DOI:10. 19657/j. geoscience. 1000-8527. 202509010048

新疆尼勒克长焰煤大分子模型构建及CH_4吸附特征分析

赵恩威[1]，梁则亮[2,3]，李 鑫[1,2*]，杨曙光[4]，谭 佳[3]，王小令[1]，桑树勋[1]，王子强[2]，张 斌[2]，陈艳鹏[2]，田文岭[1]

（1. 新疆中亚造山带大陆动力学与成矿预测自治区重点实验室 新疆大学，乌鲁木齐 830047；2. 怀柔实验室新疆研究院，新疆 乌鲁木齐 830011；3. 新疆亚新煤层气投资开发（集团）有限责任公司，新疆 乌鲁木齐 830009；4. 新疆维吾尔自治区地质研究院，新疆 乌鲁木齐 830091）

摘要：煤大分子结构的精确表征对于揭示煤岩CH_4的吸附机理具有重要意义。以新疆尼勒克地区长焰煤为研究对象，基于工业分析、元素分析、傅里叶变换红外光谱（FTIR）、X射线光电子能谱（XPS）和固体核磁（^{13}C-NMR）等测试手段，借助ACD Predictor和Materials Studio软件构建煤大分子模型，采用分子动力学（MD）、巨正则蒙特卡洛（GCMC）数值模拟方法和等温吸附实验物理模拟方法研究了不同温度和压力条件下煤岩CH_4吸附特征。结果表明：（1）尼勒克长焰煤中芳香结构由苯环和萘组成，桥碳与周碳比为0. 21；亚甲基是主要的脂肪结构，占比54. 66%，甲基和次甲基分别为28. 12%、17. 22%；杂原子中氧包含1个醚键、17个羟基、3个羰基、4个羧基；氮以吡啶和吡咯的形式存在；（2）尼勒克长焰煤分子式为$C_{171}H_{178}O_{29}N_2$，分子量为2725，孔隙率为15. 21%，孔径分布临界峰值为1. 8 Å；（3）物理模拟和数值模拟得到的CH_4吸附等温线趋势基本一致。等温过程中，压力小于10 MPa时，吸附量迅速增加；10～25 MPa时吸附量缓慢增加；压力大于25 MPa时，吸附量趋于稳定或略有下降；（4）CH_4分子优先吸附在较大微孔，然后占据更小的微孔；等压过程中，温度升高吸附量线性下降。研究结果可为尼勒克地区煤层气高效开发提供煤大分子模型参考和分子尺度的理论支撑。

关键词：长焰煤；煤大分子结构；分子模型；动力学模拟；吸附特征

中图分类号：P591；P618. 1 **文献标志码**：A **文章编号**：1000-8527(2026)02-0373-14

Construction of Macromolecular Model and Analysis of CH_4 Adsorption Characteristics of Long-Flame Coal from Nileke region in Xinjiang

ZHAO Enwei[1], LIANG Zeliang[2,3], LI Xin[1,2*], YANG Shuguang[4], TAN Jia[3], WANG Xiaoling[1], SANG Shuxun[1], WANG Ziqiang[2], ZHANG Bin[2], CHEN Yanpeng[2], TIAN Wenling[1]

(1. *Xinjiang Key Laboratory of Continental Dynamics and Metallogenic Prediction of Central Asian Orogenic Belt Xinjiang University, Urumqi* 830047, *China*; 2. *Huairou Laboratory Xinjiang Research Institute, Urumqi* 830011, *China*; 3. *Xinjiang Yaxin Coalbed Methane Investment and Development (Group) Co., Ltd, Urumqi* 830009, *China*; 4. *Xinjiang Uygur Autonomous Region Institute of Geology, Urumqi* 830091, *China*)

收稿日期：2025-09-01；**修回日期**：2026-03-06；**编辑**：董立。

基金项目：新疆维吾尔自治区重点研发计划（2024B03002）；国家科技重大专项（2024ZD1406000）；新疆维吾尔自治区“天山英才”科技创新领军人才支持项目（2023TSYCLJ0005）。

作者简介：赵恩威，男，硕士研究生，2001年出生，资源与环境专业，主要从事非常规油气勘探开发研究。E-mail：15539485636@163. com。

＊通信作者：李鑫，男，教授，博士生导师，1990年出生，地质资源与地质工程专业，主要从事非常规油气勘探开发研究。E-mail：lixinwaxj@xju. edu. cn。

引用格式：赵恩威，梁则亮，李鑫，等. 新疆尼勒克长焰煤大分子模型构建及CH_4吸附特征分析［J］. 现代地质，2026，40（2）：373-386. DOI：10. 19657/j. geoscience. 1000-8527. 202509010048.

ZHAO Enwei, LIANG Zeliang, LI Xin, et al. Construction of Macromolecular Model and Analysis of CH_4 Adsorption Characteristics of Long-Flame Coal from Nileke region in Xinjiang［J］. GEOSCIENCE, 2026, 40（2）: 373-386. DOI: 10. 19657/j. geoscience. 1000-8527. 202509010048.

Abstract: Accurate characterization of coal macromolecular structures is crucial for revealing the mechanism of methane (CH_4) adsorption in coal rock. In this study, the macromolecular structure of Long-Flame coal from the Nileke region in Xinjiang was characterised using industrial analysis, elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and solid-state nuclear magnetic resonance (^{13}C-NMR). Coal macromolecular models were constructed using ACD Predictor and Materials Studio software. Molecular dynamics (MD) and grand canonical Monte Carlo (GCMC) numerical simulation methods, and isothermal adsorption experiment physical simulation methods were used to study the CH_4 adsorption characteristics of coal rock under different temperature and pressure conditions. The results show that (1) The aromatic structure of Nileke long-flame coal consists of benzene rings and naphthalene, with a bridge carbon to peripheral carbon ratio of 0.21. Methylene groups dominate the aliphatic structure (54.66%), followed by methyl (28.12%) and methine groups (17.22%). Oxygen-containing functional groups include 17 hydroxyl groups, 1 ether bond, 3 carbonyl groups, and 4 carboxyl groups. Nitrogen is present as pyridine and pyrrole. (2) The molecular formula of Nileke long-flamed coal is $C_{171}H_{178}O_{29}N_2$, with a molecular weight of 2,725, a porosity of 15.21%, and a critical peak value of 1.8 Å in the pore size distribution. (3) The trends in CH_4 adsorption isotherms obtained from physical simulation and numerical simulation are basically consistent. In the isothermal adsorption process, the adsorption amount increases rapidly below 10 MPa, increases more slowly between 10 MPa and 25 MPa, and stabilizes or slightly decreases above 25 MPa. (4) CH_4 molecules preferentially adsorb on larger micropores and finally occupy smaller micropores. During the isobaric process, the adsorption amount shows a linear decrease with increasing temperature. This study provides a validated coal macromolecular model and molecular-scale theoretical insights supporting the efficient development of coalbed methane (CBM) in the Nileke region.

Key words: long-flame coal; molecular structure of coal; molecular model; dynamics simulation; adsorption characteristics

0 引 言

煤层气（CBM）作为一种非常规天然气资源，具有储量丰富、低碳环保等显著优势，精确解析煤分子结构特征对煤层气资源的高效开发利用具有重要影响[1-4]。煤中CH_4吸附能力是影响煤层气资源开采潜力的关键参数之一，CH_4吸附特征一直受到密切关注[5-6]。我国新疆地区煤炭及煤层气含量充足，以中低阶煤为主[7-8]，其中尼勒克煤田的煤炭资源丰富，煤层气资源潜力巨大[9-10]，但煤层气地质基础研究薄弱。传统实验手段只能从宏观角度分析CH_4吸附特征，难以从分子层面揭示煤中CH_4吸附的微观机制，这限制了对其高效清洁利用技术的开发。因此，构建尼勒克煤大分子结构模型并进行CH_4吸附研究，是尼勒克地区煤层气高效勘探的重要组成部分。

煤由多种显微组分和矿物质组成，其中有机组分包含不同种类的烷烃和芳香烃化合物[11]。煤的复杂结构显著影响煤的物理化学性质，阐明煤的大分子结构是研究煤中CH_4吸附机理的基础[12]。随着分子动力学模拟技术的不断发展，对煤大分子结构的研究日益深入，国内外学者通过借助傅里叶变换红外光谱（FTIR）、固态核磁共振（^{13}C-NMR）、X射线光电子能谱（XPS）及高分辨率透射电子显微镜（HRTEM）等表征手段，已陆续构建出多种煤大分子模型（Given模型、Wiser模型、Solomon模型和Shinn结构模型等），在一定程度上阐释了煤的气体吸附、热解等行为[13-15]。张志军等[16]利用^{13}C-NMR和XPS等技术建立了青东煤分子结构模型并优化，为后续选择浮选药剂提供模型依据；Zha等[17]基于FTIR和^{13}C-NMR建立平顶山煤分子模型，结合分子动力学揭示其物理特征；Jiang等[18]采用工业分析、XPS、^{13}C-NMR和FTIR等方法建立了红柳林煤分子模型，发现煤中碳骨架的稳定性是通过非键能来提高的；Ding等[19]采用工业分析、元素分析、^{13}C-NMR和FTIR等方法建立了红阳二号煤大分子结构模型并与Wiser模型进行比较，表明红阳二号煤对O_2的物理吸附能力

