

天然氣分析-線上熱值分析儀量測 品保實務應用

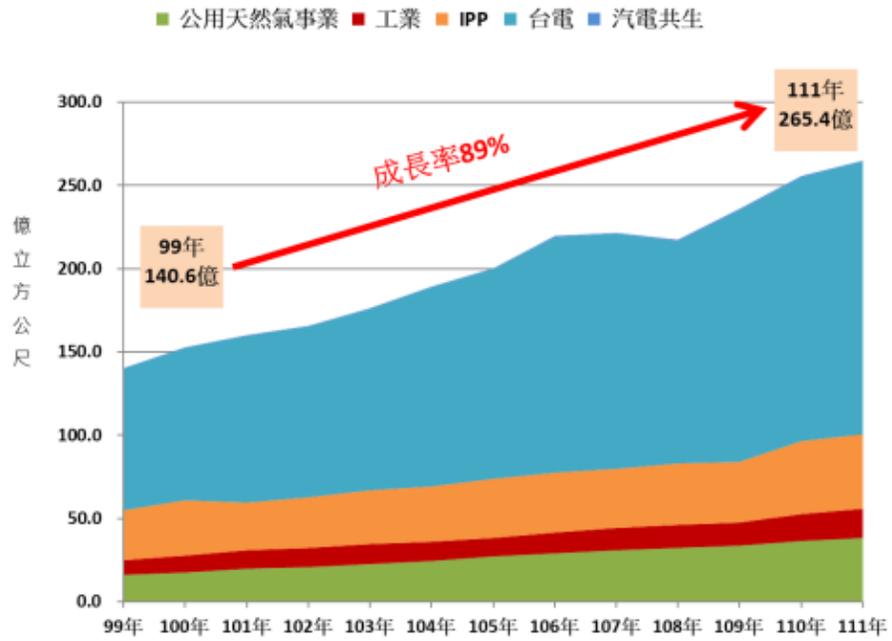
陳伊瑄

近年來國際政經情勢在極端氣候、後疫情時代與國際地緣政治衝突之下，環保、能源情勢有了劇烈變化，全球面臨能源轉型，我國自105年務實推動能源轉型，在「展綠、增氣、減煤、非核」之方向建構重點方案，藉以逐步落實能源轉型政策。根據110年能源白皮書顯示，液化天然氣占進口能源比例18 %^[1]，在買賣交易上金額龐大，因此，建立天然氣相關量測品保計量技術是非常重要的，可有助於提升其交易之公平性與準確度，避免交易上的糾紛。本文介紹天然氣成分及熱值分析，並分享量測品保於實務上之案例。

