



## 甲烷在高岭石狭缝中吸附的分子模拟

张雅怡<sup>1</sup>, 房晓红<sup>1,2</sup>, 曾凡桂<sup>1,3</sup>

(1. 太原理工大学 地球科学与工程系, 山西 太原 030024; 2. 太原理工大学 新材料界面科学与工程教育部重点实验室, 山西 太原 030024; 3. 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:** 为了探究页岩储层中粘土矿物对甲烷的吸附机理, 通过巨正则蒙特卡洛及分子动力学模拟方法, 采用 Materials Studio 软件计算了缝宽为 2、5、8 nm 的高岭石狭缝在埋深为 1、2、3、4、5 km 的储层环境中对甲烷的吸附作用。结果表明: 随着缝宽的增大, 甲烷的绝对吸附量增大, 等量吸附热减小; 随着埋深的增大, 甲烷的绝对吸附量和等量吸附热均先增大后减小, 4 km 时最大。且等量吸附热介于 7~12 kJ/mol 之间, 小于 42 kJ/mol, 表明是物理吸附。甲烷沿垂直于高岭石壁面的方向出现吸附分层的现象, 靠近壁面的为主要吸附层, 然后依次是次要吸附层和游离层, 三个吸附层的自扩散系数依次增大。

**关键词:** 甲烷; 高岭石狭缝; 吸附; 缝宽; 埋深

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2019.01.029

中图分类号: TD989; P573 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2019) 01-0130-06

北美地区页岩气的快速发展引起了全球学者对页岩气的研究兴趣。页岩气的存在形式主要为吸附气和游离气, 还有少量的溶解气, 其中吸附气占到页岩气总量的 20%~85%<sup>[1-2]</sup>。页岩气的主要成分是甲烷, 甲烷主要吸附在储层中的有机质及粘土矿物表面。粘土矿物由于具有较大的内外比表面积和较发育的孔隙结构而对甲烷有很强的吸附作用。目前, 研究粘土矿物对甲烷吸附特性的主要方法是等温吸附试验法, 通过对比在平衡压力下甲烷吸附量的多少来评价粘土矿物的吸附能力, 但该方法很难反映出微观吸附机理。而分子模拟技术可以从分子水平上研究微观吸附机理, 因此该技术在国内外深受人们的青睐。孙仁远等<sup>[3]</sup>采用巨正则蒙特卡洛的方法研究了 CH<sub>4</sub> 在蒙脱石、伊利石及高岭石表面的吸附行为, 并指出三种粘土矿物的吸附均为物理吸附; Sui 等<sup>[4]</sup>采用巨正则蒙特卡洛和分子动力学的方法研究了 CH<sub>4</sub> 分别在

经过和未经过阳离子交换的蒙脱石纳米孔隙中的吸附和扩散行为; Ahmad Kadoura 等<sup>[5]</sup>采用蒙特卡洛的方法分别研究了在温度为 298.15 K, 压力为 0、1、2、3、4、5 MPa 下 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 以及 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 在含水蒙脱石上的吸附行为。但是目前利用分子模拟方法研究甲烷在粘土矿物中的吸附特性时, 多数仍通过计算等温吸附曲线来研究温度、压力对吸附量的影响, 这些并不能够代表页岩的实际储层环境, 且研究所选择的粘土矿物多是吸附性较强的蒙脱石等, 对高岭石的研究较少。

因此, 笔者利用 Materials Studio 软件, 以高岭石作为吸附剂构建狭缝模型, 并对其进行几何优化, 再通过巨正则蒙特卡洛 (GCMC) 和正则系综 (NVT) 分子动力学的方法模拟不同缝宽的高岭石狭缝在不同埋深下对甲烷的吸附, 从分子水平上研究实际储层温度压力条件下甲烷在高岭石狭缝中的吸附行为。

