

原油與天然氣輕碳氫化合物分析技術在石油探勘上應用

張錦澤¹、沈俊卿¹、溫大任¹、林殷田¹、林政遠¹、莫慧偵¹
邱仲信¹、陳佑吉²、林麗華²、杜永鋒¹、謝明發¹、蕭鴻泉¹
陳德權¹、莊福森¹、周素燕¹、傅錦德¹、陳瓊玉¹、潘淑芬¹

中油公司探採研究所¹

中油公司探採事業部²

摘要

中油過去在原油與天然氣對比分析都著重重成份碳氫化合物，並已引進重成份碳氫化合物分析技術，近年來，本公司則在輕成份之輕碳氫化合物上進行研究發展並希望建立自有的分析技術及應用，本研究針對原油與天然氣輕碳氫化合物分析技術作深入探討，並結合地球物理、地球化學及石油地質等多領域之專業技術，整合評估，期望以多項技術取得具油氣潛能盆地，可替公司節省巨額委託分析費用並希望發現具經濟價值油田。

本計畫延續過去中油探研所的研究，以台灣西部地區天然氣與原油為研究對象，除建立自有分析技術外，同時完成(1)天然氣與原油輕碳氫化合物分析技術解釋與應用(2)天然氣與原油輕碳氫化合物同位素分析解釋與應用及(3)天然氣與原油輕碳氫化合物及同位素綜合分析解釋與應用等三方面總計引進十六項以上石油探勘技術，本計畫技術成果將可做為未來國內及國外石油探勘之參考。

一、背景說明

穩定油源和增加油氣蘊藏量，尋找新的油氣田是中油公司當務之急，除了新觀念持續在台灣陸海域地區尋找新油氣潛能區外，加強新技術應用在國內探勘已成為本公司的主要策略之一；因此礦區油氣潛能評估技術的提升與精進乃致勝關鍵，探採研究所自當致力於尋找新油氣田，結合地球物理、地球化學及石油地質等多領域之專業技術，整合評估與研究，期以多項技術研究以取得具經濟價值之油田。

石油中原油與天然氣地球化學對比分析技術，中油過去都著重在原油中重成份碳氫化合物，並已引進重成份碳氫化合物分析技術在石油探勘上應用，近年來，中油公司則在輕碳氫化合物上研究方面陸續進行新技術引進並希望建立自有的分析技術。

本計畫即針對輕碳氫化合物分析進行研究，由於台灣西部多年來一直是台灣天然氣與原油主要生產礦區，因此以台灣西部地區為主要研究對象，在本研究探討過程中將分為兩個主要部份進行，第一部份為原油輕碳氫化合物及天然組成成份研究；第二部份則強調在同位素分析與應用，最後進行兩者整合討論，同時引進並建立自有石油探勘分析技術。

二、研究技術說明

(一)、樣品採集

本研究採集台灣西部出礦坑(CHK)、錦水(CS)、青草湖(CTH)、鐵鋁山(TCS)、白沙屯(PST)、永和山(YHS)、八掌溪(PCC)、官田(KTN)等礦區及國外查德礦區油樣及天然氣進行分析，台灣油氣主要來自西部第三紀中新統與漸新統地層。

(二)、分析方法

1.油樣輕碳氫化合物氣相層析分析與鑑定

油樣輕碳氫化合物氣相層析分析使用Agilent 6890型Detail Hydrocarbon Analyzer氣相層析儀(DHA-HP6890GC)將原油直接注入，以安捷倫(HP-1)100m × 0.2mm × 0.5 μm低極性管柱分離，氣體分流比100:1，油樣注射量為0.1~0.2 μl，FID偵測器保持在300°C，烘箱升溫起始溫度為35°C，保持30分鐘後以每分鐘2°C升溫至90°C，再切換以每分鐘3°C升溫至174°C，最後再以每分鐘20°C升至240°C並保持22分鐘，管柱壓力保持在283Kpa，載送氣體為99.999%氦氣，原油輕碳氫化合物鑑定以三種標準品(n-paraffins calibration standard, P512, RFA)校正，分析結果利用DHA的微量碳氫化合物分析軟體系統計算每一成份含量，採用美國標準分析方法ASTMD5134方式對比，每一成份含量計算依理論反應參數(Responsibility Factor)計算而得(ASTM, 2008)。