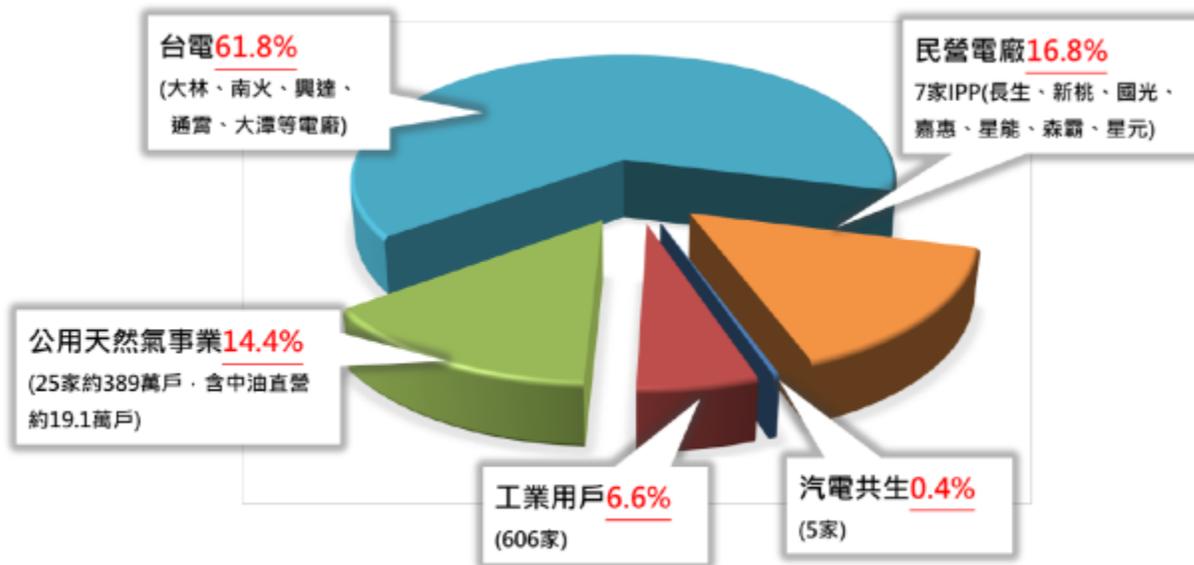
一、前言

天然氣為國內重要的乾淨能源之一，而台灣中油公司為國內的主要供應者。依據台灣中油天然氣事業部統計，民國99年之天然氣銷售量為140.6億立方公尺，民國111年銷售量為265.4億立方公尺，天然氣交易金額達3,000億元以上，成長率為89 % (圖一)，其中又以電廠為大宗，台電占比61.8 %，民營電廠占比16.8 % (圖二)；因應政府能源轉型政策，2025年燃氣發電占比將達50 %，

估計全國天然氣需求量於2025年將增加至2,490萬噸^[2]。天然氣之計價方式為，用氣量與熱值之乘積作為交易金額，其中，用氣量以天然氣消費流量作為計量基準，熱值以天然氣成分分析作為熱值計量基礎，要達到天然氣計價正確，必須維持交易過程中所使用之流量與成分分析兩計量設備具有良好的校正追溯系統^[2]。因此，建立天然氣相關計量技術的品質查核及驗證系統，可有助於提升其交易之公平性、客觀性與準確度，避免交易糾紛的重要基礎。



圖一 國內天然氣銷售量統計^[2]



圖二 國內天然氣銷售情形^[2]

二、天然氣成分分析

天然氣的組成，主要以甲烷和乙烷為主，佔約90 %以上，而其他成分包含丙烷及丁烷以上的烷類、氮氣、含硫化物及水。天然氣的成分分析一般以氣相層析法（Gas Chromatography）為主，使用設計的樣品注入系統、特定的化學成分分離管柱，在控制的溫度、流量或壓力下進行分析。

以氣相層析法做天然氣分析相關的國際

標準方法有很多種^[3]，如表一，國內有CNS 13275標準（天然氣成分試驗法 - 氣相層析法），標準方法的選擇並無唯一性，由於天然氣組成成分會因為不同產地而有所變異，使用者可依需求來選擇不同的標準方法進行天然氣的成分分析及濃度驗證。系統設備所需具備之基本條件分別有兩種：（1）分析範圍涵蓋所欲分析探討的樣品成份；（2）在系統效能部分，系統所能分析的成份濃度範圍必須大於待測樣品的濃度範圍^[4]。

表一 天然氣分析標準方法^[3]

參考方法	名稱	現行版本 年 度
ISO 6974-4	Natural gas - Determination of composition with defined uncertainty by gas chromatography Part 4: Determination of nitrogen, carbon dioxide and C1 to C5 and C6+ hydrocarbons for a laboratory and on-line measuring system using two columns	2000
ISO 6974-5	Part 5: Isothermal method for nitrogen, carbon dioxide, C1 to C5 hydrocarbons and C6+ hydrocarbons	2014
ISO 6974-6	Part 6: Determination of hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide and C1 to C8 hydrocarbons using three capillary columns	2002
ISO 6975	Natural gas - Extended analysis: gas-chromatographic method	1997

參考方法	名稱	現行版本 年 度
ISO 10723	Natural gas - Performance evaluation for analytical systems	2012
ASTM D1945	Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography	2019
ASTM D7164	Standard practice for on-line/at-line heating value determination of gaseous fuels by gas chromatography	2021
GPA 2261	Analysis for natural gas and similar gaseous mixtures by gas chromatography	2020

