较微弱,扮演路易斯酸的角色,因此其大量的存在阻碍了煤体对CO<sub>2</sub>分子的吸附。

在对单一CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>分子的吸附能进行计算后,选取碳-Layer结构对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>竞争吸附的吸附能进行计算,计算得出吸附能为-75.75 kJ/mol,竞争吸附模拟中CH<sub>4</sub>分子的吸附平衡距离分别为0.39 nm和0.44 nm,CO<sub>2</sub>分子的吸附平均距离分别为0.30 nm和0.37 nm,CO<sub>2</sub>的吸附平衡距离小于CH<sub>4</sub>(图5)。

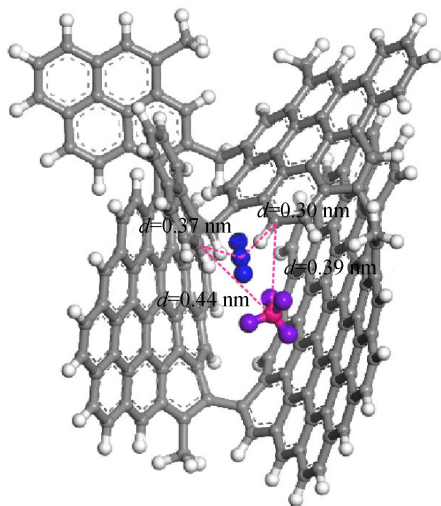


图5 碳-Layer结构吸附CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的最优几何构型

Fig.5 Energy optimal configurations for adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> at C-Layer structure

同时,CH<sub>4</sub>在CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>竞争吸附的吸附能模拟中的平衡距离大于上述单一CH<sub>4</sub>气体分子吸附平衡距离,相反CO<sub>2</sub>在CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>竞争吸附的吸附能模拟中的平衡距离小于上述单一气体分子平衡距离。吸

附距离的差异表明,CO<sub>2</sub>在CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>二元吸附中表现出竞争优势。

### 3 结 论

1)在具有相同碳原子骨架的不同官能团化的成孔层片结构中,对CH<sub>4</sub>以及CO<sub>2</sub>有不同的吸附能力,但在同一层片结构中,CO<sub>2</sub>的吸附能大于CH<sub>4</sub>,表明煤体结构与CO<sub>2</sub>的相互作用大于CH<sub>4</sub>。

2)碳-Layer结构中,CH<sub>4</sub>在CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>竞争吸附的吸附能模拟中的吸附平衡距离(0.39 nm和0.44 nm)大于单一CH<sub>4</sub>分子吸附平衡距离;CO<sub>2</sub>在CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>竞争吸附的吸附能模拟中的吸附平衡距离(0.30 nm和0.37 nm)小于单一CO<sub>2</sub>分子吸附平衡距离,CO<sub>2</sub>在二元气体吸附中表现出竞争吸附优势。

3)含氧官能团的存在会削弱煤体的CH<sub>4</sub>吸附性能,4种结构的吸附强弱顺序为:碳-Layer>羰基-Layer>羟基-Layer>羧基-Layer,表明含氧官能团对煤体CH<sub>4</sub>吸附性能的影响主要取决于碱性及疏水性。

4)含氧官能团的存在会促进煤体的CO<sub>2</sub>吸附性能,4种结构的吸附强弱顺序为:羧基-Layer>羟基-Layer>羰基-Layer>碳-Layer,表明含氧官能团对煤体CO<sub>2</sub>吸附性能的影响主要取决于极性。

5)含氮官能团对CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>吸附的阻碍与促进作用具有相同的规律,3种结构的吸附强弱顺序为:吡啶-Layer>碳-Layer>吡咯-Layer,即吡啶促进吸附而吡咯阻碍吸附。

### 参考文献(References):

- [1] 庚 勤,陈 浩,陈艳鹏,等.第4轮全国煤层气资源评价方法及结果[J].煤炭科学技术,2018,46(6):64-68.  
GENG Meng, CHEN Hao, CHEN Yanpeng, et al. Methods and results of the fourth round national CBM resources evaluation[J]. Coal Science and Technology, 2018, 46(6):64-68.
- [2] 王行军,刘亚然,王福国,等.我国煤层气产业政策现状研究[J].中国煤炭地质,2019,31(12):102-107.  
WANG Xingjun, LIU Yaran, WANG Fuguo, et al. Study on CBM industrial policy status quo in China[J]. Coal Geology of China, 2019, 31(12):102-107.
- [3] BOYER C M, BAI Q Z. Methodology of coalbed methane resource assessment[J]. International Journal of Coal Geology, 1998, 35 (1/2/3/4):349-368.
- [4] 徐凤银,肖芝华,陈 东,等.我国煤层气开发技术现状与发展方向[J].煤炭科学技术,2019,47(10):205-215.  
XU Fengyin, XIAO Zhihua, CHEN Dong, et al. Current status and development direction of coalbed methane exploration technology in China[J]. Coal Science and Technology, 2019, 47(10):205-215.