较强。然而煤结构的复杂性与地域的特异性导致上述模型存在明显局限性，尼勒克地区煤岩变质程度较低，以中低阶煤为主，具有水分低、灰分低、中高挥发分、硫、氯、磷含量低、发热值较高的特点[20]，其大分子模型尚未得到精准解析。

煤岩CH_4吸附分析是煤层气资源勘探的关键环节[21-22]，国内外学者借助煤大分子模型对CH_4吸附特征进行了研究。Wen等[23]研究发现煤大分子结构添加官能团会不同程度地降低CH_4吸附能力，影响程度依次是羧基、酚羟基、酯基。相建华等[24]研究了煤与CH_4、N_2和H_2O的相互作用，表明0 ~ 15 MPa下，单组分CH_4，CO_2和H_2O在不同温度下的等温吸附曲线均与Langmuir模型吻合较好，吸附量相对大小为$CH_4 < CO_2 < H_2O$。Song等[25]构建了四种具有不同孔隙的煤分子模型揭示了孔隙结构对CH_4吸附的影响，其中三角形孔表现出最大超额吸附量其次是狭缝孔、圆孔、方孔。Meng等[26]采用巨正则蒙特卡罗（GCMC）方法研究了CH_4在煤中的吸附行为，显示每个煤分子吸收8个CH_4分子后达到饱和状态，其中含氧官能团的羰基对CH_4的吸附影响最大。基于煤大分子模型开展CH_4吸附模拟的相关技术方法与理论体系已较为成熟，但是针对新疆低阶煤岩的特异性结构模型构建以及将模型模拟与等温吸附实验相结合系统解析CH_4吸附特征的研究，目前仍较为薄弱。

本文以新疆尼勒克地区长焰煤为研究对象，采用工业分析、元素分析、^{13}C-NMR、FTIR和XPS等手段对其分子结构进行表征，构建了尼勒克煤大分子结构模型，并研究了煤的孔隙特征。利用Materials Studio软件结合分子动力学（MD）和巨正则蒙特卡罗（GCMC）方法，模拟了不同温度、压力条件下煤中CH_4的吸附并耦合实验数据，从宏观层面与分子尺度协同探究了新疆尼勒克地区煤岩的煤层气吸附性能影响因素，以期为后续煤层气的高效勘探提供理论依据和模型基础。

1　样品与方法

1.1　样品制备

本次实验样品选自新疆尼勒克地区长焰煤（HCS煤样），按照GB/T482-2008《煤层煤样采取方法》将样品包装并保存。按照GB474-2008《煤样的制备方法》分别制取粒度为0.18 ~ 0.25 mm（60 ~ 80目）和0.074 mm（200目）的煤样，置于干燥箱中以105 ℃烘干24 h，得到干燥煤样。其中60 ~ 80目的样品用于等温吸附实验、工业分析及元素分析，200目的样品用于FTIR、XPS、^{13}C-NMR测试。

1.2　工业分析及元素分析

按照GB/T212-2008《煤的工业分析方法》对HCS煤进行工业分析，按照GB/T31391-2015《煤的元素分析》对HCS煤进行元素分析，测试数据见表1。

表1　HCS煤的工业分析和元素分析

Table 1　Proximate and ultimate analyses of HCS coal sample

编号	$R_{O,max}$(%)	元素分析(%)					工业分析(%)			
		C	H	O	N	S	M_{ad}	A_d	V_{daf}	F_{Cd}
HCS	0.56	76.02	4.77	17.36	1.35	0.5	3.91	1.56	44.96	54.18

1.3　傅里叶变换红外光谱（FTIR）

采用德国BRUKER公司的VERTEX70傅里叶变换红外光谱仪对HCS煤进行FTIR测试，具有4 cm^{-1}的分辨率，进行了228次扫描，光谱范围400 ~ 4000 cm^{-1}。测试采用KBr压片法，将HCS煤样置于110 ℃烘箱中干燥5 h。称取干燥后的样品和KBr粉末按照1∶100比例混合，在玛瑙研钵中快速、轻柔研磨至均匀细粉，最后将其压制成0.5 mm左右的透明薄片。

1.4　X射线光电子能谱（XPS）

采用日本岛津公司的Axis Supra+型X射线光电子能谱仪对HCS煤进行XPS测试。分析器为半球型能量分析器，15 kW的单色化Al Kα射线，采用污染碳（284.8 eV）对电荷进行校正，通能55 eV，步长0.1 eV，真空度优于5×10^{-9} Pa。

1.5　固体核磁共振（^{13}C-NMR）

采用瑞士600 MHz超导核磁共振波谱仪对HCS煤进行^{13}C-NMR测试，采用交叉极化（CP）技术，外径为5 mm探头，核磁共振频率75.47 MHz，转速12 kHz，采样时间0.05 s，循环延迟5 s，数据采集累加扫描次数4000次。

1.6　等温吸附实验

为了研究煤对CH_4的吸附能力，利用等温吸附实验研究煤的吸附特性[27]。该等温吸附实验采

用容量法测定吸附量，实验样品进行平衡水处理，实验温度设计为 30 ℃、45 ℃、60 ℃、75 ℃、90 ℃，实验压力设计为 1 MPa、3 MPa、6 MPa、12 MPa、18 MPa、24 MPa、30 MPa、33 MPa、36 MPa，实验所用 CH_4 的体积分数为 99.9 %。从实验中可以获得煤在不同温度、压力下的 CH_4 吸附量，并绘制吸附等温曲线。

1.7 煤大分子模型构建

通过 FTIR、XPS、^{13}C-NMR 等实验，对 HCS 煤中芳香碳、脂肪碳和杂原子的存在形式进行了定性分析，利用元素分析，对其分子中各元素的数量进行定量分析，从而确定了 HCS 煤的分子式，利用 ACD Predictor 软件绘制出 HCS 煤的二维结构模型，计算模型的化学位移，将数据导入 G-NMR 软件计算得到模拟谱图数据，将实验数据和模拟数据导入 Origin 中进行对比，通过对二维结构模型进行不断调整，直到模拟谱图和实验谱图基本一致。将二维结构模型导入 Materials Studio 软件，在 Forcite 模块中进行能量优化、几何优化和退火处理，得到 HCS 煤的三维单分子模型。在 Amorphous Cell 模块中，将 8 个三维单分子装入一个具有周期性边界的晶胞中，再次进行能量优化、几何优化和退火处理，最终建立了 HCS 煤的三维大分子结构模型。

1.8 CH_4 吸附模拟

基于 GCMC 模拟方法，利用 Materials Studio 软件中的 Sorption 模块模拟了煤对 CH_4 的吸附行为，通过“Fixed pressure”任务获得了在不同温度、不同压力下的 CH_4 吸附量。模拟过程中采用 COMPASS 力场、Metropolis 算法及 Ewald & Group 求和法，其中静电相互作用和范德华作用的截止距离均设为 15.5 nm，平衡步骤和生产步骤分别设置为 1×10^5 和 1×10^6，其中 COMPASS 力场是已被成功证明是研究煤大分子相互作用的有效力场，并因其高精度而得到广泛应用[28]。为了纠正气体在高压下的非理想性，这里引入逸度（fugacity）来代替压力，模拟使用的逸度是实验压力根据 Peng-Robinson 方程结合 Matlab 进行转化所得，模拟使用的温度是实验温度经过单位换算得到的分别为 303.15 K、318.15 K、333.15 K、348.15 K、363.15 K。

2 结果与讨论

2.1 煤大分子结构表征

2.1.1 FTIR 分析

煤的红外光谱谱图可划分为 4 部分，即 700 ~ 900 cm^{-1} 的芳香结构；1000 ~ 1800 cm^{-1} 的含氧官能团；2800 ~ 3000 cm^{-1} 的脂肪结构和 3000 ~ 3600 cm^{-1} 的羟基基团[29]。运用 Origin 软件对煤样的红外数据进行分峰拟合及归属判断[30]。拟合曲线如图 1 所示，拟合参数见表 2。

由图 1（a）所示，在 900 ~ 700 cm^{-1} 的光谱范围内，苯环四取代和苯环二取代的相对含量分别是 46.62% 和 20.67%，说明煤中苯环取代方式主要是四取代和二取代。如图 1（b）所示，在 1800 ~ 1000 cm^{-1} 的范围内含氧官能团结构较为复杂，进行拟合得到 16 个吸收峰。波段在 1093.70 ~ 1256.29 cm^{-1} 为煤中含氧官能团中的 C-O 的伸缩振动，含量为 28.18%；1329.27 cm^{-1} 和 1372.79 cm^{-1} 为 $-CH_3$ 对称弯曲振动，含量为 11.68%；1419.66 cm^{-1} 的峰为 CH_2/CH_3 弯曲振动，含量为 6.29%；1450.90 ~ 1524 cm^{-1} 源于芳香烃的 C=C 伸缩振动，其含量为 15.24%；1561.50 cm^{-1} 和 1604.51 cm^{-1} 附近有两个峰，指示羰基在煤中在一定比例。由图 1（c）可以看出该区域主要包含三个吸收峰，在 2852.68 cm^{-1}、2896.97 cm^{-1}、2920.12 cm^{-1} 附近，相对积分面积分别为 23.47%、17.22%、27.09%，代表着对称 CH_2 的伸缩振动、CH 伸缩振动、不对称 CH_3 的伸缩振动，此外还存在对称 CH_3 的伸缩振动和不对称 CH_2 的伸缩振动。煤中羟基主要存在于端基和侧链中，羟基在断裂、交联键时具有很强的活化效应[31-32]，如图 1（d）所示，在 3244.15 cm^{-1} 存在主峰为环状缔合羟基氢键，占比为 36.83%，羟基醚氢键占比 22.52% 和羟基氢键占比 20.15% 次之，羟基 π 键合计 6.60%，占比最低，表明羟基与芳香 π 体系的直接作用较弱，煤中的羟基官能团以环状缔合羟基氢键为主。通过对 FTIR 谱图的解析为煤中芳香结构和脂肪结构的确定提供依据。