在天然氣熱值計算標準部分，國際上有 ISO 6976、ASTM D3588及GPA 2145參考方法，詳見表二，國內則有CNS 14675 (氣體燃料與熱值壓縮因子及相對密度計算法)。

使用者可以依需求來選用不同之熱值計算規範，獲得不同成分理想氣體熱值、加總因子、莫耳質量比值等參數計算天然氣於基準溫度與壓力之熱值。

表二 天然氣熱值計算標準方法

參 考 方 法	名 稱	現 行 版 本 年 度
ISO 6976	Natural gas - Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition	2016
ASTM D3588	Standard practice for calculating heat value, compressibility factor, and relative density of gaseous fuels	1998

參 考 方 法	名 稱	現 行 版 本 年 度
GPA 2145	Table of physical properties for hydrocarbons and other compounds of interest to natural gas and natural gas liquids industries	2016

三、熱值分析儀量測品保工作

在天然氣成分分析與熱值計量方面，中油公司已於全台相關供氣站及轉輸中心裝設至少20台以上的線上熱值分析儀，來即時監控天然氣管路內的組成成分。為了使國內天然氣熱值計量工作更具完整性且具追溯性與量測準確度，台灣中油公司與工研院合作「線上熱值分析儀量測品保暨校驗工作」，此工作參考CNS 13275、ASTM D7164、ISO 10723，協助中油公司建立熱值分析儀之量測品保與校驗制度。

在各供氣站線上熱值分析儀使用之校正

用參考標準氣體成分濃度計量追溯上，國家度量衡標準實驗室(National Measurement Laboratory; NML)已建立低碳能源氣體濃度量測系統，並且取得財團法人全國認證基金會(Taiwan Accreditation Foundation; TAF)的ISO/IEC 17025校正實驗室認證，其中之合成天然氣校正服務可以滿足計量追溯上的需求，透過此標準傳遞與追溯，台灣中油公司在各供氣站之線上熱值分析儀，使用的校正用參考標準氣體成分濃度可追溯至國家(國際)標準，系統之服務能量及相對擴充不確定度參考表三^[5]

表三 合成天然氣成分濃度校正服務能量^[5]

成分	濃 度 (cmol/mol)	相對擴充不確定度 (%)
CH ₄	30至95	0.06
C ₂ H ₆	0.1至10	0.33
C ₃ H ₈	0.1至10	0.71
iso-C ₄ H ₁₀	0.01至1.0	0.51

n-C ₄ H ₁₀	0.01至1.0	0.51
neo-C ₅ H ₁₂	0.01 至 1.0	0.94
iso-C ₅ H ₁₂	0.01 至 1.0	0.60
n-C ₅ H ₁₂	0.01至1.0	0.60
n-C ₆ H ₁₄	0.01至1.0	0.60
N ₂	0.01至50	0.32
CO ₂	0.01至50	0.24
O ₂	0.01至2.0	1.29

除了校正用標準氣體的追溯外，系統查核可使天然氣量測品保工作更為完備，也是對量測準確度進行再確認的步驟；就天然氣交易而言，此工作的完成可使交易雙方對於彼此的技術能力產生互信互賴，進而對於天然氣熱值的估算達成共識，避免爭議的產生。系統查核方式可分為兩種：(1)將現場天然氣取樣回實驗室進行分析，再將分析結果與線上分析系統的結果進行比較，目前各供氣站每月執行一次取樣分析至台灣中油實驗室內分析；(2)以驗證過具追溯性的標準氣體 (high grade in-house reference material) 進行線上分析系統的查核，再將分析結果與標準氣體本身的標示驗證值 (certified value) 進行比較，目前各供氣站配合熱值分析儀校正頻率執行本項系統查核。

由於現場實際樣品容易摻雜較多不明成

份，樣品穩定度也較人工配製的標準氣體差，所以後者的作法是目前國際上認為普行性較高的系統查核方式 (P.S. transfer of reference gases is preferable than transfer of real samples)。以荷蘭計量研究院 (Dutch Metrology Institute ; VSL) 為例，其對於天然氣線上分析系統的查核即採取上述之第二種方式，以避免頻繁的實際樣品分析工作對於實驗室分析系統產生污染，造成系統使用壽命的減損。

