

# 烃源岩可溶有机质的超临界流体抽提方法及应用研究

徐大庆<sup>1,2</sup>

(1. 中国石化股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院, 山东 东营 257015;

2. 中国石油大学地球资源与信息学院, 山东 东营 257061)

**摘要:**综述了超临界流体抽提方法(SFE)的原理、特点,并以CO<sub>2</sub>作为流体,对济阳坳陷烃源岩样品进行了超临界抽提实验。选择了影响SFE抽提效率的压力、温度、时间3个主要因素进行烃源岩的超临界抽提条件实验,探讨了这3个条件的变化对烃源岩SFE抽提效率的影响,确定了CO<sub>2</sub>作为超临界流体抽提烃源岩的最佳条件为24MPa、50℃、30min,建立了烃源岩中可溶有机质的超临界流体抽提方法。同时用气相色谱、色谱—质谱等分析方法,将超临界抽提法得到的有机地球化学生物标志物参数与索氏抽提方法(SE)进行了对比,证实了超临界抽提法可替代传统索氏抽提方法,并且该方法保留了更多的低碳数烃组分,是分离烃源岩中可溶物的有效方法。在此基础上应用该方法对东营凹陷南斜坡沙四上亚段烃源岩烃产率进行了研究,发现超临界抽提法在计算烃产率方面更具优越性。

**关键词:**超临界流体抽提(SFE);索氏抽提(SE);原油;烃源岩

**中图分类号:**TE135

**文献标识码:**A

**文章编号:**1672-1926(2011)02-0233-07

**引用格式:**徐大庆. 烃源岩可溶有机质的超临界流体抽提方法及应用研究[J]. 天然气地球科学, 2011, 22(2): 233-239.

## 0 引言

1869年,物质的临界现象被爱尔兰化学家Thomas Andrews首先发现,1887年,Hannay J B和Hogarth J发现超临界状态的压缩气体对于固体的特殊溶解作用,在高于临界点的条件下,金属卤化物能分别溶于乙醇和四氯化碳<sup>[1]</sup>。1937年Michels等准确测量了CO<sub>2</sub>近临界点的状态,此后超临界状态作为物质的“第四态”引起了自然科学家浓厚的兴趣,新的超临界溶剂不断被发现,超临界流体的研究思路也开始发展起来<sup>[2]</sup>。20世纪50—70年代超临界流体开始被用于萃取分离技术中,1955年,Todd和Elgihj研究脂肪酸和高分子醇在超临界乙烷中的溶解性和相平衡,提出了利用超临界流体(Supercritical Fluids)进行选择性的萃取的设想<sup>[3]</sup>。70年代

初期,超临界流体抽提(Supercritical Fluid Extraction,简称SFE)技术被成功地用于生产脱咖啡因的咖啡中,至70年代末期SFE技术开始应用于分析化学中。第一个商品化分析规模的SFE仪器于1978年推出,标志着SFE在分析化学中应用的全面开始。直到80年代,人们才把SFE用于分析化学的样品制备。进入90年代后超临界流体萃取技术应用迅速发展起来,目前它已被广泛应用于香精香料、环保、石油化工等许多领域<sup>[4]</sup>。

20世纪50年代以来,地球化学实验室中对烃源岩中可溶有机物的提取,通常用传统的索氏抽提法(S Soxhlet Extraction,简称SE)获得定量结果,然后再用液固层析法分析组分。这种方法缺点是抽提时间长,溶剂挥发易使轻组分损失,同时也造成环境的污染<sup>[5]</sup>。而超临界流体抽提作为近30年来逐渐

为人们重视的一种新的分离方法,它能同时完成萃取和蒸馏 2 步操作,分离效率高,操作周期短,传质速度快,溶解力强,选择性高;并且可以加入异丙酮、甲醇等改性剂来改变流体本身的极性。这些特性使超临界抽提较传统的以氯仿为溶剂的索氏抽提法更具优越性,表明该项技术在油气地球化学领域有着广泛的应用前景。