收稿日期: 2017-09-15; 改回日期: 2017-10-11

作者简介: 张雅怡 (1993-), 女, 硕士研究生, 主要从事粘土矿物结构与性能方面的研究。

# 1 模型构建及优化

## 1.1 初始模型的构建及优化

高岭石初始模型采用 Bish<sup>[6]</sup> 的试验数据，初始晶胞参数（即试验值）如下： $a = 5.15 \text{ \AA}$ 、 $b = 8.94 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.39 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 91.93^\circ$ 、 $\beta = 105.05^\circ$ 、 $\gamma = 89.80^\circ$ 。空间群为 P1，属于低级晶族中的三斜晶系，为 TO 型二八面体的层状矿物，层间不含阳离子和水分子，单胞只有一层结构单元层，其分子式为  $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ ，共 34 个原子。

初始模型的优化采用 CASTEP 模块，参数的选取采用周俊杰等<sup>[7]</sup> 的参数设置，选择密度泛函理论（DFT）的 GGA-PW91 交换关联函数，平面波的截断能  $E_{\text{cut}}$  设置为 500 eV，核与电子间相互作用设置为超软赝势（Ultrasoft potential），自洽场 SCF 收敛精度设置为  $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$ ，K 点取  $4 \times 2 \times 3$ 。高岭石优化后的晶胞参数（即模拟值）及其与优化前的相对误差见表 1，可以看到相对误差在 0 ~ 2% 之间，表明优化后的模型合理。

## 1.2 狭缝模型的构建及优化

表 1 高岭石优化后的晶胞参数及相对误差

Table 1 Cell parameters of kaolinite after optimization and relative error

高岭石	a / $\text{\AA}$	b / $\text{\AA}$	c / $\text{\AA}$	$\alpha / ^\circ$	$\beta / ^\circ$	$\gamma / ^\circ$
优化前	5.15	8.94	7.39	91.93	105.05	89.80
优化后	5.21	9.04	7.46	91.87	104.54	89.79
相对误差	1.17%	1.12%	0.95%	0.07%	0.49%	0.01%

注：相对误差 = |模拟值 - 试验值| / 试验值  $\times 100\%$

页岩储层中的粘土矿物多为高岭石、蒙脱石等层状粘土矿物，其晶层间的孔隙多为狭缝状孔隙，且高岭石的晶层之间存在小于 10 nm 的缝隙<sup>[8-9]</sup>，因此对高岭石构建（2、5、8）nm 的狭缝模型。以上述优化后的模型为基础，狭缝模型的构建方法如下：首先，构建高岭石的（001）表面；其次，通过添加真空层使其具有三维周期性边界条件，为了研究甲烷在高岭石层间域及狭缝中的分布位置，建立  $4 \times 2 \times 2$  的超胞来扩大表面，此时（001）表面在 xy 平面上： $a = 20.84 \text{ \AA}$ ， $b = 18.08 \text{ \AA}$ ；最后，利用 build layers 命令来构建狭缝，并依次设置 2、5、8 nm 真空层厚度，至此狭缝模型构建完成。图

1 (a) 所示为高岭石 2 nm 的初始狭缝模型。

高岭石狭缝模型的优化采用 Forcite 模块，由于狭缝尺寸已确定，故优化时晶胞参数全部固定。优化时先使用最陡下降法（Steepest descent），再使用拟牛顿法（Quasi-Newton）来优化<sup>[3]</sup>，最大迭代次数为  $1 \times 10^6$ ，力场选择 dreiding 力场<sup>[10]</sup>，电荷的计算选择电荷平衡法（Qeq），静电作用选择 Ewald 加和法，范德华作用选择 Atom Based 法，非键截断半径为 9.5  $\text{\AA}$ 。图 1 (b) 为优化后的 2 nm 狭缝模型，和优化前即图 1 (a) 相比，铝氧八面体中内表面羟基方向由近垂直于（001）面变为近平行于（001）面，而内羟基方向仍是近平行于（001）面；此外硅氧四面体也发生了大幅度扭曲，将狭缝模型单元结构框住的部分放大如下图，可以看到与 Si 原子连接的三个底氧  $\text{O}_1$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  不再位于同一平面， $\text{O}_1$  上翘，使得  $\text{O}_1$  与 Si 原子和  $\text{O}_2$ 、 $\text{O}_3$  形成的键角 O-Si-O 分别由  $107.47^\circ$  和  $105.75^\circ$  变为  $119.46^\circ$  和  $107.80^\circ$ ，同时  $\text{H}_1\text{-O}_1$  距离由 2.90  $\text{\AA}$  变为 2.29  $\text{\AA}$ ， $\text{H}_2\text{-O}_1$  的距离由 2.19  $\text{\AA}$  变为 2.70  $\text{\AA}$ ，且  $\text{H}_3\text{-O}_2$ 、 $\text{H}_4\text{-O}_3$  的距离也较优化前变大，即连接结构单元层之间的氢键变弱。综上所述，优化后狭缝模型的结构单元层横向拉长变紧凑，层间域相对增大，且由于内表面羟基方向及硅氧四面体底氧的变化，使得狭缝变宽。其他缝宽的狭缝也有同样变化规律。