利用所選定的校正標準氣體建立標準化分析程序及測試系統的穩定度，再搭配不定期的系統查核與實驗室分析能力測試與比對工作，即能確保量測結果的準確度。

四、影響熱值分析儀量測準確度之因素

線上熱值分析儀量測之準確度會影響天然氣之計價，那要如何判定機台之準確度狀

況?實務上我們採用經濃度驗證的參考標準氣體作為模擬樣品，進行熱值分析儀系統性能確效，執行方法為使用一支濃度接近管路天然氣成份配比的標準氣體作為比對件，於設備校正週期間進行查核測試，藉以確認線上熱值分析儀於校正週期間熱值監測運作是否異常，並適時排除與矯正。以下整理幾點影響機台準確度之因素：

(1)載氣品質不佳

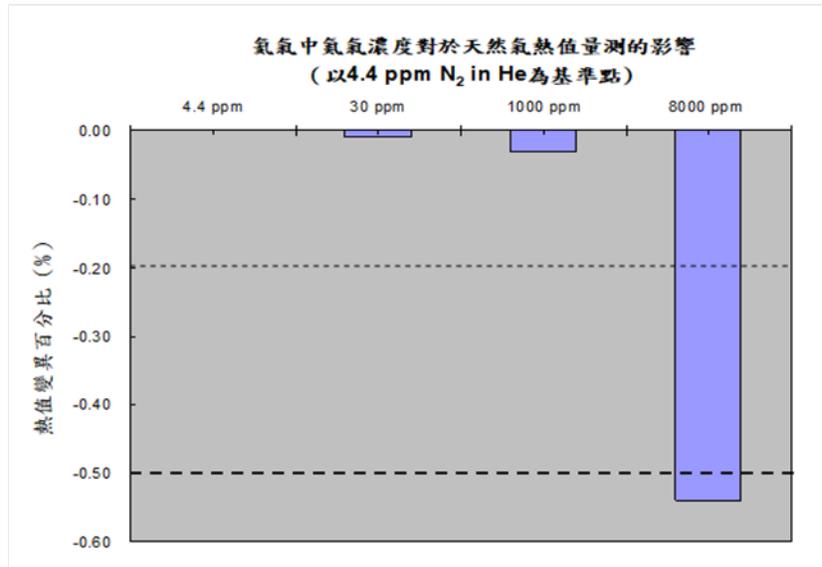
線上熱值分析儀使用之載氣(carrier gas)則是一個影響熱值分析準確度的重要因子，線上熱值分析儀透過載氣將樣品於分析系統中運送，不同物種經過化學層析管柱達到分離效果，最後再依序通過熱導式偵測器(thermal conductivity detector ; TCD)量測。載氣如果含有待測氣體成分，將會影響該成分之定量量測的準確度，進而影響熱值計算。