2.1.2 XPS 分析

XPS 是定性和定量研究表面元素存在形态最常用的分析技术[33]，运用 XPS 技术可用于研究煤中杂原子的存在形式[34]。HCS 煤的 XPS 宽扫曲线如图 2 所示，利用 PeakFit 软件对其中 C1s、N1s、O1s，S2p 窄谱进行分峰拟合，分峰拟合图如图 3 所示。HCS 煤中 C、O、N、S 元素的归属及相对面积见表 3。

煤中碳的存在形式主要有羧基（531.3 ± 0.2 eV）、碳氧键（532.8 ± 0.3 eV）以及羰基（534.1 ± 0.4 eV）等[35]从图 3（a）和表 3 可以看出碳原子的形态主

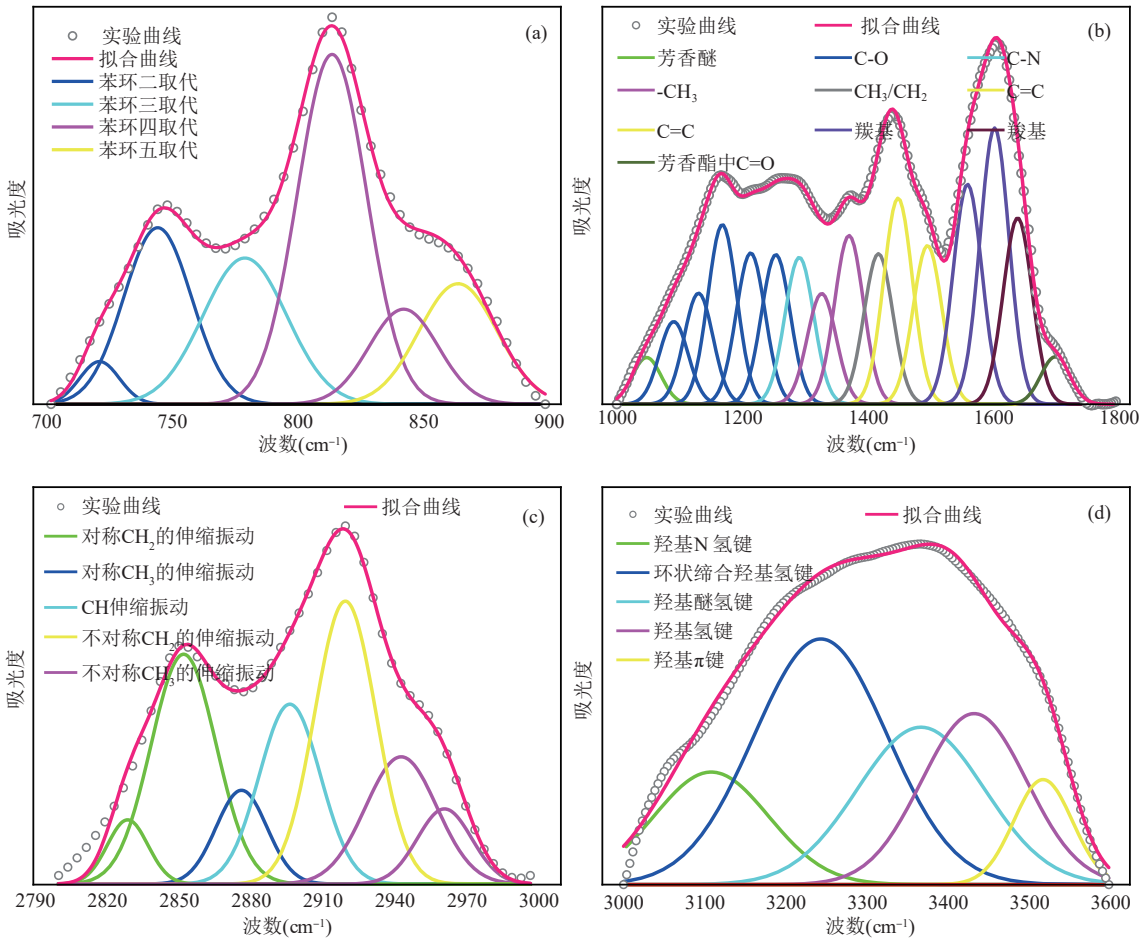


图 1　HCS煤FTIR拟合谱图（a. 芳香烃；b. 含氧官能团；c. 脂肪烃；d. 羟基基团）

Fig. 1　FTIR fitted spectra of HCS coal sample（（a）Aromatic；（b）Oxygen containing；（c）Fatty；（d）Hydroxyl）

要包括：C-C（76. 89%）、C-O（17. 57%）、-COO（5. 53%）。对氧元素的谱图进行拟合，共计拟合出3个特征峰，XPS不能区分醚基和羟基，C-O是醚基和羟基的总和，氧原子的存在形态主要包括C=O（8. 38%）、C-O（73. 92%）、-COO（17. 70%），说明煤中酚羟基和醚氧键占碳氧有机官能团的大部分。对氮元素的谱图进行拟合，共计拟合出4个特征峰，氮原子的存在形态主要包括吡啶氮（20. 48%）、吡咯氮（36. 64%）、质子化吡啶（22. 28%）和硝酸盐氮（20. 60%），说明煤中氮元素主要以吡啶和吡咯的形式存在。对硫元素的谱图进行拟合，共计拟合出4个特征峰，煤中硫元素主要以噻吩硫（75. 37%）的形态存在。通过对XPS谱图的解析为煤中杂原子的确定提供了依据。

2. 1. 3　^{13}C-NMR分析

HCS煤的^{13}C-NMR谱图可将其划分为脂肪族碳（0 ~ 60 × 10^{-6}）、芳香族碳（90 × 10^{-6} ~ 170 × 10^{-6}）和羰基碳（170 × 10^{-6} ~ 220 × 10^{-6}）3个主要区域。使用Origin软件参照各个碳化学位移归属[36]对^{13}C-NMR核磁谱图进行拟合处理，结果如图4所示，煤结构参数见表4。

根据表4中的HCS煤结构参数百分比，计算HCS煤样分子结构中芳香化合物的桥碳与周碳比（X_{BP}），其计算公式如式1所示：

$$X_{BP} = f_a^B/(f_a^H + f_a^P + f_a^S) = 0.21 \quad (1)$$

最终得出HCS煤的X_{BP}为0. 21，表明煤的分子结构中芳香化合物缩聚程度较低，将用于确定HCS煤的芳香环类型和数量。

2. 2　煤大分子结构模型构建

2. 2. 1　二维结构模型的构建及验证

HCS煤的X_{BP}为0. 21，由于苯环的X_{BP}值为0，二环萘、三环蒽和菲的X_{BP}值分别为0. 25和0. 4，故HCS煤分子结构以苯环和萘为主，蒽和菲为辅。通过不断调整HCS煤分子中芳香结构的类型和数量，使HCS煤样的X_{BP}值接近0. 21，结果见表5，此时X_{BP}值为0. 203，其中芳香碳95个。

表 2 HCS 煤 FTIR 拟合参数

Table 2 HCS coal FTIR fitting parameters

类别	波数(cm^{-1})	峰面积	相对含量(%)	归属
芳香结构	721.35	0.25	2.55	苯环二取代
	744.50	1.80	18.12	苯环二取代
	779.21	1.85	18.58	苯环三取代
	813.93	3.64	36.64	苯环四取代
	842.43	0.99	9.98	苯环四取代
	864.08	1.40	14.13	苯环五取代
含氧官能团	1050.63	4.07	1.95	芳香醚
	1093.70	7.19	3.46	C–O 伸缩振动
	1133.18	9.66	4.64	C–O 伸缩振动
	1171.06	15.63	7.51	C–O 伸缩振动
	1216.21	13.16	6.32	C–O 伸缩振动
	1256.29	13.02	6.25	C–O 伸缩振动
	1293.66	12.78	6.14	C–N 伸缩振动
	1329.27	9.64	4.63	$-CH_3$对称弯曲振动
	1372.79	14.68	7.05	$-CH_3$对称弯曲振动
	1419.66	13.10	6.29	CH_2/CH_3弯曲振动
	1450.90	17.93	8.61	芳香 C=C 伸缩振动
	1497.80	13.81	6.63	芳香 C=C 伸缩振动
	1561.50	19.13	9.19	羰基
	1604.51	24.04	11.55	羰基
	1641.36	16.22	7.79	羧基
	1701.18	4.13	1.98	芳香酯中 C=O
脂肪结构	2829.33	0.60	4.10	对称CH_2的伸缩振动
	2852.68	3.43	23.47	对称CH_2的伸缩振动
	2876.82	1.09	7.48	对称CH_3的伸缩振动
	2896.97	2.51	17.22	CH 伸缩振动
	2920.12	3.95	27.09	不对称CH_2的伸缩振动
	2943.41	2.08	14.21	不对称CH_3的伸缩振动
	2961.48	0.94	6.42	不对称CH_3的伸缩振动
羟基基团	3109.13	4.71	13.65	羟基 N 氢键
	3244.15	12.71	36.83	环状缔合羟基氢键
	3367.58	7.77	22.52	羟基醚氢键
	3433.16	6.95	20.15	羟基氢键
	3518.03	2.36	6.84	羟基 π 键