## 1 超临界流体抽提原理及特点

临界点指气、液两相共存的终结点,此时气、液两相性质非常接近,以至无法分辨,这时的温度和压力称为临界温度和临界压力。某种气体或气体混合物所处的温度和压力分别在临界温度和临界压力以上所形成的流体称为超临界流体<sup>[6]</sup>。超临界流体的物理性质介于气体和液体之间,具有与气体相当的低粘度和高渗透性,又兼有与液体相近的密度和对物质优良的溶解能力<sup>[7-8]</sup>,这使超临界流体较液体溶剂易于穿透介质,成为分离混合物的一种新技术。在超临界状态下,由于气体的密度接近于液体密度,且通过改变体系的压力或温度能在较大范围内波动,使超临界流体能溶解各种烃类物质,达到选择性提取的目的。

高渗透性、特殊的选择性溶解固体物质能力使得超临界流体可替代有机溶剂用于烃源岩中可溶有机质的提取。常用超临界流体有 CO<sub>2</sub>、水、乙烯、丙烷等。由于 CO<sub>2</sub> 临界温度、临界压力较易达到,化学性质稳定、无毒无污染,安全经济,且有很好的溶解特性,因此是最常用的超临界流体<sup>[9]</sup>。

## 2 超临界流体抽提试验方法

为了考察 CO<sub>2</sub> 超临界流体对烃源岩中有机质的抽提效果,对不同埋深和不同有机质含量的烃源岩样品进行了抽提条件分析试验:包括①相同温度、时间,不同压力;②相同压力、时间,不同温度;③相同温度、压力,不同时间逐段连续抽提;④样品平行抽提分析精度测定等试验。试验分析方法及结果分述如下。

### 2.1 抽提装置及分析

抽提装置:美国 ISCO 公司生产的 260D 型超临界抽提仪。主要由 2 台高压柱塞泵,容量为 260 mL;2 个抽提室,抽提容器容积为 10 mL;限流管;同轴加热器;系统控制器;样品接收瓶等组成。

抽提溶剂:高纯 CO<sub>2</sub>,纯度为 99.99% 以上。

实验样品:选择济阳坳陷低熟烃源岩样品如表

1 所示。

表 1 实验样品基本信息

井名	井深 /m	层位	岩性	氯仿沥青“A” /%	R <sub>O</sub> /%
面 4-5-16	1 271.50	Es <sub>4</sub>	灰质泥岩	0.028 4	0.30
牛 5	2 604.90	Es <sub>4</sub>	页岩	0.425 4	0.36

每次试验用岩石碎样机将烃源岩样品粉碎,通过 0.125 mm(120 目)样品筛,然后称量样品,装入抽提器内,开启系统控制器,按试验要求设定温度和压力,打开 CO<sub>2</sub> 进入阀,送入溶剂,待系统平衡后,打开抽提室出口阀,开始动态抽提。含抽出物的流体经装有同轴加热器的限流管进入接收瓶正己烷溶液中,CO<sub>2</sub> 随之挥发,溶于正己烷即为超临界抽提物。抽提物挥发掉正己烷溶剂后,便可用于抽提物含量测定(抽提物含量=抽提物质量÷样品质量×100%)及组成性质的分析。

### 2.2 抽提压力影响

超临界流体的溶解度主要取决于密度,与密度成指数关系,密度增加,溶解能力增强;反之则溶解能力减弱,甚至丧失对溶质的溶解能力<sup>[10-11]</sup>。超临界 CO<sub>2</sub> 密度与压力(图 1)显示,在临界温度 31.1℃ 以上,压力从 7.3MPa 增加到 40MPa,超临界 CO<sub>2</sub> 的密度从 0.4 g/mL 增大到 0.9 g/mL,密度的增大极其明显,其超临界 CO<sub>2</sub> 的溶解能力也随之显著增强。但压力自 40MPa 升至 70MPa,超临界 CO<sub>2</sub> 密度仅从 0.9 g/mL 增加到 0.98 g/mL,说明超临界 CO<sub>2</sub> 的溶解能力已无明显的改变,因此选择在 8~40MPa 压力范围来进行试验,考察 CO<sub>2</sub> 超临界流体抽提烃源岩的最佳抽提压力。