以不同純度He分析中油供氣站校正用標準氣體所得熱值為基準，與不同純度He分析所得熱值進行比較。結果顯示：若更換

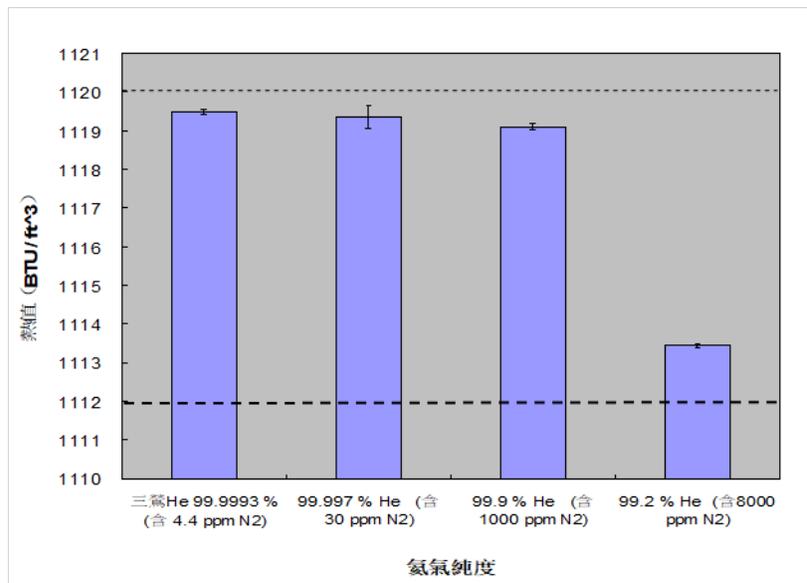
載氣後未執行系統重新校正，則高純度載氣分析樣品所得樣品熱值較高。圖三為不同載氣純度，的確會影響同一樣品所量測之熱值，且當載氣純度高於99.9 %時，量測所得熱值相對差異小於0.03 %。當載氣純度是99.2 %時，樣品分析所得熱值與純度高之載氣分析所得熱值即有明顯差異(與載氣純度是99.9993 %比較時，熱值相對差異達0.54 %)，如圖四。

(2)校正用標準氣體濃度與管路天然氣的濃度配比有顯著差異

依據CNS 13275及ASTM D7164-10規範，系統量測準確度執行單點校正時，建議校正用參考氣體之主要成分濃度，須介於管路天然氣主要成分濃度1/2至2倍之間，唯有盡量減少標準品與待測樣品之間的濃度差異，才能確保樣品濃度推估值的準確性。若使用之校正用標準氣體與線上量測氣體差距太大時，將影響其準確度表現，如表四。



圖三 不同載氣純度對同一樣品所量測之熱值影響^[6]



圖四 氦氣純度對熱值之影響^[6]

表四 校正用標準氣體濃度與線上量測氣體不匹配案例

氣瓶編號 ASE075	查核氣體 濃度	線上熱值儀 分析值	濃度差	校正用標準氣體 AL160688
成分	%mol/mol			
n-C ₆ H ₁₄	0.0412	0.0275	-0.0137	0.05114
C ₃ H ₈	0.2948	0.2892	-0.0056	0.9982
i-C ₄ H ₁₀	0.0469	0.0460	-0.0009	0.3984
n-C ₄ H ₁₀	0.0455	0.0444	-0.0011	0.4001
neo-C ₅ H ₁₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.1023
i-C ₅ H ₁₂	0.0205	0.0200	-0.0005	0.1515
n-C ₅ H ₁₂	0.0104	0.0097	-0.0007	0.1524
N ₂	0.407	0.4232	0.0162	2.507
CH ₄	88.09	88.17	0.08	88.69
CO ₂	5.036	5.033	-0.003	3.033
C ₂ H ₆	6.012	5.941	-0.071	3.511
熱值 (kcal/m ³)	9029.36	9016.82		9189.85