## 1.3 甲烷分子的构建及优化

吸附质甲烷分子是正四面体结构，C-H 键

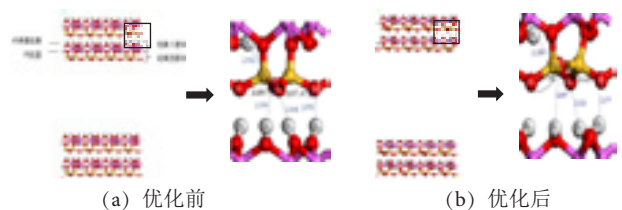


图 1 高岭石 2 nm 狭缝优化前后的构型变化

Fig.1 Configuration variations during optimization of 2 nm slit of kaolinite buried depth

长为 1.09  $\text{\AA}$ ，H-C-H 键角为  $109^\circ 28'$ 。其模型在 Visualizer 窗口下手动绘制，并在 Forcite 模块下优化，得到稳定的构型。

## 2 计算方法

不同地质条件下页岩气埋深不同,美国页岩气埋深多为1~3.5 km,而我国页岩气埋藏较深,四川盆地页岩气埋深多为3~4 km<sup>[11]</sup>。因此本模拟以1、2、3、4、5 km埋深为研究对象,不同埋深下对应的温度和压力见表2。

表2 不同埋深下的温度和压力

Table 2 Temperature and pressure of different buried depth

埋深 /km	温度 /K	压力 /MPa
1	310	15
2	340	30
3	370	45
4	400	60
5	430	75

注:设定地表(0 km)温度为280 K,压力为0.1 MPa,温度梯度和压力梯度分别为30 K/km、15 MPa/km。

### 2.1 巨正则蒙特卡洛模拟

甲烷在高岭石狭缝中的吸附在 Sorption 模块下计算,假设狭缝为刚体,即将吸附剂的所有原子固定,而甲烷分子可以自由运动。选择固定压力(Fixed pressure)任务,Metropolis方法,温度和压力的设置对应表2中不同埋深下的温度和压力。模拟平衡步数和过程步数均为 $1.5 \times 10^6$ 步,力场、电荷的计算、静电作用、范德华作用、非键截断半径的设置同上面狭缝模型的优化,并选择返回最低能量结构供分子动力学模拟使用。

### 2.2 分子动力学模拟

在 Forcite 模块下对返回的最低能量结构进行分子动力学计算。模拟采用正则系综(NVT),温度依次设置为表2中不同埋深下对应的温度,采用 Nose 控温方法,时间步长为1 fs,总模拟时间为1000 ps,前500 ps用来平衡体系,后500 ps用来统计分析,力场、电荷的计算、静电作用、范德华作用、非键截断半径同上。

## 3 结果与讨论

### 3.1 吸附量

甲烷的临界温度是191 K,因此甲烷在该储层环境下处于超临界状态,此时绝对吸附量不再等于过剩吸附量。绝对吸附量包括吸附在狭缝壁面

上以吸附相存在的甲烷及在狭缝中央以气相存在的甲烷,而过剩吸附量只包括前者,故绝对吸附量更能反映超临界条件下甲烷在狭缝中的实际吸附情况。软件计算出的吸附量就是狭缝内甲烷的总量,即绝对吸附量,见表3,而等温吸附试验测出来的吸附量是过剩吸附量<sup>[12-13]</sup>。可以看到甲烷在狭缝中的绝对吸附量随缝宽的增大而增大;随埋深的增大先增大后减小,4 km时达到最大,符合何映颀等<sup>[14]</sup>的页岩气最佳埋深为4 km的结论。另外王晋<sup>[15]</sup>计算了2~4 km埋深下甲烷在伊利石中的绝对吸附量为0.80~1.60 mmol/g之间,表明本模拟结果符合吉利明等<sup>[16]</sup>的高岭石对甲烷的吸附量大于伊利石的结论。