2.天然氣成份分析與鑑定

天然氣成份分析是利用快速氣相層析儀(RGA-HP7890 GC)進行，將天然氣直接注入氣相層析儀，以7支管柱與5個閥(valve)進行分離，7支管柱分別為SPB-1、GS-Alumins、Silcosteel Hayesep Q 80/100、Silcosteel Hayesep N 80/100、Silcosteel Molesieve 13X 80/100、Silcosteel Hayesep Q 80/100、Silcosteel Molesieve 5A 80/100。

天然氣分離後再以安捷倫(HP-1)30m × 320 μm × 8 μm管柱加以分流，並以FID偵測器與TCD偵測器二組偵測器(Detector)偵測，同時保持在200°C，FID可偵測nC₁-nC₅、C₆⁺ hydrocarbons而TCD可偵測N₂、O₂、CO、CO₂等，烘箱升溫起始溫度為60°C，保持2.5分鐘後以每分鐘35°C升溫至185°C，並保持0.5分鐘，管柱壓力保持在419.3Kpa，載送氣體為99.999%氦氣，成份鑑定以Air Liquid 品牌之標準品加以校正，本實驗共鑑定11種天然氣成份分別為Methane、Ethane、Propane、iso-Butane、n-Butane、iso-Pentane、n-Pentane、C₆⁺、CO₂、O₂及N₂等。

3.氣相層析-同位素比值質譜(GC-IRMS)分析

氣相層析-同位素比值質譜(GC-IRMS)分析技術主要是針對天然氣與油樣和煤(生油岩)所分離出的正烷烴，經由各組成成份同位素的變化與分佈，探討其生成關係。

液、氣態樣品經過氣相層析管柱時，依其中個別化合物在層析管柱滯留時間(retention time)的差異被分離，以碳化合物而言，各化合物分離後依序進入高溫轉化爐(Oxidation reactor)，經940°C的反應轉化成CO₂，最後進入比值質譜儀測定其碳同位素，氫同位素分析則須在氣相層析管柱之後，再經過熱化學反應器(GC/TC)1450°C的反應，將個別化合物分別轉換成H₂的氣體型態，最後才進入比值質譜儀分析，研究期間儀器的準確度(precision)，由觀察已知 $\delta^{13}\text{C}$ 與D的正烷烴混合物分析得知，其再現性對碳與氫同位素分別為0.3‰(1 σ)與3‰(1 σ)以內。

同位素分析的可信度(reliability)與樣本的量有直接的關聯，當目標波峰的m/z 44強度小於2000mev或m/z 2強度小於3000mev時，分析值變得不可信，因此當目標波峰的強度小於此值時，其同位素值並不採用，本分析的每一個樣本之氣相層析-同位素比值質譜分析皆重複2次(含)以上，每一個化合物的 $\delta^{13}\text{C}$ 為重覆分析的平均值，標準差皆在0.5‰(1 σ)以內，氫元素因有最大的同位素差(¹H 和²H)，因此 δD 分析值的標準差約在3‰ (1 σ)以內。

三、研究成果

(一)、天然氣熱值計算

利用中油探採研究所發展軟體，以Agilent 7890A型RGA氣相層析儀分析天然氣之Nitrogen、Oxygen、Carbon Dioxide、Methane、Ethane、Propane、i-Butane、n-Butane、i-Pentane、n-Pentane及C₆⁺等11種成份可計算礦區所採得天然氣之熱值(BTU/Ft³)，台灣青草湖(CTH)熱值在1031~1163 KJ/mole平均值約1100 KJ/mole，出磺坑(CHK)熱值在469~506 KJ/mole平均值約500 KJ/mole，鐵鈷山(TCS) 熱值在954~963KJ/mole平均值約960 KJ/mole，官田(KTN)熱值在872~881KJ/mole平均值約875 KJ/mole。