- [5] 朱庆忠, 杨延辉, 左银卿, 等. 对于高煤阶煤层气资源科学开发的思考[J]. 天然气工业, 2020, 40(1):55-60.  
ZHU Qingzhong, YANG Yanhui, ZUO Yinqing, *et al.* On the scientific exploitation of high-rank CBM resources[J]. Natural Gas Industry, 2020, 40(1):55-60.
- [6] 梁卫国, 张倍宁, 黎力, 等. 注能(以 CO<sub>2</sub> 为例)改性驱替开采 CH<sub>4</sub> 理论与实验研究[J]. 煤炭学报, 2018, 43(10):2839-2847.  
LIANG Weiguo, ZHANG Beining, LI Li, *et al.* Theory and experimental study of CBM recovery driven by energy boosting[J]. Journal of China Coal Society, 2018, 43(10):2839-2847.
- [7] WANG H, RAN Q Q, LIAO X W, *et al.* Study of the CO<sub>2</sub> ECBM and sequestration in coalbed methane reservoirs with SRV[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2016, 33:678-686.
- [8] GE Zhaolong, DENG Kai, ZHANG Liang, *et al.* Development potential evaluation of CO<sub>2</sub>-ECBM in abandoned coal mines[J]. Greenhouse Gases: Science and Technology, 2020, 10(3):643-658.
- [9] 相建华, 曾凡桂, 梁虎珍, 等. CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O 在煤分子结构中吸附的分子模拟[J]. 中国科学:地球科学, 2014, 44(7):1418-1428.  
XIANG Jianhua, ZENG Fangui, LIANG Huzhen, *et al.* Molecular simulation of the adsorption of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O in the molecular structure of coal[J]. Science China: Earth Science, 2014, 44(7):1418-1428.
- [10] BAE J S, BHATIA S K. High-pressure adsorption of methane and carbon dioxide on coal[J]. Energy & Fuels, 2006, 20(6):2599-2607.
- [11] MERKEL A, GENSTERBLUM Y, KROOSS B M, *et al.* Competitive sorption of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on natural coals of different rank[J]. International Journal of Coal Geology, 2015, 150(1):181-192.
- [12] LIU X Q, HE X, QIU N X, *et al.* Molecular simulation of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub> molecules adsorption on heterogeneous surface models of coal[J]. Applied Surface Science, 2016, 389(15):894-905.
- [13] FAN C J, LI S, LUO M K, *et al.* Effects of N- and S functionalities on binary gases co-adsorption onto coal macromolecule[J]. Energy & Fuels, 2019, 33(5):3934-3946.
- [14] ZHOU F B, LIU S Q, PANG Y Q, *et al.* Effects of coal functional groups on adsorption microheat of coal bed methane[J]. Energy & Fuels, 2015, 29(3):1550-1557.
- [15] 刘琬玥, 刘钦甫, 刘霖松, 等. 沁水盆地北部中高煤阶煤结构的 FTIR 特征研究[J]. 煤炭科学技术, 2019, 47(2):186-192.  
LIU Wanyue, LIU Qinfu, LIU Linsong, *et al.* Study on FTIR features of middle and high rank coal structure in north part of Qinshui Basin[J]. Coal Science and Technology, 2019, 531(2):186-192.
- [16] MA R J, ZHANG S, HOU D D, *et al.* Model construction and optimization of molecule structure of high-rank coal in Feng County, Shaanxi Province[J]. Journal of China Coal Society, 2019, 44(6):1827-1835.
- [17] 张锦, 张登峰, 霍培丽, 等. 煤基质表面官能团对二氧化碳及甲烷吸附性能作用规律的研究进展[J]. 化工进展, 2017, 36(6):1977-88.  
ZHANG Jin, ZHANG Dengfeng, HUO Peili, *et al.* Functional groups on coal matrix surface dependences of carbon dioxide and methane adsorption: a perspective[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2017, 36(6):1977-1988.
- [18] 降文萍, 崔永君, 张群, 等. 煤表面与 CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> 相互作用的量子化学研究[J]. 煤炭学报, 2006, 31(2):237-240.  
JIANG Wenpin, CUI Yongjun, ZHANG Qun, *et al.* The quantum chemical study on the coal surface interacting with CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>[J]. Journal of China Coal Society, 2006, 31(2):237-240.
- [19] SONG Y, JIANG B, LAN F. Competitive adsorption of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> onto coal vitrinite macromolecular: effects of electrostatic interactions and oxygen functionalities[J]. Fuel, 2019, 235(1):23-38.
- [20] SHARMA A, KYOTANI T, TOMITA A. Direct observation of raw coals in lattice fringe mode using high-resolution transmission electron microscopy[J]. Energy and Fuels, 2001, 14(6):1219-1225.
- [21] MATHEWS J P, SHARMA A. The structural alignment of coal and the analogous case of Argonne Upper Freeport coal[J]. Fuel, 2012, 95:19-24.
- [22] FERNANDEZ A V, WATSON J K, WAL R V, *et al.* Soot and char molecular representations generated directly from HRTEM lattice fringe images using Fringe3D[J]. Combustion and Flame, 2011, 158(9):1807-1813.
- [23] MENG J Q, NIU J X, MENG H X, *et al.* Insight on adsorption mechanism of coal molecules at different ranks[J]. Fuel, 2020, 267(1):117234.
- [24] 林柏泉, 李永, 杨凯, 等. H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 在煤表面竞争吸附机理[J]. 西安科技大学学报, 2018, 38(6):878-885  
LIN Boquan, LI Yong, YANG Kai, *et al.* Competitive adsorption mechanism of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> on coal surface[J]. Journal of Xi'an University of Science and Technology, 2018, 38(6):878-885.
- [25] DONG K, ZENG F G, JIA J B, *et al.* Molecular simulation of the preferential adsorption of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in middle-rank coal[J]. Molecular Simulation, 2018, 45(1):15-25.
- [26] BASTOS N M, CANABRAVA D V, TORRES A, *et al.* Effects of textural and surface characteristics of microporous activated carbons on the methane adsorption capacity at high pressures[J]. Applied Surface Science, 2007, 253(13):5721-5725.