表3 不同埋深不同缝宽下甲烷的绝对吸附量

Table 3 Absolute adsorption quantity of methane under different buried depth and slit width

mmol·g <sup>-1</sup>	1 km	2 km	3 km	4 km	5 km
2 nm	3.04	3.63	3.94	4.18	3.95
5 nm	5.00	6.57	7.56	8.20	7.77
8 nm	6.97	9.53	11.18	12.32	11.61

### 3.2 等量吸附热

等量吸附热可以反映吸附剂和吸附质之间吸附能力的强弱,该值越大表明吸附能力越强,反之越弱。由表4可以看到甲烷在狭缝中的等量吸附热随缝宽增大而减小,与熊健等<sup>[17]</sup>的结果一致;随埋深的变化与绝对吸附量一致,均在4 km时达到最大,除了2 nm的狭缝在3 km埋深时较2 km降低了0.1 kJ/mol。说明尽管缝宽越大甲烷的绝对吸附量越大,但甲烷和狭缝的相互作用力却越弱,吸附量的增大主要是在缝中央以气相存在的甲烷增多;而在埋深小于4 km时,埋深越大甲烷和狭缝的相互作用力越强,主要是由于埋深越大,压力越大。熊健等<sup>[17]</sup>计算出甲烷在高岭石2~8 nm狭缝中的等量吸附热为9.66~6.81 kJ/mol,主要是因为其计算温度小于本温度且参数的设置略有差异。另外表4可以看到所有的等量吸附热均小于42 kJ/mol,表明甲烷在狭缝中的吸附是物理吸附。

### 3.3 甲烷的分布



表 4 不同埋深不同缝宽下甲烷的等量吸附热  
Table 4 Isosteric adsorption heat of methane under different buried depth and slit width

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	1 km	2 km	3 km	4 km	5 km
2 nm	11.48	11.54	11.44	11.53	11.41
5 nm	8.72	8.86	9.05	9.31	9.20
8 nm	7.68	7.87	8.22	8.61	8.49

在 Sorption 模块下进行吸附计算后，再对其在上述温度下进行分子动力学优化，优化后吸附构型见图 2。图 2 给出了高岭石 2 nm 狭缝的吸附构型，其他缝宽只是在吸附量上依次增多。可以看到甲烷在靠近壁面的地方聚集形成平行于壁面的吸附层，而在远离壁面的地方则零散的分布于狭缝中央。为了更具体的描述甲烷在狭缝内的分布情况，在垂直于狭缝壁面的方向（即 z 轴方向）对甲烷的浓度进行分析，其浓度分布如图 3 所示，(a) 为不同埋深下甲烷在 2 nm 狭缝中的浓度分布，(b) 为 3 km 埋深下甲烷在不同缝宽狭缝中的浓度分布。可以看到按照甲烷聚集程度不同，将狭缝内的甲烷分为三个层：(1) 由于甲烷与壁面之间的相互作用而在靠近壁面处聚集形成的主要吸附层；(2) 甲烷与壁面之间的相互作用减弱，主要靠甲烷分子间的范德华力在靠近主要吸附层的位置聚集形成的次要吸附层；(3) 零散分布于狭缝中央，没有明显的聚集层，称之为游离层。图 2 和图 3 都可以看到甲烷只存在于狭缝内，在两层结构单元层之间没有分布，是因为甲烷分子的动力学直径约 0.38 nm<sup>[18]</sup>，尽管优化后狭缝模型的层间域有所扩大，但依旧远小于 0.38 nm，故甲烷分子无法进入。