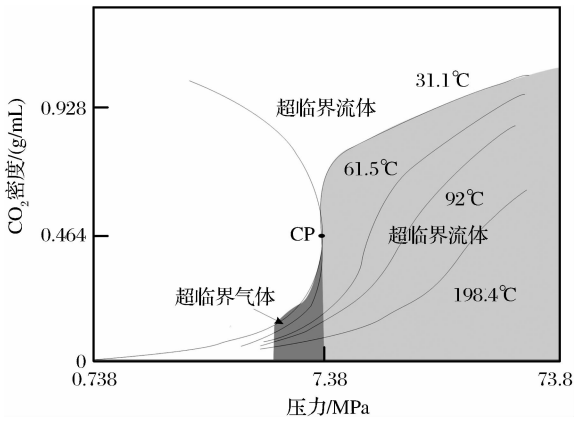


图 1 超临界 CO<sub>2</sub> 相特征

在恒定温度( $T=50^{\circ}\text{C}$ ),恒定 CO<sub>2</sub> 溶剂流速条件下,考察了压力对烃源岩有机质的抽提效果,结果见表 2。

表 2  $T=50^{\circ}\text{C}$ 、不同压力条件下抽提分析结果

序号	压力/MPa	面 4-5-16 井 抽提物含量/%	牛 5 井 抽提物含量/%
1	8	0.003	0.003 5
2	12	0.014 1	0.182 9
3	16	0.023 6	0.289 4
4	20	0.028 9	0.386
5	22	0.030 8	0.410 5
6	24	0.033 4	0.437 4
7	26	0.033 3	0.432
8	28	0.034	0.429 9
9	30	0.033 5	0.423 3
10	32	0.034	0.428 9
11	35	0.033 5	0.421 9
12	40	0.033 1	0.422 1

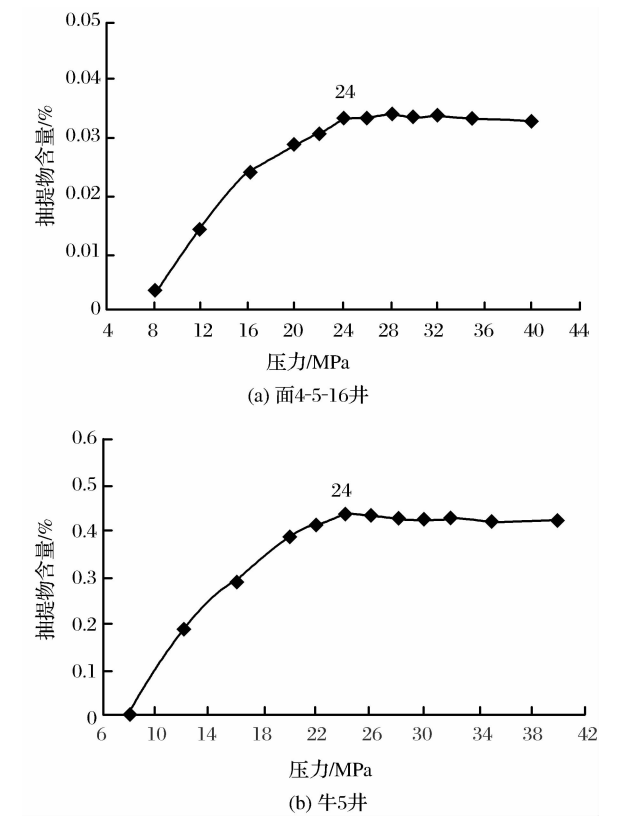


图 2 压力—抽提量

依据不同压力条件下抽提分析结果表,绘制了压力—抽提量图(图 2)。由图 2 可见,在较低压力(8MPa)下, $\text{CO}_2$  溶解能力很低,但随着压力的增高,其溶解能力逐渐增大,抽出物收率也随之提高。当压力升高到 24MPa 时, $\text{CO}_2$  已有极强的溶解能力,抽出量已超出氯仿索氏抽提法的抽出量,而当压力超过 30MPa 时,抽提量增强趋势大大降低,甚至呈现逐渐降低趋势(牛 5 井)。造成这种现象的原因