(3)儀器設定之系統偏差

儀器設定之系統偏差為使用之校正標準氣體與管路天然氣的成分配比雖然有匹配（排除上述第二點所述問題），但濃度計算之參數未妥當設定，造成機台之準確度偏差

狀況。圖五為某站甲烷無法正常量測（無數值），主要原因為線上熱值儀機型需針對每成分設定積分時間，甲烷未正確設定積分時間參數，而造成量測異常。

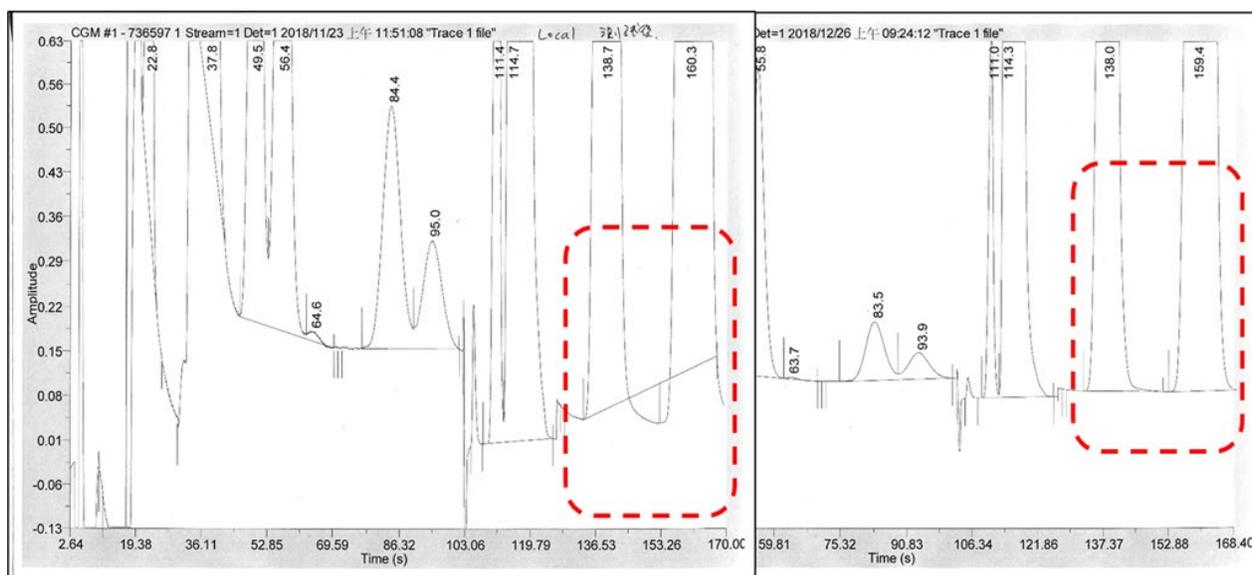
Component	Normalized %	Setup	Calculation Settings	Contract Settings	Component Configuration	Component Splits	Limits
Propane	3.80774						
Hydrogen Sulfide	0						
IsoButane	1.27272						
Butane	1.26417						
NeoPentane	0						
IsoPentane	0.49616						
Pentane	0.50488						
Hexane+	0.27149						
Nitrogen	11.30741						
Methane	0						
CarbonDioxide	0.59101						
Ethane	80.48441						
Hexane	0.27149						

Component ID	Component	Peak Time (sec)	Split (%)	Chrom App
41.14.0	C3	42.38	0	C3 - C6+
41.14.1	H2S	0	0	
41.14.2	IC4	59.9	0	C3 - C6+
41.14.3	NC4	66.88	0	C3 - C6+
41.14.4	NEOC5	85.63	0	C3 - C6+
41.14.5	IC5	112.65	0	C3 - C6+
41.14.6	NC5	131.25	0	C3 - C6+
41.14.7	C6+	18.15	0	C3 - C6+
41.14.8	N2	37.7	0	N2 - C2
41.14.9	C1	35	0	N2 - C2
41.14.10	CO2	60.88	0	N2 - C2
41.14.11	C2	146.7	0	N2 - C2
41.14.12	C6s	219.5	100	
41.14.13	C7+	20.9	0	
41.14.14	C7s	20.98	0	
41.14.15	C8s	226	0	
41.14.16	C9+	28	0	
41.14.17	C9s	30.77	0	

