

光譜學應用於評估煤生油潛能之初步研究

莫慧偵 黃武良

國立台灣大學地質科學系

摘要

煤的組成份依照其不同之來源環境以及化學組成可分成三大煤素質群 (maceral groups): 膜煤素 (exinite)、鏡煤素 (vitrinite) 和惰煤素 (fusinite), 分別有著不同之產油潛能。本研究使用之光譜分析儀器--紅外光譜 (FTIR)、固態核磁共振 (solid-state ^{13}C NMR)、螢光 (DAC- fluorescence)、X 光繞射 (XRD) 對於十八個來自波蘭石炭紀時代煤所分離出之煤素質樣品進行分析, 由光譜所呈現的化學分子結構探討個別煤素質的生油潛能, 並與鑽石砧熱裂解觀察到的生油結果作對比。結果部分: FTIR 對比鑽石砧熱裂實驗之結果證實芳香烴/飽和烴比例以產油量大的膜煤素最低、產油量略低的鏡煤素次之、不產油的惰煤素最高, 且同一群煤素質隨著成熟度增加, 樣品中芳香烴比例也隨之提高。NMR 也顯示受測樣品的芳香環化指數 (fa) 是以惰煤素最高、膜煤素最低。對於分子結構變化程度較廣的鏡煤素群而言, 芳香環比例在 FTIR 和 NMR 量測中亦表現出有產油樣品較低與沒有產油樣品較高之差異; 此外, 此兩種分析方法的高度線性關係表現, 也顯示了對於煤樣生油潛能評估上, FTIR 與 NMR 有著相同之可信度, 皆可被廣泛應用於有機物的分子結構定量之研究探討。從 XRD 光譜圖的定性分析部分可看出三種煤素質群樣品其飽和烴和芳香烴含量有著很大的不同, 與 NMR 及 FTIR 測定所得出之結論相似。從樣品在產油過程中之螢光強度表現, 膜煤素最大、鏡煤素次之、惰煤素幾乎微乎其微, 這與前人研究認定螢光強度和養品產油量成正比的論點相符。因此, 本研究顯示光譜分析與鑽石砧熱裂解觀察結果相當一致, 證實了含飽和烴多的煤樣有著較強之生油能力。

研究動機

目前評估煤的生油潛能可從多項分析技術進行測量，如元素分析、Rock-Eval 熱裂解、煤素質的區分、光譜分析等等，多數前人研究採用煤樣進行分析，爲了探討煤中各煤素質之產油潛能，本研究使用分離後的三大煤素質群樣品，經由光譜學之定性或定量分析，以個別煤素質的化學結構型態來探討該樣品之生油潛能，並使用鑽石砧熱裂解直接觀測之產油結果來加以驗證。

樣品及實驗方法

實驗樣品爲石炭紀的煤經由離心浮選分離出的 18 個煤素質，包括 4 個膜煤素、8 個鏡煤素、6 個惰煤素樣品，絕大部分來自 upper Silesian Basin (Machnikowska et al., 2002)。本實驗使用之光譜分析儀器，有傅利葉轉換紅外線光譜儀 (FTIR)、碳 13 固態核磁共振儀 (solid-state ^{13}C CP/MAS NMR)、鑽石砧螢光分析 (DAC-fluorescence) 和粉末式 X 光繞射儀 (XRD)，由光譜圖所呈現之飽和烴和芳香烴官能基比例來評估生油潛能，並與可直接觀察的鑽石砧熱裂解 (DAC pyrolysis) 結果作對比。其中 FTIR 採用的吸收峰範圍爲 3010-3050、725-875 cm^{-1} 的芳香環類 C-H 以及 2850-2960、1375、1430-1470 cm^{-1} 的直鏈類 C-H；NMR 光譜的飽和烴 C 區間爲 24-45 ppm、芳香烴 C 的區間爲 90-165 ppm；XRD 光譜中波形可分離成 $2\sin\theta/\lambda=0.2$ 和 0.3 的兩個小波，分別代表 γ -band 和 (002)-band，亦可表示直鏈 C 以及芳香烴 C 的比例 (Lu et al., 2001)。DAC- fluorescence 實驗所使用的激光爲波長 405 nm、光束直徑 600 μm 的藍光，熱裂解的條件爲每分鐘 99.9 $^{\circ}\text{C}$ 加熱到 300 $^{\circ}\text{C}$ ，維持 3 分鐘，再以每分鐘 25 $^{\circ}\text{C}$ 的升溫速率加熱至 550 $^{\circ}\text{C}$ 。