是:当压力超过 30MPa 后超临界  $\text{CO}_2$  密度仅从 0.85 g/mL 增加到 0.93 g/mL,即超临界  $\text{CO}_2$  的溶解能力已无明显的改变,因此选择 24MPa 作为最佳超临界抽提压力。

2.3 抽提温度影响

上述试验已表明,压力对抽提效果的影响是显然的。而温度同压力一样,也是影响超临界抽提效率的重要参数之一。对于不同的样品,抽提温度也是有所变化的。曾健青等<sup>[12]</sup>考察了不同萃取温度对香附油萃取产率的影响,压力为 20MPa,温度从 29℃ 到 54℃,研究结果表明,温度越高,香附油出油率越高,随着温度升高, $\text{CO}_2$  流体的密度越小,其对有机物的溶解能力越差,因此他们认为 55℃ 萃取效率最佳。

超临界  $\text{CO}_2$  相图显示,临界状态下  $\text{CO}_2$  密度(溶解能力)与温度呈相反的增加趋势。由于所使用的超临界抽提仪样品室最高温度为 150℃,因此选择 30~130℃ 作为试验温度范围,在恒定抽提压力( $P=24\text{MPa}$ ),恒定  $\text{CO}_2$  溶剂流速下,对于选择的烃源岩样品,进行了不同温度条件下的抽提试验(结果列于表 3),从而确定了所选烃源岩样品的最佳抽提温度。

表 3  $P=24\text{MPa}$ 、不同温度条件下抽提分析结果

序号	温度/℃	面 4-5-16 井 抽提物含量/%	牛 5 井 抽提物含量/%
1	30	0.015 6	0.269 1
2	35	0.020 1	0.302 5
3	40	0.025 6	0.341 6
4	45	0.028 9	0.398
5	50	0.033 4	0.437 4
6	55	0.032 5	0.431 9
7	60	0.032 9	0.421 9
8	65	0.031 8	0.418 9
9	70	0.030 5	0.413 5
10	75	0.030 9	0.412 3
11	80	0.028 9	0.394 5
12	85	0.028 6	0.388 6
13	90	0.027 0	0.386 5
14	95	0.026 4	0.371 5
15	100	0.025 4	0.361 2
16	105	0.024 8	0.358 9
17	110	0.024 0	0.353 1
18	115	0.024 1	0.336 9
19	120	0.023 0	0.325 7
20	130	0.020 8	0.316 5