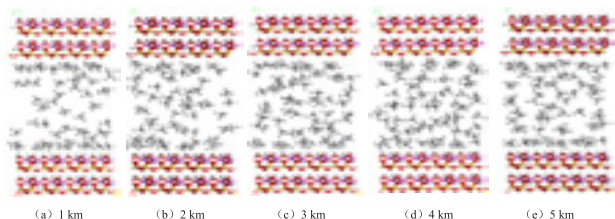


图 2 高岭石 2 nm 狭缝的吸附构型  
Fig.2 Adsorption configurations of 2 nm slit of kaolinite

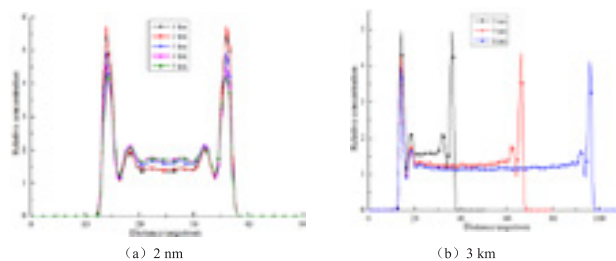


图 3 甲烷在不同埋深、不同缝宽的狭缝中的浓度分布  
Fig.3 Concentration profile of methane in slit with different slit width under different buried depth

图 3 (a) 中可以看到主要吸附层的峰值在 2 km 时最高，其他埋深下则随埋深增加而降低；次要吸附层和游离层的峰值则随埋深增加呈现升高的趋势。主要原因是埋深增加则温度升高，在本模拟中温度升高可以使甲烷的运动加剧，因此甲烷碰撞在狭缝壁面的数量增多，故主要吸附层峰值在 2 km 时比 1 km 高，但壁面上吸附位置有限，且随着温度进一步升高，甲烷获得了更大的动能，使得主要吸附层中部分甲烷能够突破壁面的吸附能垒而从壁面处脱落下来进入次要吸附层或游离层，故之后主要吸附层峰值降低。次要吸附层和游离层峰值的升高一方面是从主要吸附层上脱落下来的，而更多的是因为在埋深为 4 km 前，甲烷的绝对吸附量随埋深增加而增加，但由于壁面上吸附位置有限，且甲烷与壁面之间相互作用随二者距离的增加而逐渐降低直至消失，因此随埋深增加绝对吸附量增加的部分主要是分布于狭缝中央以气相形式存在的次要吸附层或游离层中，而在埋深为 5 km 时，甲烷绝对吸附量降低，次要吸附层和游离层峰值之所以与 4 km 时几乎相等，是由于此埋深下主要吸附层峰值低于埋深为 4 km 的峰值。其他缝宽下也有同样的规律。

(b) 中可以看到随着缝宽的增加，主要吸附层、次要吸附层和游离层峰值均减小，是因为尽管甲烷的绝对吸附量随缝宽增加而增加，但甲烷分布在狭缝中，即单位体积狭缝中甲烷的数量随缝宽增大而减小。此外，甲烷在不同缝宽狭缝中的扩散程度不同，可以通过自扩散系数来表征。自扩散系数是动力学中一个重要的指标，可通过 Einstein 扩散定律求得：

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6t} \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$$

式中,  $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$  为粒子的均方位移 (MSD), 可在 Forcite 模块下分析得到, 而均方位移斜率的 1/6 即自扩散系数。表 5 为 3 km 埋深下不同吸附层中的甲烷在不同缝宽狭缝中的自扩散系数, 可以看到缝宽越大, 甲烷的自扩散系数越大, 其中主要吸附层、次要吸附层、游离层中甲烷自扩散系数依次增大, 说明主要吸附层中甲烷由于受到壁面更强的作用力而相对不易扩散。其他埋深下也有同样的规律。

表 5 甲烷的自扩散系数

Table 5 Self-diffusion coefficient of methane

$10^{-8} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	2 nm	5 nm
主要吸附层	3.00	4.81
次要吸附层	3.96	6.62
游离层	4.17	6.85