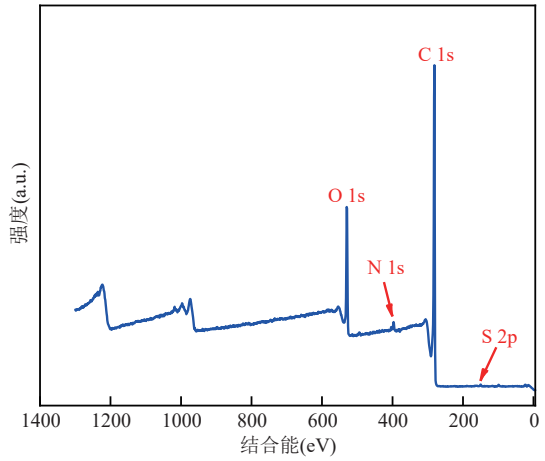


图 2 HCS 煤 XPS 宽扫谱图

Fig. 2 XPS spectrum of HCS coal sample

由煤样的工业分析和元素分析结果（表 1）可知 HCS 煤属于长焰煤且碳元素含量为 76.02%；由 ^{13}C–NMR 分析结果（表 4）可知，HCS 煤的芳碳率和总脂肪碳率分别为 55.43% 和 40.16%。据此计算得到煤中碳原子 171 个，其中脂肪碳为 69 个，根据氧碳原子比 0.17、氮碳原子比 0.015，得出煤中氧原子为 29 个、氮原子为 2 个。基于 XPS 分析的结果，确定氮原子以吡咯和吡啶的形式存在，在模型中设置了 1 个吡咯和 1 个吡啶。由于煤中硫元素含量很低，只有 0.5%，计算得出的硫原子个数不足 1 个，因此在构建模型的过程中没有考虑硫元素。

依据所确定的各类结构单元，在 ACD Predic-

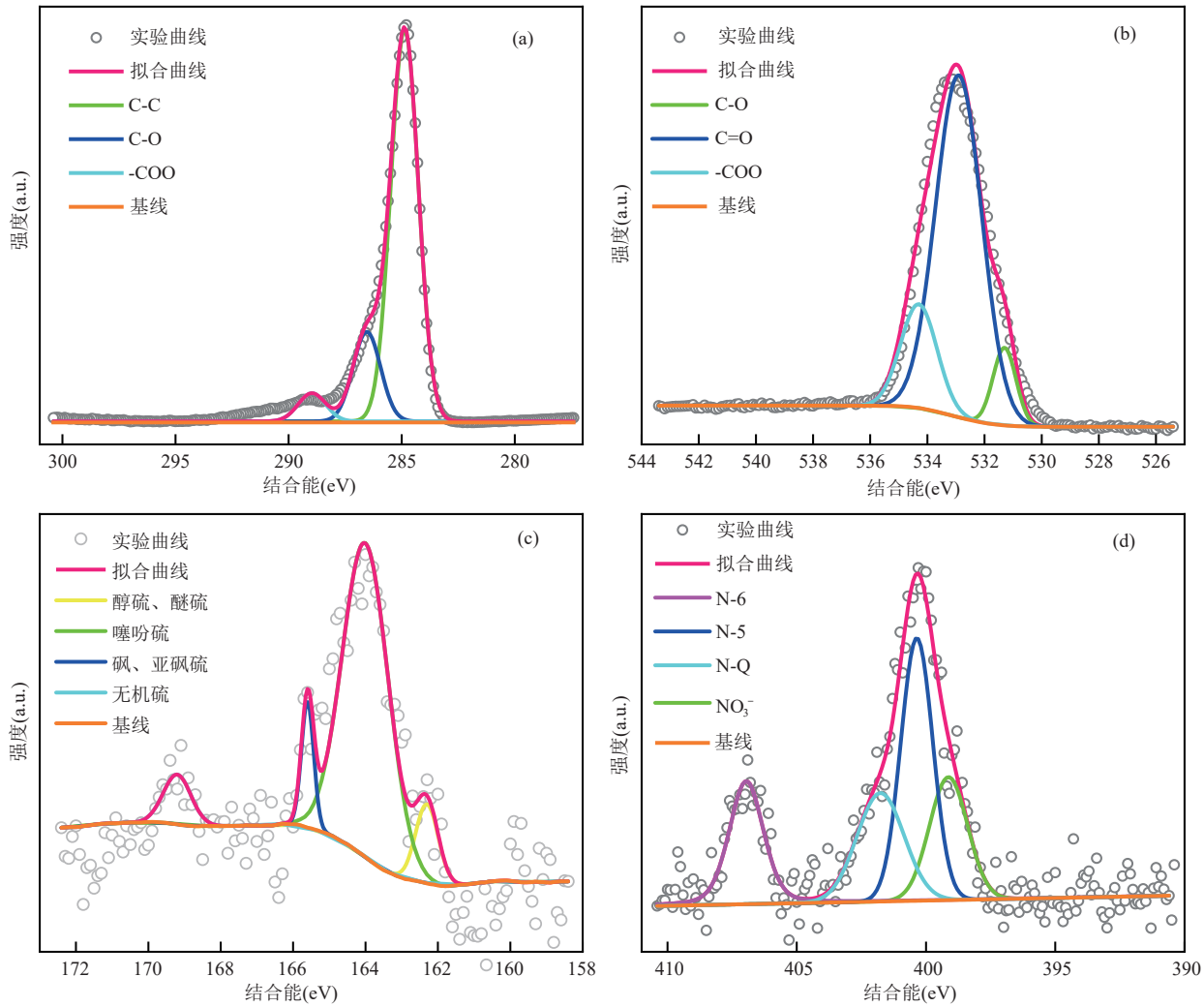


图 3　HCS煤XPS分峰拟合谱（（a）C1s；（b）O1s；（c）N1s；（d）S2p）

Fig. 3　XPS fitting spectra of HCS coal sample（（a）C1s；（b）O1s；（c）N1s；（d）S2p）

表 3　HCS煤中C、O、N、S元素的归属及相对面积

Table 3　Assignment and relative area of C, O, N, and S elements in HCS coal

元素	结合能(eV)	相对面积(%)	归属
C	284.9	76.89	C–C
	286.5	17.57	C–O
	289.0	5.53	–COO
O	531.3	8.38	C=O
	532.9	73.92	C–O
	534.3	17.70	–COO
N	399.0	20.48	N–6
	400.3	36.64	N–5
	401.8	22.28	N–Q
	407.0	20.60	NO_3^-
S	162.3	9.41	醇硫、醚硫
	164.0	75.37	噻吩硫
	165.6	8.05	砜和亚砜硫
	169.2	7.17	无机硫

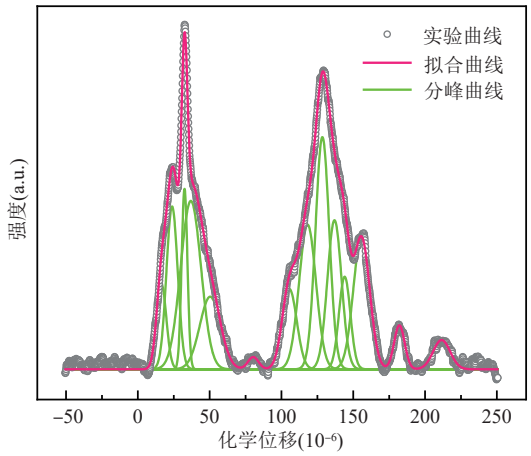


图 4　HCS煤^{13}C-NMR拟合图

Fig. 4　^{13}C-NMR spectrum of HCS coal sample

tor软件中绘制初始的HCS煤平面结构模型并计算碳原子的化学位移，利用G–NMR软件得出平面结构模型的^{13}C–NMR的计算谱，通过调整平面模型

表 4 HCS 煤结构参数

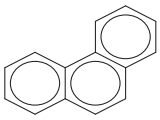
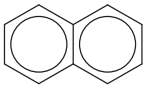
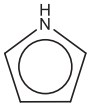
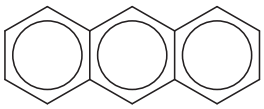
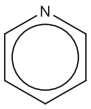
Table 4 Structural parameters of HCS coal sample

fa	fa^C	fa'	fa^N	fa^H	fa^P	fa^S	fa^B	fal	fal^*	fal^H	fal^O
59.84	4.41	55.43	24.34	31.10	9.89	4.81	9.64	40.16	12.19	27.37	0.60