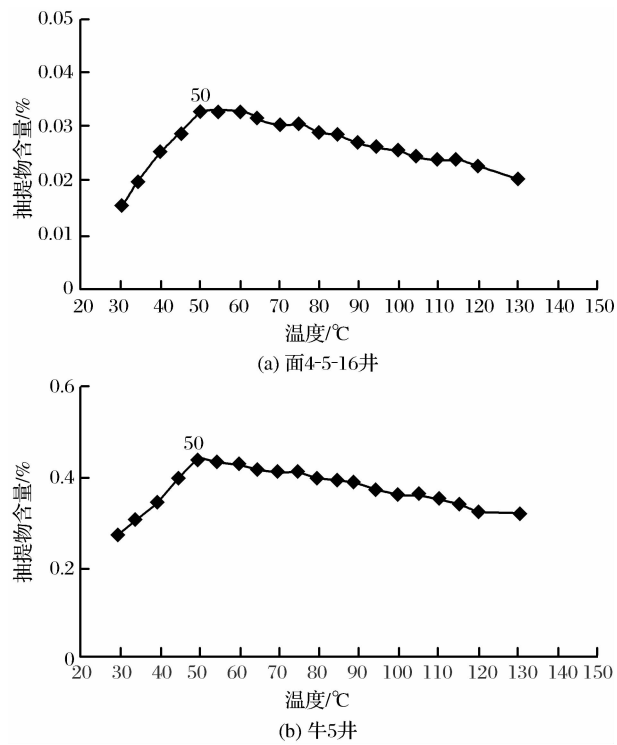


图3 温度—抽提物含量

由温度—抽提量图(图3)可见,面4-5-16井及牛5井样品超临界流体抽提量随温度的升高逐渐增加,并且在50℃下抽出物含量达到最高,分别为0.0334%和0.4374%;当温度继续升高时抽出物含量变化不大甚至出现降低趋势。在保证抽提效率的前提下,较低的抽提温度有利于热敏性物质在抽提过程中的保存,不易被破坏,适合于抽提挥发和半挥发性组分,因此,我们选择50℃为最佳萃取温度。

2.4 抽提时间影响

恒定压力24MPa、温度50℃及CO<sub>2</sub>流速,对选择的2块烃源岩样品进行了5~100 min 20个时间段的连续抽提试验,结果见表4。

根据实验结果绘制的不同时间段抽提物含量图(图4)显示:第一阶段(0~15 min)抽提量就占5个阶段抽提总量一半并达到最高峰,随后第二阶段(15~30 min)抽提量逐渐降低,而到达45 min后实验样品的抽提量基本无明显变化。从抽提效率考虑,我们选择30 min为最佳抽提时间。

综合各方面影响因素及试验结果,可确定利用CO<sub>2</sub>抽提烃源岩可溶有机质的超临界最佳抽提条件:压力为24MPa、温度为50℃、时间为30min。

2.5 平行样抽提分析精度试验

为了验证该方法的可靠性,对同一烃源岩样品粉碎筛选后分成8份,在压力24MPa、温度50℃、时

间30 min的超临界抽提条件下进行8次平行试验,抽提物百分含量见表5。平行实验的分析误差均小于标准要求,表明实验重复性很好。

表4 不同时间段抽提物含量

序号	时间/min	面4-5-16井	牛5井
		抽提物含量/%	抽提物含量/%
1	5	0.003 3	0.051 3
2	10	0.010 1	0.122 9
3	15	0.011 5	0.131 1
4	20	0.006 3	0.058 5
5	25	0.001 5	0.022 3
6	30	0.000 5	0.005 1
7	35	0.000 3	0.003 5
8	40	0.000 3	0.002 9
9	45	0.000 3	0.002 5
10	50	0.000 2	0.002 1
11	55	0.000 1	0.001 5
12	60	0	0.001
13	65	0	0.000 9
14	70	0	0.000 6
15	75	0	0.000 5
16	80	0	0.000 3
17	85	0	0.000 4
18	90	0	0.000 3
19	95	0	0
20	100	0	0