(二)、利用原油輕碳氫化合物成份2,4-DMP/2,3-DMP計算原油成熟度

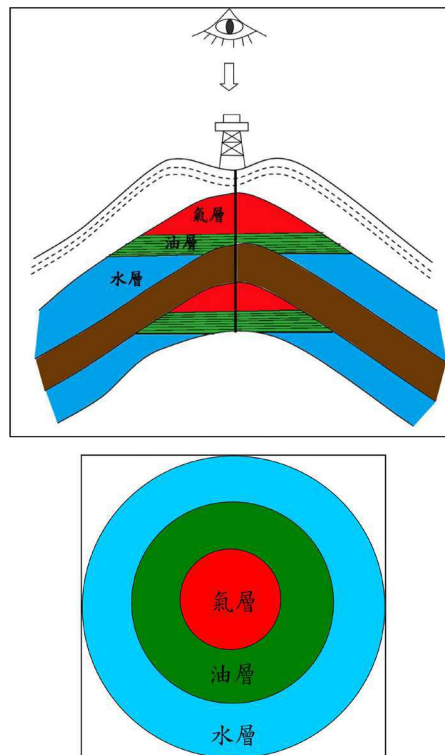
以台灣鐵鈷山(TCS)，白沙屯(PST)及八掌溪(PCC)地區油樣分析結果代入【 $\ln(2,4\text{-DMP}/2,3\text{-DMP})+2.673$ 】 $\div 0.227=It$ ，求得油樣鏡煤素反射率生成估計值(Estimated Generation Maturity)，其It介於5.67~8.04之間，根據(Song, 2013; 張錦澤, 2006; Dow,1999; Bement, 1994)估算% R_o(Estimated)介於0.801~0.885之間，由結果顯示本次分析台灣地區中度成熟油樣適和以此公式估算。

(三)、利用天然氣成份分析判識帶油環凝結油氣田

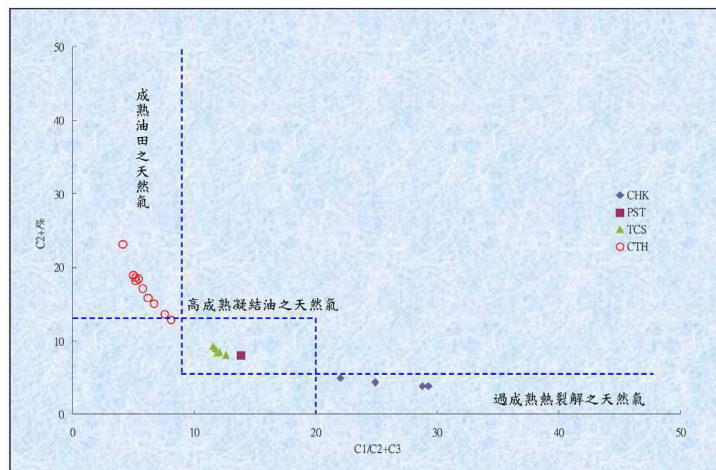
以台灣西北部青草湖礦區所採集天然氣進行分析，經由Agilent 7890A型RGA氣相層析儀分析，並利用天然氣中成份地球化學參數Z、Z₁、Z₂值判識本區域油氣田是否有油環存在(圖一)，研究結果根據Zhao(2012)文獻估算方式，本油氣田之Z、Z₁、Z₂值分別為80~397、37~197、37~196，判定本油氣田可能無油環存在。

(四)、利用 C_1/C_2+C_3 與 $C_2+\%$ 關係區分辨成熟天然氣的類型

以CHK、PST、TCS及CTH等地區天然氣進行分析，研究結果發現CHK地區天然氣 C_1/C_2+C_3 值介於22.0-29.2之間， $C_2+\%$ 值介於3.77-4.91%之間，PST地區天然氣 C_1/C_2+C_3 值為13.8， $C_2+\%$ 值為8.02%，TCS地區天然氣 C_1/C_2+C_3 值介於11.54-12.59之間， $C_2+\%$ 值介於8.04-9.22%，CTH地區天然氣 C_1/C_2+C_3 值介於4.09-8.06之間， $C_2+\%$ 值介於12.91-23.16%之間，由分析資料顯示依 C_1/C_2+C_3 與 $C_2+\%$ 關係圖(圖二)，根據Tian(2012)文獻報導得知，CHK地區天然氣可能為過成熟之熱裂解天然氣，PST與TCS地區可能為高成熟凝結油之天然氣，CTH地區天然氣為成熟油氣田之天然氣。