結果

三大煤素質群之樣品藉由鑽石砧熱裂解技術可發現其生油潛能各有不同，而個別樣品之化學結構分析亦透露出這些端倪。

利用 FTIR 所測得之直鏈狀與芳香環碳氫鍵之結果與 DAC 觀察煤素質之生油型態一致，芳香環/直鏈狀 C-H 比例以產油量大的膜煤素最低、產油量略低的鏡煤素次之、不產油的惰煤素最高 (圖一)，表示含直鏈類高之煤素質樣品產油能力強，而隨著成熟度增加煤素質中芳香環類的比例也增高，此等都應證了一般的理論認知。

NMR 目前只挑選各煤素質群中的特徵樣品進行測量，包含 exinite 的 E33 與 E34、vitrinite 中有產油的 V35.1 及沒有產油的 V41、和 fusinite 中的 F42 (圖二)。實驗結果相似於 FTIR，顯示受測樣品的芳香環化指數 (fa=aromatic Carbon/total Carbon) 在不同煤素質群中是以惰煤素最高、鏡煤素次之、膜煤素最低；對於分子結構變化程度較廣的 vitrinite 而言，芳香環比例在 FTIR 和 NMR 量測中亦表現出有產油樣品較低與沒有產油樣品較高之差異；此外，此兩種分析方法的結果呈

現高度線性關係（圖三），顯示對於煤樣生油潛能評估上，FTIR 與 NMR 技術有著相同之可信度。

螢光分析中，樣品之初始螢光以膜煤素最高、鏡煤素居次、惰煤素最低，在熱裂解過程中的最大螢光強度亦呈現如此的等級次序，與前人研究中認為螢光強度是和產油量成正比之理念相同（Huang and Otten, 1998）。

本研究中 XRD 實驗以定性分析為主，初步的分離波形可看出三種煤素質群樣品其直鏈碳和芳香碳比例有著很大的不同，與 NMR 及 FTIR 測定所得出之結論大致相似。

結論

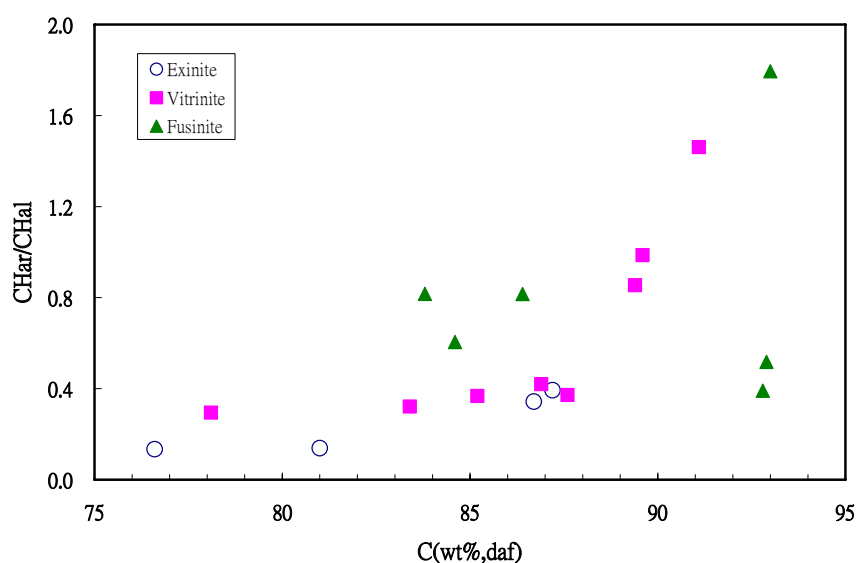
- 1.不同煤素質樣品在熱裂解實驗中有不同的生油反應。
- 2.使用不同光譜儀器分析，皆驗證了生油能力與樣品本身的化學結構有關，尤其以飽和烴和芳香烴這兩大官能基為最主要的支配因素。
- 3.而光譜所得出之結論與熱裂解所呈現的生油反應變化十分一致。