圖五 積分時間參數未正確設定

層析圖譜的積分條件未正確設定亦會對量測準確度造成影響，圖六(A)為積分條件參數未正確設定之圖譜，積分線未完全將該

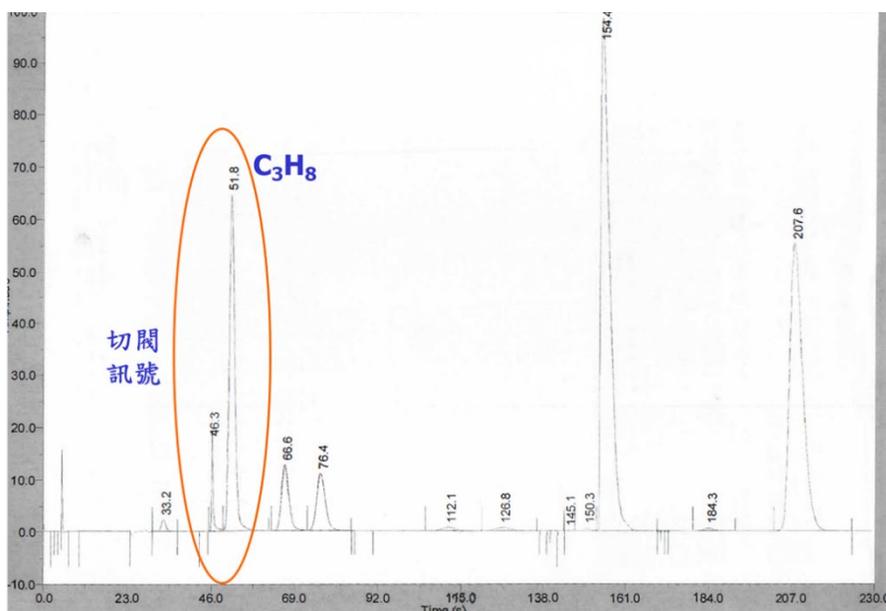
二成分完全積分，造成濃度被低估，進而影響熱值計算；正常之積分圖譜如圖六(B)



圖六 (A)積分面積參數未正確設定 (B)正常積分圖譜

線上熱值分析儀通常要在限定的時間內(通常為數分鐘內)分析出一筆數據，其組成為多個層析管柱及閥件，透過轉動閥件將特定分析物流入層析管柱依序分析，圖七為某

站切閥訊號干擾C₃H₈積分，造成C₃H₈成分濃度量測不穩定，此情況可透過系統設定切閥時間，以利抑制切閥訊號。



圖七 切閥訊號干擾圖譜

(4)未正確執行校正程序

線上熱值分析儀每次校正的目的為重新建立機台標準氣體之各成分濃度與線上熱值儀分析所得訊號的相關性，訊號一般以積分面積表示，該相關性代表每一個單位的成分訊號值所代表的氣體濃度(簡稱為resp fact)。管路天然氣的成分濃度測試，即是以不同成分測試所得的訊號值乘以resp fact，即可準確計算出管路天然氣的各成分濃度，若未正確與定期執行校正程序，後續之量測就可能

會產生問題。ASTM D7164-10規範中提到，確保「量測準確度與一致性」的系統保養是至關重要的，而保養程序依據設備商的指引設計，並不受限於此。

(5)機台硬體或耗材損壞

機台硬體或耗材損壞如層析管柱老化、偵測器損壞及六向閥膜片或其他閥件損壞，亦會對準確度結果造成影響，通常此類狀況會對量測結果有顯著差異，若為此類狀況則需請機台維護廠商檢修排除故障原因。

結語

天然氣每年之交易金額達3,000億元以上，且多數用於發電與能源產業中，提升天然氣交易上計量的準確度及其追溯性，可減少交易糾紛及維持交易之公平性。在供氣站標準氣體的計量追溯上，國家度量衡標準實驗室可以提供天然氣濃度校正的服務；而熱值分析儀的系統準確度確認，則可以利用與天然氣管線內相近成分的標準氣體，比對熱值分析儀分析結果與標準氣體本身的標示驗證值，藉以判定機台量測狀況，並且做相對應之處置動作。

參考文獻

1. 能源轉型白皮書，110 年度執行報告，<https://energywhitepaper.tw/#/report>
2. 台灣中油公司全球資訊網，天然氣服務專區，<https://www.cpc.com.tw/cl.aspx?n=78>
3. 天然氣濃度以及硫化物分析技術於產業應用現況，量測資訊 183 期，2018 年 9 月，黃焜坤。
4. 110 至 112 年度線上熱值分析儀量測品保暨校驗工作綜合報告，2023 年 12 月，陳伊瑄、柯雅文、林采吟。
5. 天然氣成分濃度校正系統評估報告，07-3-A1-0034，四版，工研院量測技術發展中心，2020 年，黃焜坤。
6. 氣體純度鑑識技術之應用，量測資訊 198 期，2021 年 3 月，陳伊瑄、黃焜坤、林采吟。

作者簡介

陳伊瑄 / 量測中心 氣體化學與潔淨環境計量研究室 / 副研究員