圖一、帶油環凝結油氣田之俯視示意圖。



圖二、台灣CHK、PST、TCS及CTH油氣田之天然氣類型。

(五)、生物天然氣成份成因類型探討與產量評估

綜合官田四號井深度800~1000公尺之岩樣生油岩地球化學分析顯示，二重溪層有機富集度多為貧乏級，屬第Ⅲ類型以產氣為主之油母質且未達油窗成熟範圍，根據官田一、二、三、四號井號等共4口井天然氣樣品分析，主要為成份甲烷另含少數乙烷、氮氣，其中甲烷佔97.0%~98.8%之間，另以甲烷碳十三同位素值 $\delta^{13}\text{C}_{\text{CH}_4}$ 分析，其值為-66.0‰~-64.4‰之間顯示屬生物天然氣，另依據Gao(2011)提出生物氣來源條件不同，本研究利用去除法可推論官田地區天然氣可能為原生生物氣來源，產量評估方面本文以微生物催化甲烷估算法(Methanogenesis simulation method)估算產量，此方法與探勘單位使用蒙地卡羅法(Monte Carlo method)評估產量相近。

(六)、利用輕碳氫化合物 K_2 參數鑑定陸相、海相及湖相來源油樣

K_2 定義為 P_3/P_2+N_2 ，利用 P_3 vs. P_2+N_2 作圖可分辨原油生油沈積環境(Mango, 1990b; Ten Haven, 1996; Zhu, 1999; Eneogwe, 2004; Chang, 2007; Cheng, 2013)，如湖相、海相及陸相沈積環境，以台灣、泰國、中國地區油樣分析比對，由 P_3 vs. P_2+N_2 作圖曲線趨勢可清楚歸納出陸相、海相、湖相來源油樣之 K_2 值，湖相 K_2 為0.42~0.43平均值約為0.425，海相 K_2 為0.20~0.26平均值約為0.21，陸相 K_2 為0.14~0.19平均值約為0.181， K_2 值大小趨勢為湖相>海相>陸相。

(七)、利用輕碳氫化合物複合成份 $[(N_1^6+N_1^5)/(P_2+P_3+N_2)]$ 和 N_1^6/N_1^5 值辨識陸海相原油來源

藉由原油中15種碳氫化合物成份來辨認油氣相態，根據文獻報導(Liang, 2009; Zhu, 1999.)利用 $(N_1^6+N_1^5)/(P_2+P_3+N_2)$ 和 N_1^6/N_1^5 值可作為油氣陸海相沉積環境判識，在海相沉積環境 $(N_1^6+N_1^5)/(P_2+P_3+N_2)$ 值介於0~1.0之間， N_1^6/N_1^5 值介於0~5之間，陸相沉積環境則為 $(N_1^6+N_1^5)/(P_2+P_3+N_2)$ 值大於1以上，而 N_1^6/N_1^5 值大於5以上，本研究以台灣地區出礦坑、錦水、崎頂、青草湖與鐵砧山原油進行分析，同時計算油氣中碳氫化合物 $(N_1^6+N_1^5)/(P_2+P_3+N_2)$ 和 N_1^6/N_1^5 值，結果得知台灣地區原油 $(N_1^6+N_1^5)/(P_2+P_3+N_2)$ 值分佈於1.3~15.2， N_1^6/N_1^5 值分佈於5.6~28.4，由 $(N_1^6+N_1^5)/(P_2+P_3+N_2)$ 和 N_1^6/N_1^5 關係圖可確認本分析台灣原油為陸相來源沉積環境。

(八)、利用氣體T值推測氣體成熟度($R_o\%$)

分析台灣地區天然氣的結果，配合化學反應的原理(林政遠，周次雄1991，1992)，得到T值變化趨勢，結果顯示T值越大，氣體成熟度也越大。

T值公式定義為:

$$T=B+\text{Tol}/\text{CH}+\text{MCH}$$

(B: Benzene; Tol: Toluene; CH: Cyclohexane; MCH: Methylcyclohexane)

研究結果發現錦水地區打鹿層天然氣為 $T=1.27$ ，石底層天然氣為 $T=1.38$ ，木山層天然氣為 1.37 ；出磺坑地區五指山層天然氣 $T=2.09\sim 2.5$ ，八掌溪地區觀音山砂岩天然氣 $T=1.03$ ；石底層天然氣 $T=0.87$ ，木山層天然氣更高 $T=15.79$ ，即越深層氣體，成熟度越大， T 值也越大。