注：fa-总芳香碳率；fa^C-羰基碳率；fa'-芳香环中的碳率；fa^N-非质子化芳碳率；fa^H-质子化芳碳率；fa^P-氧接芳碳率；fa^S-侧枝芳碳率；fa^B-桥接芳碳率；fal-总脂肪碳率；fal^*-甲基碳或季碳率；fal^H-亚甲基或次甲基碳率；fal^O-氧接脂肪碳率

表 5 HCS 煤芳香结构的类型和数量

Table 5 Types and quantities of aromatic structures in HCS coal

芳香结构	数量(个)	芳香结构	数量(个)
	3		1
	4		1
	1		1

中各结构的连接形式使其 ^{13}C-NMR 的计算谱与实验谱相近，结果如图 5 所示。最终确定 HCS 煤的平面结构模型如图 6 所示，分子式为 $C_{171}H_{178}O_{29}N_2$，分子量为 2725，结构参数见表 6。模拟所得元素含量和实验元素分析的百分含量（表 1）结果具有良好的一致性，其中碳、氧、氮元素的百分含量都在合理误差范围仅氢元素含量差异较大，这是因为在实际煤样的元素组成中，硫是不可忽视的元素组分，其原子占比会直接影响其他元素的比例分配，而在构建煤结构模型时未将硫元素考虑在内，从而造成的氢元素比例出现偏差[16]；也可能是由于元素氢的相对活性，导致氢元素容易受到外部因素的影响，从而造成模型中氢元素含量偏高[37]。基于此，说明二维平面模型的构建具有合理性。

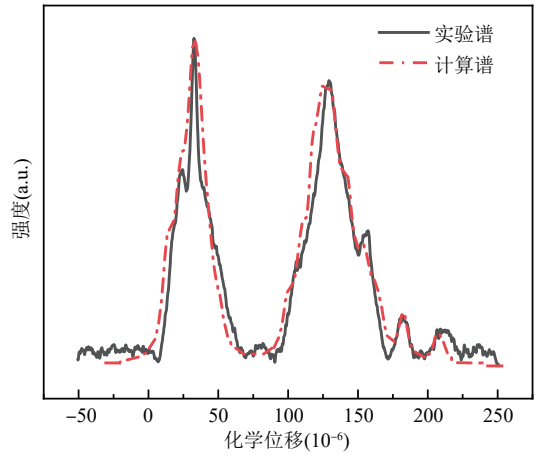


图 5 HCS 煤的结构模型 ^{13}C-NMR 计算图谱与实验图谱

Fig. 5 Experimental and calculated ^{13}C-NMR spectrum of HCS coal sample

表 6 HCS 煤结构模型的结构参数

Table 6 Structure parameters of macro-molecular structure model of HCS coal sample

分子式	分子量	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	S(%)
$C_{171}H_{178}O_{29}N_2$	2725	75.50	6.59	17.03	1.03	0

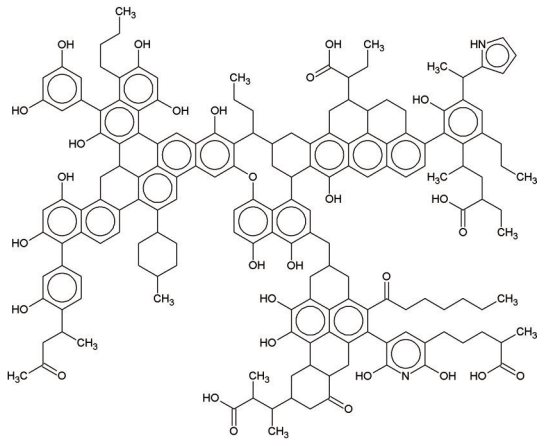


图 6 HCS 煤平面结构模型

Fig. 6 Planar structural model of HCS coal sample

2.2.2 三维结构模型的构建及验证

利用 Materials Studio 软件对 HCS 煤平面模型进行几何优化及退火处理。几何优化采用 Geometry Optimization 算法，选择 Dreiding 力场，Dreiding 力

场综合了多种计算方法，打破了仅能使用于小分子体系的传统力场，更适合应用于平面模型的几何优化，提高煤分子进行几何优化的效率[38]。几何优化后，继续采用Anneal进行高温弛豫，每次循环结束后对输出结果再次进行分子力学优化[39]。

选取模拟结果中能量最低的结构作为HCS煤的最优几何构型，如图7所示，结构中部分脂肪键发生扭转，键角变化。模型优化前后的能量组成见表7，经过几何优化及退火处理后，总能量从8353.6 kJ/mol下降到824.7 kJ/mol，最终模型能量的构成中价电子能大于非成键能，表明价电子能是保持煤结构稳定的主要因素。

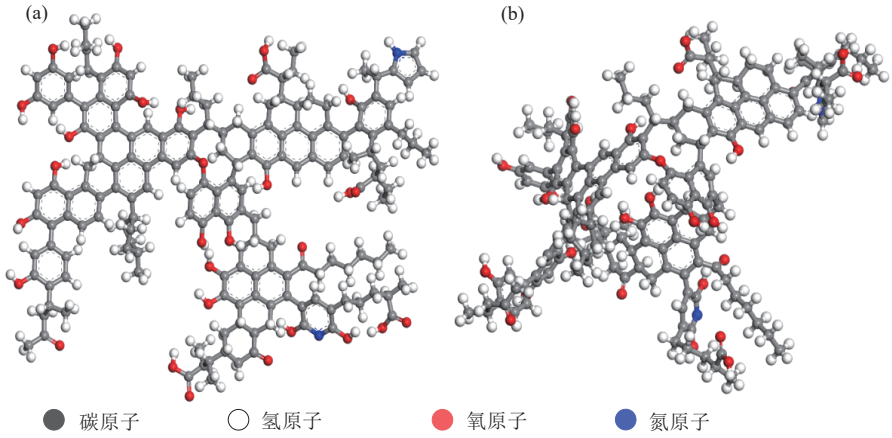


图7　HCS煤分子模型（a为初始模型；b为最低能量构型）

Fig. 7　Molecular modelling of HCS coal sample（（a）initial model；（b）lowest energy configuration）

表7　模型优化前和退火动力学模拟后能量对比

Table 7　Comparison of energy before model optimisation and after annealing kinetic simulation

项目	总能量	Valence energy(kcal·mol^{-1})				Non-bond energy(kcal·mol^{-1})		
	(kcal·mol^{-1})	Bond	Angle	Torsion	Inversion	Hydrogen bond	van der Waals	Electrostatic
初始	8353.6	2464.9	86.6	253.2	6.4	−3.5	5570.1	−24.2
最终	824.7	106.4	140.1	169.3	5.5	−5.4	421.3	−12.4

利用Materials Studio软件中的Amorphous Cell（AC）模块将8个优化后的HCS煤分子随机添加到尺寸为40 Å × 40 Å × 40 Å的晶胞中，设置周期性边界条件，并进行几何优化和退火动力学模拟，选定能量最低的构型体系作为周期性边界条件下HCS煤大分子结构模型，如图8所示。根据Zheng等[40]提出的方法计算模型的真密度从而验证模型的合理性，经过计算可得HCS煤分子结构模型真密度为1.37 g/cm^3。模拟计算所得模型真密度与长焰煤实际密度[41]（1.41 g/cm^3）相比略小，主要是由于实际长焰煤中还存在一定量的矿物质，模型构建过程中只考虑到煤中相应的有机组分，故模拟密度会略小于实际密度，基于此，说明构建的HCS煤大分子结构模型是合理的。

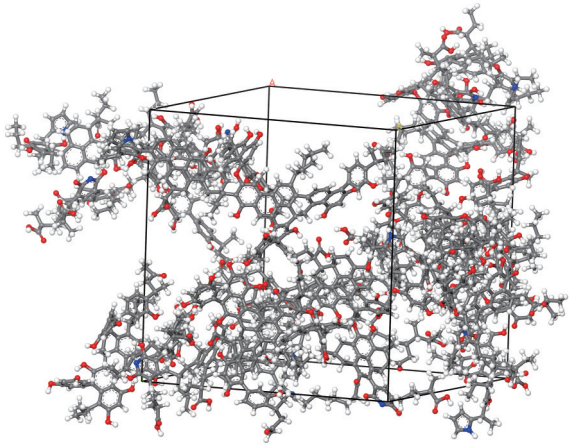


图8　HCS煤大分子结构模型

Fig. 8　Structural modelling of HCS coal macromolecules

2.2.3　孔隙结构特征

煤的静态吸附性能主要取决于吸附位点的数目和分子间的相互作用[42]，前者受孔隙结构特征的影响，后者受表面化学性质的支配[43-44]。因此，煤的孔隙特征对于了解CH_4吸附行为至关重要[45]。利用Materials Studio软件中的Atom Volumes & Surfaces工具来计算孔隙结构，HCS煤孔隙结构如图9所示。孔隙率作为表征孔隙结构的因素之一，采用半径为1.3 Å的He探针计算HCS煤模