## 4 结 论

(1) 狭缝中的甲烷按其聚集程度可分为主要吸附层、次要吸附层和游离层, 三个吸附层中甲烷的自扩散系数依次增大。

(2) 随着缝宽的增大, 甲烷的绝对吸附量增大, 等量吸附热减小。但由于甲烷分布在整个狭缝中, 单位体积狭缝内甲烷的数量随缝宽增大而减小, 故三个吸附层的峰值随之降低。

(3) 随着埋深的增大, 甲烷的绝对吸附量和等量吸附热均先增大后减小, 4 km 时达到最大。主要吸附层的峰值随埋深增大先升高后降低, 2 km 时最高, 次要吸附层和游离层则主要由于绝对吸附量的变化而呈升高的趋势。

(4) 不同缝宽和埋深下, 甲烷的等量吸附热介于 7 ~ 12 kJ/mol 之间, 小于 42 kJ/mol, 表明该吸附是物理吸附。

## 参考文献:

[1] 张雪芬, 陆现彩, 张林晔, 等. 页岩气的赋存形式研究及其石油地质意义 [J]. 地球科学进展, 2010, 25(6):597-604.  
 [2] Curtis J B. Fractured shale-gas systems [J]. AAPG Bulletin, 2002, 86(11): 1921-1938.

[3] 孙仁远, 张云飞, 范坤坤, 等. 页岩中黏土矿物吸附特性分子模拟 [J]. 化工学报, 2015, 66(6): 2118-2122.  
 [4] Sui H, Yao J, Zhang L. Molecular Simulation of Shale Gas Adsorption and Diffusion in Clay Nanopores [J]. Computation, 2015, 3(4): 687-700.  
 [5] Kadoura A, Nair A K N, Sun S. Adsorption of carbon dioxide, methane, and their mixture by montmorillonite in the presence of water [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2016, 225:331-341.  
 [6] Bish D L. Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K [J]. Clays and Clay Minerals, 1993, 41(6):738-744.  
 [7] 周俊杰, 李文静. 高岭石电子结构的量化计算 [J]. 工业技术创新, 2014(3):258-262.  
 [8] 李靖, 李相方, 王香增, 等. 页岩黏土孔隙含水饱和度和分布及其对甲烷吸附的影响 [J]. 力学学报, 2016, 48(5): 1217-1228.  
 [9] 王茂桢, 柳少波, 任拥军, 等. 页岩气储层粘土矿物孔隙特征及其甲烷吸附作用 [J]. 地质论评, 2015, 61(1):207-216.  
 [10] Stephen L M, Barry D O, William A G. DREIDING: a generic force field for molecular simulations [J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(26): 8897-8909.  
 [11] 刘玉婷. 中外页岩气评价标准之比较研究 [D]. 荆州: 长江大学, 2012.  
 [12] 王斌, 马正飞. 烷烃在金属有机骨架 MOF-5 和 Cu-BTC 中吸附的蒙特卡罗模拟 [J]. 南京工业大学学报: 自科版, 2008, 30(3): 38-42.  
 [13] 周尚文, 王红岩, 薛华庆, 等. 页岩过剩吸附量与绝对吸附量的差异及页岩气储量计算新方法 [J]. 天然气工业, 2016, 36(11): 12-20.  
 [14] 何映颖, 杨洋, 张廷山, 等. 石墨狭缝吸附页岩气的分子模拟 [J]. 岩性油气藏, 2016, 28(6): 88-94.  
 [15] 王晋. 1M 伊利石对甲烷吸附的分子模拟 [D]. 太原: 太原理工大学, 2015.  
 [16] 吉利明, 马向贤, 夏燕青, 等. 黏土矿物甲烷吸附性能与微孔隙体积关系 [J]. 天然气地球科学, 2014, 25 (2) :141-152.  
 [17] 熊健, 刘向君, 梁利喜. 甲烷在黏土矿物狭缝孔中吸附的分子模拟研究 [J]. 煤炭学报, 2017, 42(4): 959-968.  
 [18] 刘春, 张荣虎, 张惠良, 等. 致密砂岩储层微孔隙成因类型及地质意义 -- 以库车前陆冲断带超深层储层为例 [J]. 石油学报, 2017, 38(2): 150-159.

(下转 113 页)