(九)、天然氣中氦同位素在油氣探勘上應用

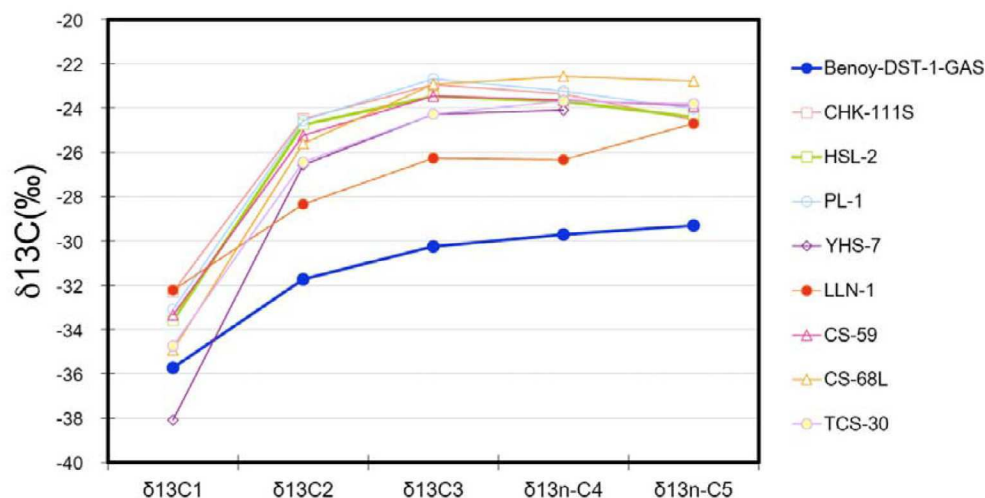
利用氦同位素地球化學方法在地質與水文方面的研究是普遍且受到國際認可的，本研究委託台灣大學楊燦堯教授實驗室進行分析台灣官田地區官田1、2、3、4口井天然氣，分析結果經過空氣校正後的氦同位素比值介於 $0.06-0.22$ Ra為標準地殼氣體來源，與西南部大部份泥火山氣體的氦同位素組成相似。

(十)、分子間碳同位素組成同源關係

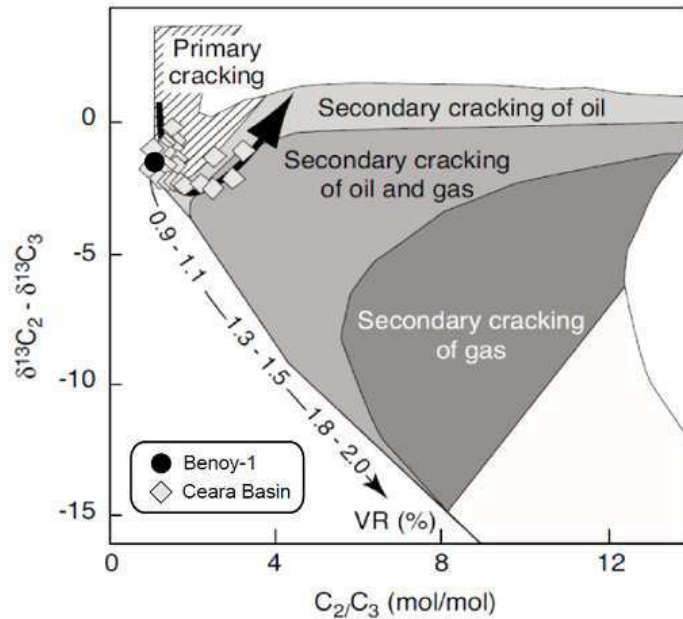
利用氣相層析燃燒串連同位素質譜儀(GC-C-IRMS)，分析油氣樣品中之甲烷至戊烷等輕烴成份，分別測量其分子間的碳同位素比值，可繪製出正烷烴碳同位素比值的分布圖譜(圖三)，分析查德油樣整體上具有較平緩的分布趨勢，以及較低的碳同位素比值，此為其特色，較台灣油樣表現出較未成熟演化的特性，而分布曲線隨碳數逐漸聚合收斂的比值，也指示了其源區的同位素組成。如查德礦區之實例，戊烷的 $\delta^{13}C$ 比值 -29.3% 與全油樣品 -29.8% 相當接近，顯示天然氣與原油有著同源關係。

(十一)、油氣同位素之成熟度判識

分子間同位素組成的主要控制因素為源區特性及成熟度，其間也包括了部份油氣遷移等次生作用之效應影響。因動力學分異效應，較高溫度會減弱同位素組成的分異效應，因此同源的輕烴化合物在同位素組成上的差異可應用於油氣成熟度的判定(James, 1983)，同一來源的天然氣，其甲、乙、丙烷之間的 $\delta^{13}C$ 比值差距愈小，其所指示的成熟度較愈高。