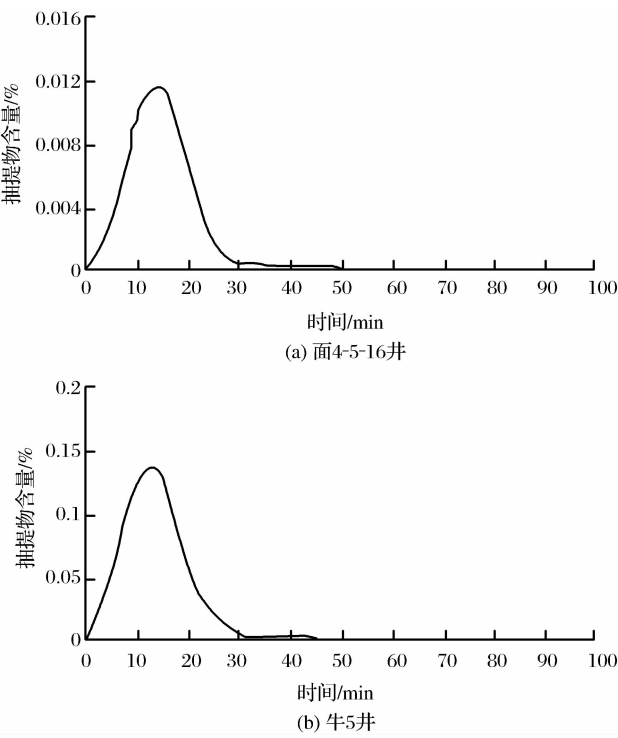


图4 不同时间段抽提物含量曲线特征

表 5 平行抽提分析试验结果

样品号	面 4-5-16 井		牛 5 井	
	抽提量/%	绝对偏差	抽提量/%	绝对偏差
1 号	0.035	0.000 9	0.436 9	0.001 6
2 号	0.033 6	0.000 5	0.432 7	0.002 6
3 号	0.034 5	0.000 4	0.431 9	0.003 4
4 号	0.033 7	0.000 4	0.438 4	0.003 1
5 号	0.033 9	0.000 2	0.435 4	0.000 1
6 号	0.034 2	0.000 1	0.433 3	0.002 0
7 号	0.034 3	0.000 2	0.437 2	0.001 9
8 号	0.033 8	0.000 3	0.436 6	0.001 3
平均值	0.034 1		0.435 3	

3 抽提物生标参数分析

CO<sub>2</sub> 超临界流体抽提烃源岩中的有机质,其目的除了测定抽出物含量外,主要为其他有机地球化学分析项目提供样品,所以抽出物组成性质的分析研究是本试验的重要内容之一。为此,将同一样品

的超临界抽出物与我们现在采用的经典索氏抽提法抽提物进行了饱和烃色谱、色谱—质谱对比分析,以探讨这种方法在有机地球化学研究中的适用性。

索氏抽提法:称取 80g 左右样品置于抽提器中,在烧瓶中加入 350 mL 三氯甲烷及少量铜片,在全自动快速抽提仪中提取样品至 8 h。将抽提得到的液体在真空旋转蒸发仪上蒸发到 1~2 mL,然后按以下 SY/ T 5118-2008 标准方法操作,分离出饱和烃组,挥发试剂浓缩后再进行色谱、色谱—质谱分析。

3.1 饱和烃气相色谱分析

饱和烃气相色谱分析是有机地球化学研究中的常规项目之一,是有机质成熟度、油源对比分析研究的重要指标。所以,超临界抽出物中饱和烃的组成及其含量对烃源岩具有直接评价的意义。为此,我们对不同有机质含量、不同埋藏深度烃源岩中超临界抽提物的饱和烃进行了气相色谱分析。同时与索氏法氯仿抽提的物质进行对比(以牛 5 井和面 20 井为例)。