型的孔隙率，氦气分子的直径为0.26 nm，煤中孔隙率为15.21%。

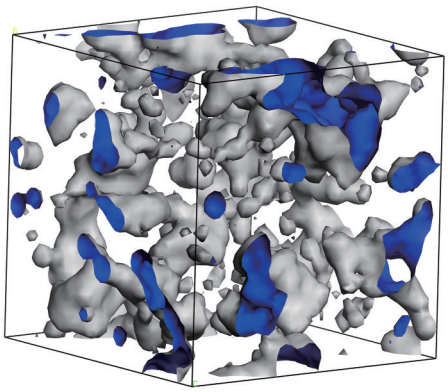


图9 HCS煤孔隙结构

Fig. 9 Pore structure of HCS coal sample

由于模型尺寸的限制，在本研究分析的HCS煤大分子结构模型中只观察到了微孔（0.8 ~ 2 nm）未观察到介孔（2 ~ 50 nm）和大孔（>50 nm），为了更加明确地了解煤的微孔结构差异，采用探针插入法，将Connolly半径逐渐增大（0.1 – 8 Å）的球形探针随机插入到煤模型中根据探针分子的不同大小，通过区分自由孔体积来计算孔径分布[46]（PSD），如图10所示，当探针分子直径为1.8 Å时，PSD曲线的值达到最大，并且发现所有孔径都小于16 Å，说明HCS煤模型中的孔隙由微孔组成[47]。这与You等[48]报告的模拟结果基本一致，煤中大量的微孔有利于增强CH_4在其表面的吸附。

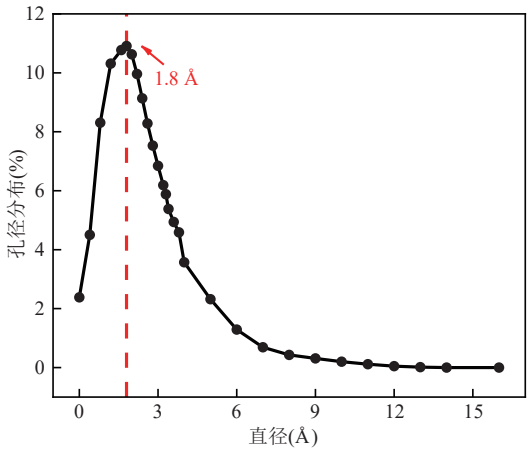


图10 孔径分布

Fig. 10 Pore size distribution

2.3 煤中CH_4吸附特征

2.3.1 CH_4分子模型

利用Materials Studio软件构建CH_4分子模型，采用与之前煤模型优化相同的方法对其处理。优化后的CH_4分子模型作为吸附过程中的吸附物，如图11所示，CH_4分子模型中C–H键的平均长度为1.090 Å，H–C–H键的平均角度为109.471°。

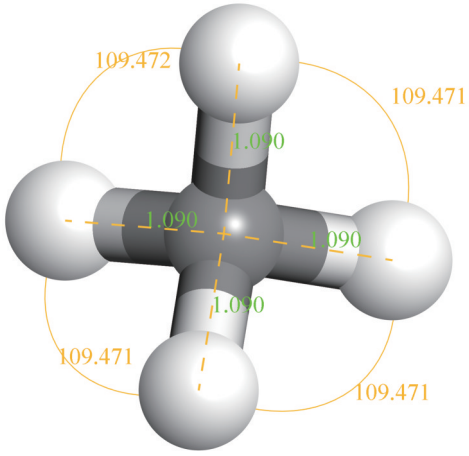


图11 CH_4分子模型

Fig. 11 Molecular modelling of CH_4

2.3.2 等温吸附实验分析

根据实验结果绘制等温吸附曲线如图12所示，结果表明：相同温度下，当压力小于12 MPa时，吸附量呈线性增加趋势；12 ~ 30 MPa阶段吸附量增速变缓；压力大于30 MPa时，吸附量趋于稳定或略有增加。相同压力下，当温度在30 ~ 45 ℃时，吸附量降低速率较大；45 ~ 75 ℃时，吸附量降低速率较小或略有增加；75 ~ 90 ℃时，部分压力下的吸附量有小幅度增加。这与其他等温吸附实验研究一致，殷珂等[49]利用淮南阜康矿区低煤化烟煤进行高温高压吸附实验表明压力对煤吸附甲烷具有正效应，随着压力的增加，正效应逐渐减弱；温度对煤吸附甲烷具有负效应，随着温度的增加，负效应逐渐增强[50]。

2.3.3 过量吸附等温线

通过模拟得到的吸附量代表绝对值，而通过实验得到的吸附量代表过量值[51-52]。为了便于更有效地比较实验数据和模拟数据之间的吸附等温线结果，需要模拟结果中的绝对吸附量转换为过量吸附量。绝对吸附量与过量吸附量的关系如式2所示：

$$N_{ex} = N_{ad} - \rho_g V_P \tag{2}$$

式中N_{ex}和N_{ad}分别表示过量吸附量和绝对吸附量，$cm^3 \cdot g^{-1}$；ρ_g表示一定温度和压力条件下CH_4密度，$g \cdot cm^{-3}$；V_P表示孔隙体积，cm^3；孔隙体积的测定采用He探针，动态半径为1.3 Å。

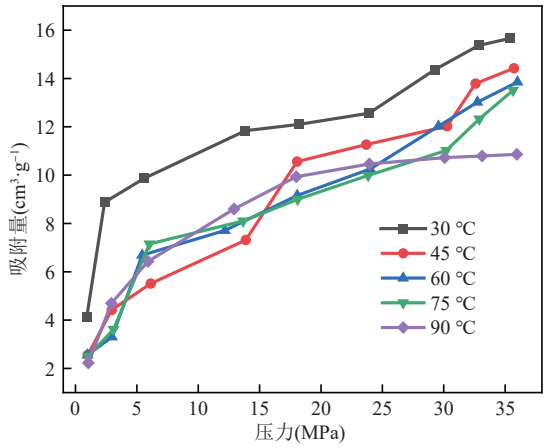


图 12　实验等温吸附曲线

Fig. 12　Experimental isothermal adsorption curves

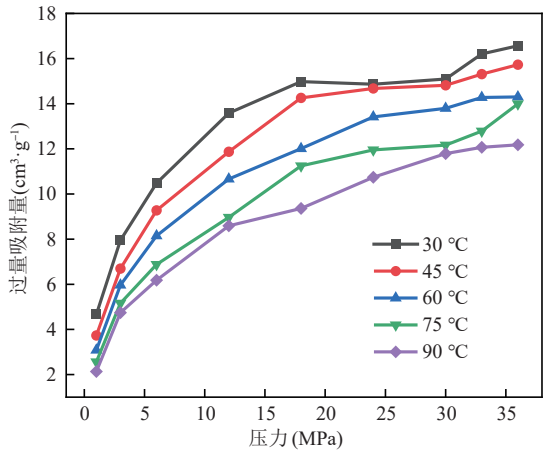


图 13　过量吸附等温曲线

Fig. 13　Excess adsorption isothermal curve

图 13 为模拟绝对等温吸附曲线转换后的过量吸附等温曲线，结合图 12 可知，实验和模拟得到的 CH_4 吸附等温线趋势基本一致但具体数值存在偏差，实验数据小于模拟数据，Song 等[53]也进行了模拟和实验的对比，同样发现实验吸附量低于模拟结果，一方面是因为在构建煤大分子模型的过程中只考虑了有机大分子的结构，忽略了无机部分（例如石英、黄铁矿等矿物），导致大分子模型的孔体积和比表面积偏高，因而显现出的模拟吸附量较高；另一方面在吸附实验中实际使用的煤样，在预处理过程中会一定程度上产生缺陷，如部分孔隙发生坍塌、表面出现磨损等。这些缺陷会导致煤样内部的孔容与比表面积显著下降，因而得到的实验吸附量较低[54]。

2.3.4　CH_4 吸附模拟分析

Langmuir 模型是煤层气研究中应用最广泛的 CH_4 单组分吸附模型，已被广泛应用于煤样中 CH_4 吸附分析，在模拟压力范围内，利用 Langmuir 模型对数据进行拟合。具体方程如式 3 所示：

$$V = \frac{abx}{1 + bx} \tag{3}$$

式中，V 表示平衡吸附量，$cm^3 \cdot g^{-1}$；a 表示最大吸附量，$cm^3 \cdot g^{-1}$；b 表示吸附平衡常数，MPa^{-1}；x 表示当前压力，MPa。

Langmuir 拟合参数如表 8 所示，模拟吸附等温线的拟合相关性 R^2 均大于 0.98。模拟吸附曲线如图 14 所示，相同压力下，随着温度的升高吸附量呈现线性下降趋势。这是因为煤吸附 CH_4 过程为放热过程当温度升高时，体系会向抑制放热反应的方向移动，即促进 CH_4 分子从煤中解吸。在相同温度下，当逸度小于 10 MPa 时，CH_4 吸附量迅速增加，10 ~ 25 MPa 时，CH_4 吸附量缓慢增加，大于 25 MPa 时，吸附量趋于稳定或略有下降。本