圖三、查德天然氣正烷烴之分子間碳同位素分佈圖，對比於台灣西北部天然氣樣品。



圖四、 $\delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ vs. C_2/C_3 天然氣成因判識圖(Prinzhofer and Battani, 2003)，背景為巴西Ceara盆地的分析數值點。

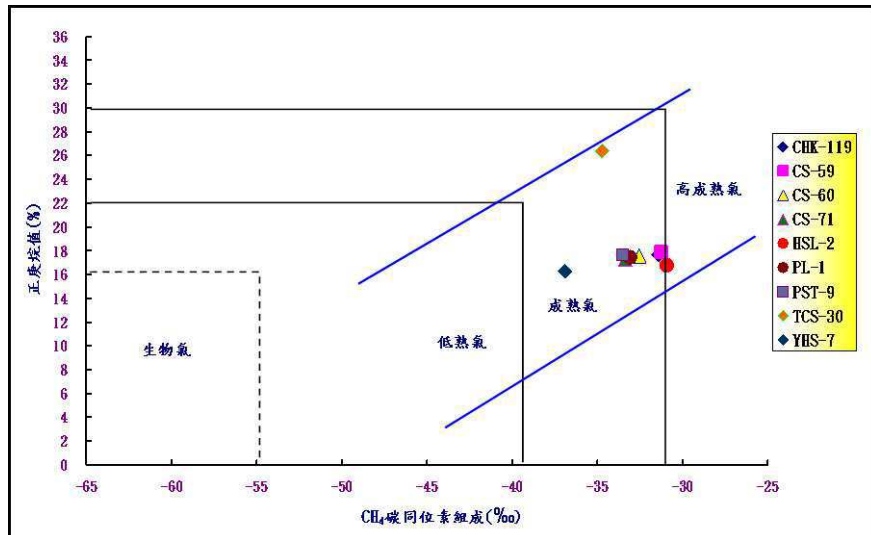
為真實反映天然氣的成因類型，Lorant等人(1998)以及Prinzhofer與Battani(2003)巧妙地選用乙、丙烷之間的化學成份比值和同位素比值差距，根據模擬計算和實驗所得到的結果，繪製了天然氣成因判別的關係圖(圖四)，此法避開了容易受次生作用影響的甲烷成份，並且也排除了生物性甲烷成份的影響。而且因油氣遷移過程中乙、丙烷之間同位素分異效應很微弱，因此也有效地排除了油氣遷移效應的影響，在分類判識上相當實用。

(十二)、利用 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ 同位素關係辨認油氣型與煤氣型天然氣成因

在簡單的甲烷對乙、丙烷的碳同位素組成 $\delta^{13}\text{C}_1 - \delta^{13}\text{C}_2 - \delta^{13}\text{C}_3$ 關係分辨圖中，主要以比值大小鑑別生物氣、油型氣或煤型氣，油型氣和煤型氣的甲烷碳同位素比值分界約在-44‰，乙、丙烷碳同位素界線則約在-29‰和-27‰。此種分類標準雖偏主觀而未考慮地域性差別，但在較多數據分布群的包絡範圍下，仍可大致劃分天然氣主要類型。以台灣西北部地區天然氣為例，絕大部分都落在煤型氣成因類型的範圍內，其中 $\delta^{13}\text{C}_1$ 數值分布在-33‰到-28‰，而 $\delta^{13}\text{C}_2$ 數值則在-29‰到-23‰的範圍區間內，正是第三類型、木質或煤型油母質來源的天然氣類型。

(十三)、以油樣輕碳氫化合物正庚烷值與天然氣甲烷碳十三同位素值辨認油氣成熟度

油氣正庚烷值與天然氣甲烷碳十三同位素值進行分析，同時計算油氣中輕碳氫化合物正庚烷值與天然氣甲烷碳十三同位素值，由第三類型油氣來判識成熟度高低，知生物氣正庚烷值小於16% 甲烷碳十三同位素值小於-55‰，低成熟油氣正庚烷值為16~22% 甲烷碳十三同位素值為-55~-38‰，成熟油氣正庚烷值為22~30% 甲烷碳十三同位素值為-38~-32‰，高成熟油氣正庚烷值大於30% 甲烷碳十三同位素值大於-32‰。