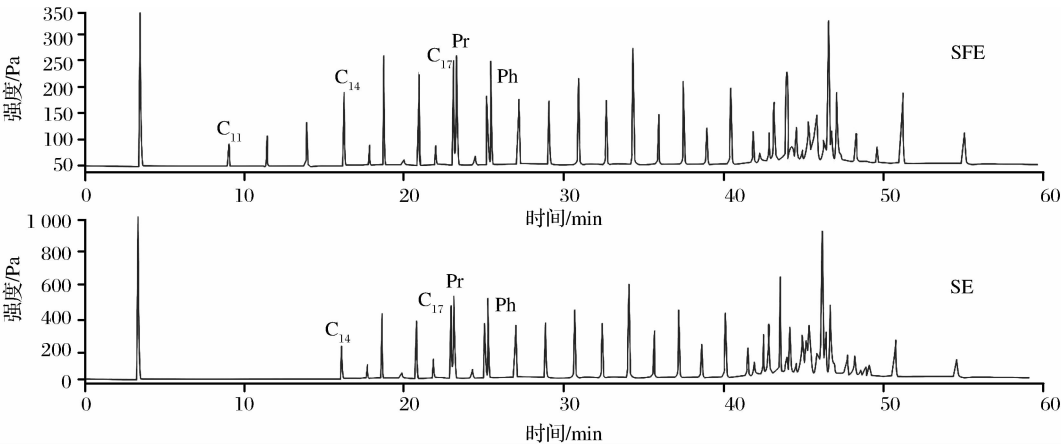


图 5 牛 5 井氯仿抽提物和超临界抽提物的饱和烃色谱对比

由图 5 可见,牛 5 井超临界抽提物 C<sub>17</sub> 以后的高碳数饱和烃分布与氯仿抽提物基本相同,但低碳数饱和烃分布差异非常明显,超临界抽提由于其抽提温度较低、时间更短,减少了低分子量烃类组分的挥发,因此保留了更多低碳数烃组分。由此可见超临界流体抽提不仅能达到索氏氯仿抽提效果,而且显示出该抽提方法对保留低碳数部分更为有效。

图 6 为超临界抽提物与氯仿抽提物饱和烃碳数分布对比图。图中 2 条色谱曲线相差比较大,超临界抽提的色谱碳数分布范围宽,主峰碳靠前(C<sub>17</sub>),因样品处于低熟阶段高碳数饱和烃组分表现出强烈的奇偶优势。氯仿抽提的饱和烃碳数分布范围窄,主峰碳靠后(C<sub>29</sub>),也表现了强烈的奇偶优势,低碳

成分消失是溶剂挥发损失所致。相比之下超临界抽提的色谱曲线更能真实地体现烃源岩的内涵,因样品为 I 型干酪根,是良好的低熟烃源岩,应有低碳数正烷烃生成和排出。

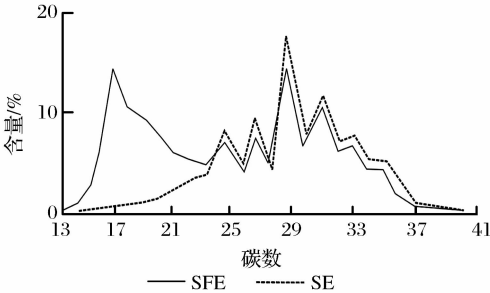


图 6 面 20 井超临界抽提物与氯仿抽提物饱和烃碳数分布对比

### 3.2 色谱—质谱分析

烃源岩饱和烃中的甾、萜类等生物标志化合物,是检验有机物成分分析和应用研究的有效方法及进行细微对比的良好手段<sup>[13]</sup>。为此,我们对在不同超临界抽提条件下抽出的饱和烃组分进行了色谱—质谱分析,同时与氯仿抽提的结果进行对比。以面 20 井样品低熟烃源岩为例:

不同压力条件下超临界抽提物和索氏抽提物甾、萜烷的色谱、质谱图如图 7 所示。由图可见,低熟烃源岩 2 种方法抽出的甾烷均以 5 $\beta$ (H)和 20R 生物构型为主, $\beta\beta$  地质构型含量很低,孕甾烷和重排甾烷均不发育。其中 16MPa 下 SFE 抽提物 C<sub>28</sub> 甾烷的含量相对较低;45MPa 下 SFE 抽提物 C<sub>27</sub>—C<sub>29</sub> 规则甾烷分布形态出现了明显变化,尤其是 C<sub>27</sub>、C<sub>28</sub> 甾烷显著降低;而 24MPa 下 SFE 抽提物的甾烷分布与 SE 抽提物甾烷分布完全一致。萜烷中除 17 $\alpha$ (H)藿烷系列外,均检测出 17 $\beta$ (H),21 $\beta$ (H)系列的生物构型藿烷,全范围内的三萜烷分布模式各不相同:16MPa 下 SFE 抽提物中 C<sub>31</sub>  $\beta\beta$  丰度太低;45MPa 下萜烷峰型分布与 SE 抽提物分布出现较大差异,无可比性;而 24MPa 下 SFE 抽提物萜烷分布与 SE 抽提物基本一致,具备良好的可比性。这也说明在选定的 24MPa 压力条件下超临界抽提是分离烃源岩中生物标志化合物的有效方法之一。