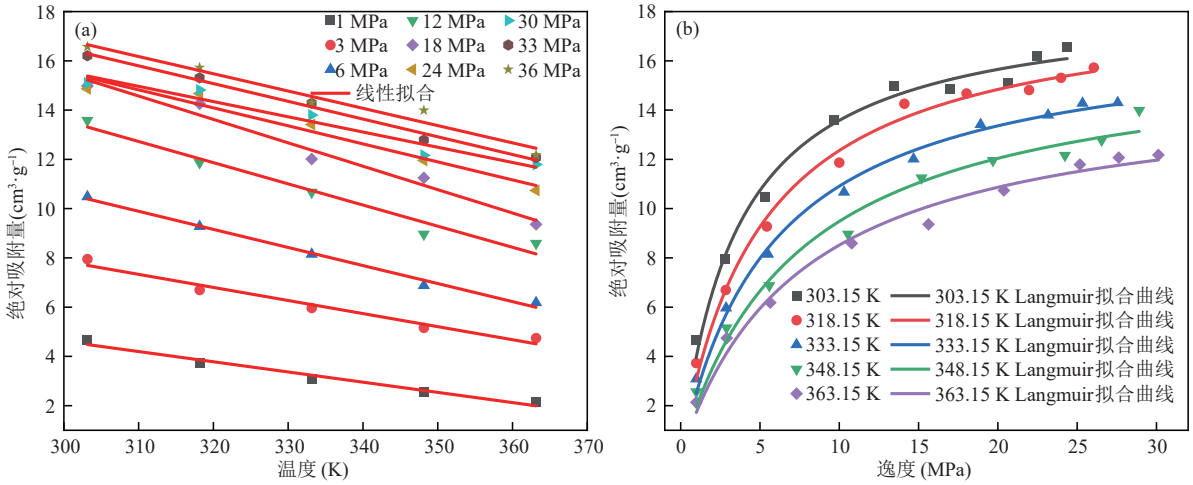


图 14　绝对吸附曲线（a 为等压，b 为等温）

Fig. 14　Adsorption isotherm curve（（a）isobaric；（b）isothermal）

表 8 HCS 煤 Langmuir 拟合参数

Table 8 HCS coal Langmuir fitting parameters

煤样	温度(K)	a(cm^3·g^{-1})	b(MPa^{-1})	R^2
HCS	303.15	18.47	0.28	0.98
	318.15	18.07	0.21	0.99
	333.15	17.24	0.18	0.99
	348.15	16.50	0.14	0.98
	363.15	15.63	0.13	0.99

次模拟压力范围较广但 CH_4 吸附量变化趋势与低压模拟研究基本一致，Chen 等[55] 基于 CH_4 吸附模拟研究表明长焰煤 CH_4 吸附量在 0 ~ 2 MPa 区间内呈快速上升趋势，2 ~ 4 MPa 区间内吸附量增速明显放缓，4 ~ 8 MPa 区间内，吸附量逐渐趋于饱和。这是因为随着逸度升高，CH_4 分子的动能增大，提高了 CH_4 分子与煤表面吸附位点发生有效碰撞的概率，从而促进吸附量的增长直至达到饱和[56]。

随着压力的增加，CH_4 分子在孔隙中的浓度分布也有所变化，不同压力下 CH_4 分子孔隙中的浓度分布如图 15 所示，红色部分表示 CH_4 分子浓度。在吸附的初始阶段，CH_4 分子优先吸附在较大微孔中，随着压力的增加，CH_4 分子也开始占据更小的微孔。这一分析与 Wang 等[57] 关于 CH_4 吸附孔隙位置与压力变化的研究结论相符，煤在压力作用下部分孔隙由单个大孔隙转变为多个小孤立孔隙，连通性降低，孔隙结构的变化使得甲烷吸附位点从最初的较大微孔逐渐往更小的微孔富集。

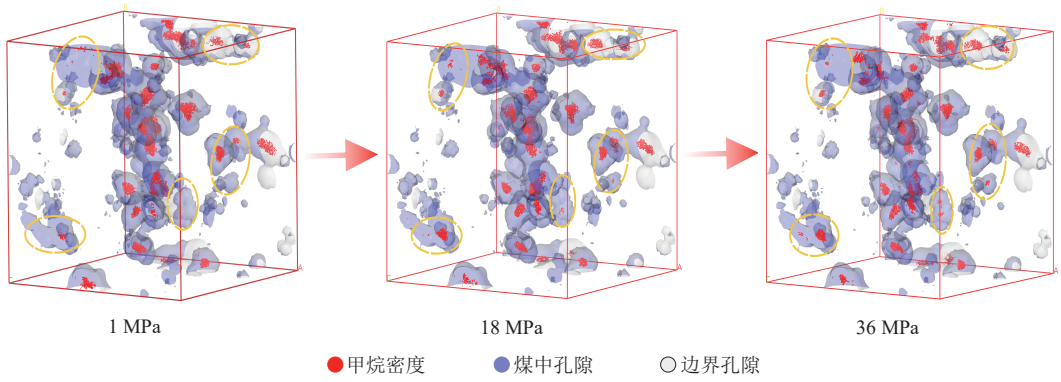


图 15 不同压力下 CH_4 浓度分布

Fig. 15 CH_4 concentration distribution under different pressures

针对尼勒克长焰煤开展大分子模型构建及 CH_4 吸附特征分析，从微观角度分析了不同温度、压力以及 CH_4 分子在不同孔隙内的吸附情况，再结合等温吸附实验数据，结果证明实验吸附量和模拟吸附量趋势保持一致，随着压力增加 CH_4 分子优先吸附在较大孔隙，后续吸附在相对小的孔隙内。本次研究为煤中 CH_4 吸附特征在分子尺度上进行分析提供了理论方法，可以解决传统实验“取样有限、成本高”的问题；在资源勘查阶段可以精确定位甜点区减少勘查成本[58]，同时为后续尼勒克地区煤层气注热增产、CH_4 和 CO_2 竞争吸附、精准优化压裂核心工艺的参数等研究提供了模型基础，对尼勒克地区低阶煤能源开发具有现实指导意义。

3 结 论

（1）HCS 煤分子结构中芳香桥碳与周碳比（X_{BP}）为 0.21；芳香结构中苯环四取代占比最高为 46.62%；亚甲基是主要的脂肪结构，占比 54.66%，甲基和次甲基分别为 28.12%、17.22%；杂原子中氧包含 1 个醚键、17 个羟基、3 个羰基、4 个羧基；氮以吡啶和吡咯的形式存在。

（2）HCS 煤分子式为 $C_{171}H_{178}O_{29}N_2$，分子量为 2725，利用 Materials Studio 软件构建三维煤大分子结构模型，对其进行分子力学及分子动力学优化，煤分子体系总势能从 8353.6 kJ/mol 下降到 824.7 kJ/mol，设置周期性边界，使模型变得越发紧凑，键角更加弯曲。煤中孔隙以微孔为主，孔隙率达 15.21%，孔径分布临界峰值为 1.8 Å。

（3）物理模拟和数值模拟得到的 CH_4 吸附等温线趋势基本一致。相同压力下，随着温度的升高吸附量呈现线性下降趋势；相同温度下，当压力小于 10 MPa 时，吸附量迅速增加，10 ~ 25 MPa 时，缓慢增加，压力大于 25 MPa 时，吸附量趋于稳定或略有下降，CH_4 分子优先吸附在较大微孔，最后占据更小的微孔。