圖五、第III類型油氣之甲烷碳十三同位素值與正庚烷值關係圖(修改自Wang, 2010)。

以台灣礦區部份油氣分析結果可分辨出油氣成熟度，以本分析之台灣地區油氣正庚烷值介於16.27~26.37%、碳十三甲烷同位素值介於-30.93‰~-31.91‰，可確認分析之油氣大致屬成熟油氣至高成熟油氣(圖五)。

(十四)、利用群集分析技術區分油氣地球化學特性

群集分析技術是一個利用SYSTAT統計軟體方法進行油氣族群劃分的有效利器(蔡龍玲, 2007; 全傑科技, 2007)，其主要方式就是以群集(Cluster)觀念進行族群分類，群集分析方法是依據個體間的相似性將樣本分成幾群互相沒有交集的群組，同群組內的個體相似性高，不同群組的個體相似性低，利用量測個體間的相似性，將個體連在一起，而且愈下層群體愈大，最典型的結果是分層樹形圖(Hierarchical Cluster Tree)。

本研究以台灣三個礦區油氣錦水、出磺坑及八掌溪等生產井的原油進行分析並區分不同族群油氣，發現錦水與出磺坑礦區的油氣可能有所不同，但屬同於一個族群，而八掌溪礦區的族群則與上述兩礦區有明顯不同的化學特性。

(十五)、利用 $C_1/(C_1-C_5)$ 與 $\delta^{13}C_1$ 關係圖判識天然氣來源之類型

天然氣中 $C_1/(C_1-C_5)$ 比值代表著油氣的乾氣特徵，主要以甲烷在天然氣 C_1-C_5 中含量比率來加以比較，一般甲烷佔100%則完全屬於乾氣，若甲烷佔92-98%則屬偏乾氣特徵，根據天然氣形成原因可利用 $\delta^{13}C_1$ 與 $C_1/(C_1-C_5)$ 關係圖來加以劃分辨識(Huang, 2012; 戴金星, 1993, 2005)，一般 $\delta^{13}C_1$ 與 $C_1/(C_1-C_5)$ 值在油型氣為-36.5‰~-50‰，0.5~0.8，煤型氣為-22.5‰~-42‰，0.9~1.0，混合氣為-48‰~-60‰，0.88~1.0，生物氣為-55‰~-80‰，0.9~1.0，本研究以台灣CHK、PST、TCS、CTH及KTN地區之天然氣

進行分析，其計算結果得知CHK之 $\delta^{13}\text{C}_1$ 與 $\text{C}_1/(\text{C}_1-\text{C}_5)$ 值分別為-30.6‰，0.95 PST值為-33.5‰，0.92 TCS值為-28‰，0.91，顯示CHK、PST與TCS之天然氣屬煤型天然氣，而KTN值為-64‰，1.0，則為生物天然氣。

(十六)、以天然氣成份 $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ 比值與碳同位素 $\delta^{13}\text{C}_1$ 關係圖辨識生物氣與熱成熟氣來源類型

利用碳同位素組成，搭配天然氣的乾、濕氣成份比值，更能適切判識天然氣的來源類型。如 $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ 與 $\delta^{13}\text{C}_1$ 關係圖中，較低的甲烷對乙、丙烷比值(12-29)，顯示較高的溼氣(C_2^+)成份，明顯屬於熱成熟作用形成的天然氣，而 $\delta^{13}\text{C}_1$ 數值分布在-33‰到-28‰的範圍中，劃歸為第三類型，以產氣和部份凝結油為主的油母質成因類型，其中產於打鹿頁岩的鐵鈷山地區天然氣具有最低的 $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ 比值(約為12)，顯示較低成熟度的特性之外，其餘台灣西北天然氣的組成都較為均一地分布在 $\text{C}_1/\text{C}_2+\text{C}_3$ 為19到30的比值範圍中，形成典型的第三類產氣型油母質來源的天然氣。

此外，成熟度高低趨勢也能反映在乙、丙、丁烷的元素比值與同位素關係中，在 C_2/C_3 與 C_2/iC_4 ，以及 C_2/C_3 與 $\delta^{13}\text{C}_2-\delta^{13}\text{C}_3$ 的關係圖中，巧妙地避開了生物性甲烷氣的可能影響，單純利用乙、丙、丁烷之間所反映熟演化的關係，探討天然氣的成熟度，圖中顯示鐵鈷山與西北其他地區的天然氣，有著兩群不同的成熟度。