參考書目

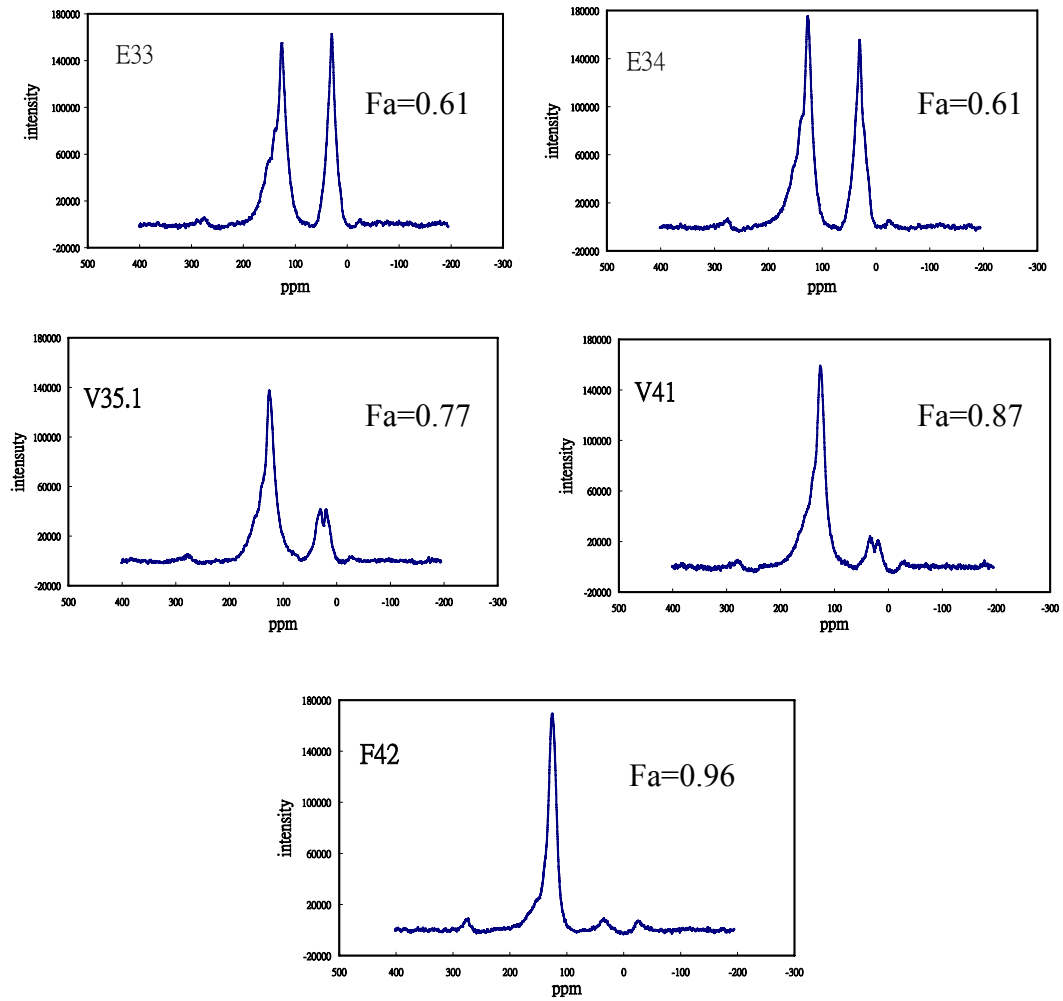
Huang, W.L., Otten, G.A., 1998. Oil generation kinetics determined by DAC-FS/IR pyrolysis: technique development and preliminary results. *Organic Geochemistry* 29, 1119-1137.

Lu, L., Sahajwalla, V., Kong, C., Harris, D., 2001. Quantitative X-ray diffraction analysis and its application to various coals. *Carbon* 39, 181-1833

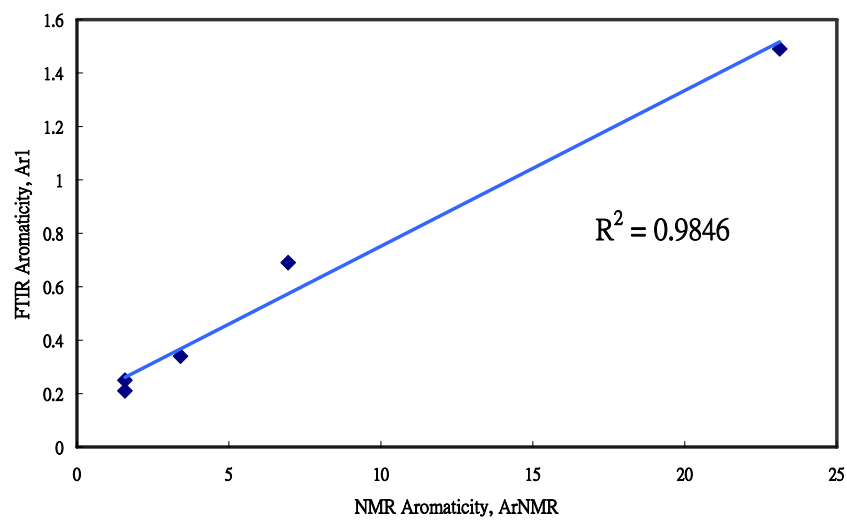
Machnikowska, H., Krzton, A., Machnikowski, J., 2002. The characterization of coal macerals by diffuse reflectance infrared spectroscopy. *Fuel* 81, 245-252



圖一、FTIR 分析下，CH_{ar}/CH_{al} 比例以 exinite 最低、vitrinite 次之、fusinite 最高。



圖二、不同煤素質在 NMR 測量下之光譜圖以及 fa 指數。



圖三、 FTIR 和 NMR 的 aromaticity 結果呈現良好的線性關係。