参考文献：

[1] ZOU C N, MA F, PAN S Q, et al. Earth energy evolution,

human development and carbon neutral strategy[J]. Petroleum Exploration and Development, 2022, 49(2): 468 - 488.
[2] 鞠玮,陶树,杨兆彪,等. 中国深部煤层气研究与勘探开发现状及其发展趋势[J]. 石油实验地质,2025,47(1):9 - 16.
[3] 吴裕根,门相勇,娄钰. 我国"十四五"煤层气勘探开发新进展与前景展望[J]. 中国石油勘探,2024,29(1):1 - 13.
[4] 李金雨,李懿欣,纪和,等. 无烟煤聚集态分子模型的构建与验证[J]. 煤炭转化,2025,48(1):1 - 11.
[5] 周鸿璞,李振涛,白小虎. 煤吸附甲烷能力的影响因素研究进展[J]. 西部探矿工程,2012,24(7):169 - 172.
[6] GENG J B, LIU C Y, ZHANG H, et al. Coupled variation of pressure and temperature for methane adsorption in coal seam under three initial pressures[J]. Adsorption, 2024, 30(6): 1137 - 1152.
[7] 李勇,郭涛,刘欣妍,等. 中国低煤阶煤层气资源潜力及发展方向[J]. 石油与天然气地质,2024,45(6):1537 - 1554.
[8] 陈河青,杨兆彪,李道清,等. 新疆准噶尔盆地白家海凸起深部煤层气孔渗系统特征[J]. 煤田地质与勘探,2024,52(6):33 - 43.
[9] 魏虎,林进,王香增,等. 鄂尔多斯盆地东南缘深部8#煤储层地质特征及含气性主控因素分析[J]. 现代地质,2025,39(5):1316 - 1331.
[10] 王丙乾,刘子强. 新疆尼勒克县胡吉尔台南部矿区煤层气成藏研究[J]. 中国煤层气,2023,20(5):8 - 11.
[11] XIE K C. Structure and Reactivity of Coal[M]. New York Springer-Verlag Press, 2015: 1 - 27.
[12] LIU H D, ZHANG H, WANG J P, et al. Construction of macromolecular model of coal based on deep learning algorithm[J]. Energy, 2024, 294: 130856.
[13] 马东民,唐晨璐,陈跃,等. 基于分子结构差异的镜/暗煤纳米孔隙对H2O吸附的影响[J]. 现代地质,2025,39(5):1349 - 1362.
[14] 崔馨,严煌,赵培涛. 煤分子结构模型构建及分析方法综述[J]. 中国矿业大学学报,2019,48(4):704 - 717.
[15] MATHEWS J P, CHAFFEE A L. The molecular representations of coal-A review[J]. Fuel, 2012, 96(7):1 - 14.
[16] 张志军,王露,李浩. 煤分子结构模型构建及优化研究[J]. 煤炭科学技术,2021,49(2):245 - 253.
[17] ZHA W, LIN B Q, LIU T. Construction of Pingdingshan coal molecular model based on FT-IR and ^{13}C-NMR[J]. Journal of Molecular Structure, 2022, 1262: 132992.
[18] JIANG B Y, HUANG J S, YU C F, et al. Experimental and theoretical study on molecular structure construction of Hongliulin coal[J]. Fuel, 2023, 349: 128708.
[19] DING C, LI Z X, HU D J, et al. Construction of macromolecular model and analysis of oxygen absorption characteristics of Hongyang No. 2 coal mine[J]. Arabian Journal of Chemistry, 2023, 16(5): 104662.
[20] 孙臣林,张伟,黄超,等. 新疆尼勒克煤田西山窑组煤岩和煤质特征分析[J]. 西部探矿工程,2015,27(2):140 - 142.
[21] 李明宅,曹毅民,丁蓉,等. 大宁—吉县区块深层煤岩气赋存产气特征与储量估算方法指标探讨[J]. 中国石油勘探,2024,29(4):142 - 155.
[22] 孟雅,李治平,唐书恒,等. 中、高阶煤样甲烷吸附应变及渗透性实验分析[J]. 煤炭学报,2021,46(6):1915 - 1924.
[23] WEN Z H, WANG Y P, WEI J P, et al. Study on molecular model construction and gas adsorption simulation of anthracite in the Qinshui Basin[J]. Langmuir, 2023, 39(36): 12944 - 12955.
[24] 相建华,曾凡桂,梁虎珍,等. $CH_4/CO_2/H_2O$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.
[25] SONG W H, YAO J, MA J S, et al. Grand canonical Monte Carlo simulations of pore structure influence on methane adsorption in micro-porous carbons with applications to coal and shale systems[J]. Fuel, 2018, 215: 196 - 203.
[26] MENG J Q, ZHONG R Q, LI S C, et al. Molecular model construction and study of gas adsorption of Zhaozhuang coal[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(9): 9727 - 9737.
[27] 张晓东,桑树勋,秦勇,等. 不同粒度的煤样等温吸附研究[J]. 中国矿业大学学报,2005,(4):427 - 432.
[28] ZHAO Y A, WANG X L, DONG Z Y, et al. Adsorption behavior of methane in thermally altered coals: A molecular simulation study[J]. Fuel, 2025, 398: 135526.
[29] 郝盼云,孟艳军,曾凡桂,等. 红外光谱定量研究不同煤阶煤的化学结构[J]. 光谱学与光谱分析,2020,40(3):787 - 792.
[30] 惠鹏,马东民,陈跃,等. 中低煤阶镜煤/暗煤大分子结构及对甲烷吸附的影响[J]. 煤炭转化,2023,46(3):25 - 38.
[31] 葛涛,李洋,WANG MENG,等. 山西高硫气肥煤结构表征与分子模型构建[J]. 光谱学与光谱分析,2020,40(11):3373 - 3378.
[32] 白来平,李振,姚雷,等. 神府富油煤不同显微组分分子结构特性研究[J]. 煤炭工程,2025,57(3):197 - 205.
[33] 吴璇,吴正龙. X射线光电子能谱(XPS)谱图的分峰拟合[J]. 中国无机分析化学,2025,15(1):64 - 72.
[34] 张晨,张松航,唐书恒,等. 不同煤阶煤大分子模型构建及对比[J]. 现代地质,2025,39(3):839 - 855.
[35] 相建华,曾凡桂,李彬,等. 成庄无烟煤大分子结构模型及其分子模拟[J]. 燃料化学学报,2013,41(4):391 - 399.
[36] 李元吉,代诚欣,孟上九,等. ^{13}C-NMR、FT-IR、Raman和建模技术对烟煤和无烟煤分子结构的应用研究[J]. 太原理工大学学报,2024,55(6):1063 - 1072.
[37] LIU Y X, HAO C M, WANG Z Y, et al. Micropore distribution and methane adsorption process and mechanism in bituminous coals: A molecular dynamics simulation study[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2024, 12(2): 112139.
[38] 黄亮,徐侦耀,陈秋桔,等. 页岩变形干酪根中甲烷吸附-解吸特征分子模拟[J]. 石油与天然气地质,2025,46(3):995 - 1005.
[39] 郭伟,杨盼曦,俞尊义,等. 陕北富油煤分子模型构建及其热解提油分子动力学特性[J]. 煤田地质与勘探,2024,52(7):132 - 143.
[40] ZHENG M, LI X X, LIU J, et al. Initial chemical reaction simulation of coal pyrolysis via ReaxFF molecular dynamics[J]. Energy & Fuels, 2013, 27(6): 2942 - 2951.

[41] 李文静. 长焰煤的结构与理化性质研究[J]. 硅谷,2014,7(13):157 + 167.

[42] 李树刚,周雨璇,胡彪,等. 低阶煤吸附孔结构特征及其对甲烷吸附性能影响[J]. 煤田地质与勘探,2023,51(2):127 - 136.

[43] 李奇,吴勇,乔磊. 深部中阶煤孔结构的压汞—液氮联合表征及孔隙分形特征[J]. 石油实验地质,2025,47(1):130 - 142.

[44] 董博,曹代勇,魏迎春,等. 煤变质作用的构造物理化学机理实验研究进展[J]. 现代地质,2024,38(4):892 - 909.

[45] 胡鑫,姚卫江,胡正舟,等. 准噶尔盆地白家海地区西山窑组深部煤岩储层孔隙结构表征及发育主控因素[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2024,48(4):12 - 23.

[46] QIAN L, RUI Z, YI D C, et al. CH4 adsorption capacity of coalbed methane reservoirs induced by microscopic differences in pore structure[J]. Unconventional Resources, 2024, 4, 100097.

[47] YANG Z Y, YIN Z Q, XUE W Y, et al. Construction of Buertai coal macromolecular model and GCMC simulation of methane adsorption in micropores [J]. ACS omega, 2021, 6 (17): 11173 - 11182.

[48] YOU J, TIAN L, ZHANG C, et al. Adsorption behavior of carbon dioxide and methane in bituminous coal: A molecular simulation study [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2016, 24(9): 1275 - 1282.

[49] 殷珂,傅雪海,陈峰,等. 准南阜康矿区低煤化烟煤高温高压吸附实验及深部吸附气含量预测[J]. 中国科技论文,2022,17(1):72 - 77.

[50] 刘统,焦白卓,林柏泉,等. 低孔低渗煤甲烷动态扩散-吸附4D可视化物理模拟实验探索[J]. 煤田地质与勘探,2025,53(12):157 - 172.

[51] 包庆林,邓恩德,马子杰,等. 黔西煤储层孔隙结构特征与储气性研究:以戴家田煤矿D1井为例[J]. 现代地质,2024,38(6):1532 - 1544.

[52] 王梓麟,时婧玥,杨英,等. 深层煤岩孔隙结构表征及压裂缝导流能力影响因素[J]. 吉林大学学报(地球科学版),2025,55(4):1061 - 1076.

[53] SONG Y, JIANG B, QU M J. Molecular dynamic simulation of self-and transport diffusion for $CO_2/CH_4/N_2$ in low-rank coal vitrinite[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3): 3085 - 3096.

[54] JIA J Z, WANG D M, LI B, et al. Molecular simulation study on the effect of coal metamorphism on the competitive adsorption of CO_2/CH_4 in binary system[J]. Fuel, 2023, 335: 127046.

[55] CHEN X J, WANG X D, ZHAO S, et al. Effect of moisture on methane adsorption characteristics of long-flame coal[J]. ACS omega, 2022, 7(19): 16670 - 16677.

[56] FEI Z, JIN L, LU X, et al. Pore structure and gas content evaluation of coal-rock gas using well log data[J]. Unconventional Resources, 2025, 8, 100247.

[57] WANG H, XING J H, DENG X P. Molecular simulation of the pore structure and adsorption properties of coal under compression stress[J]. Energy & Fuels, 2023, 37(3): 1887 - 1895.

[58] 李胜利,张亚雄,于兴河,等. 含煤层系相控型致密气储层非均质性评价的沉积要素与甜点预测策略:以鄂尔多斯盆地为例[J]. 地学前缘,2025,32(5):389 - 403.