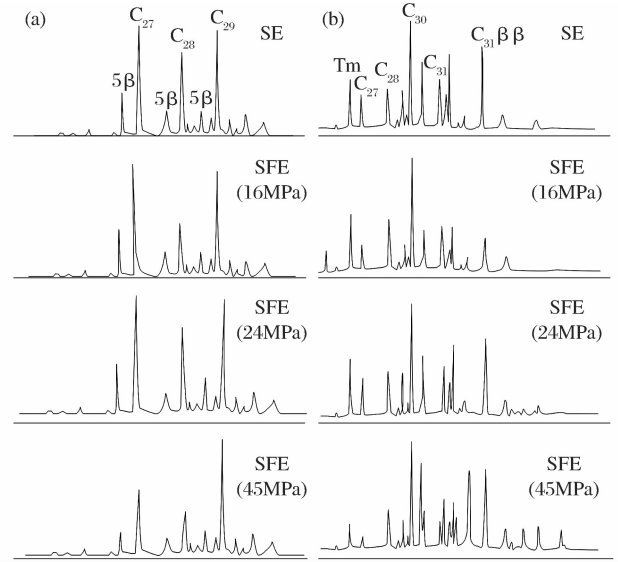


图 7 面 20 井低熟烃源岩 SE 和 SFE 饱和烃甾烷 m/e217(a)、萜烷 m/e191(b)谱图对比

### 4 实用烃产率计算

20 世纪 80 年代以来,国内普遍建立了用烃产率(即总烃/有机碳,mg/g)与烃源岩埋藏深度的曲线关

系,作为估算一个盆地(或地区)油气资源量的基础方法。烃产率由实验数据计算得出,亦即先以氯仿为溶剂,在索氏抽提器上抽提出氯仿沥青。然后用正己烷沉淀沥青质,再以柱层析法分离出饱和烃、芳烃和非烃组分,其中饱和烃加芳烃组分的百分含量即为总烃。以同一样品测定有机碳含量,最后计算烃产率。因此,作为烃源岩中石油烃类代表的总烃,其数量的多少,将对估算油气资源潜力起着决定性的作用。

选择东营凹陷牛庄洼陷沙四上亚段,埋深不同的烃源岩样品,进行了超临界 CO<sub>2</sub> 抽提和氯仿抽提,作出生烃演化曲线对比图(图 8)。图中二者沿埋深均呈现为有规律的烃演化曲线。但 SFE 烃演化曲线比 SE 幅度要大,表明 SFE 比 SE 能抽提更多的烃含量,特别是在低熟烃源岩阶段更为显著,因而超临界抽提对于烃源岩油气资源评价也许更具实用性、更符合油气地质实际情况。

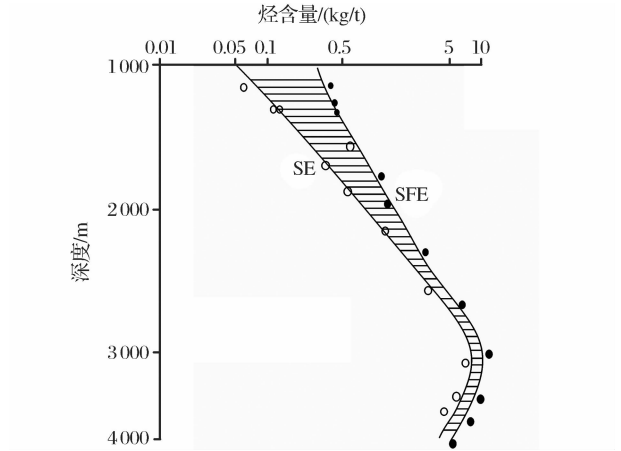


图 8 东营凹陷南斜坡沙四上亚段烃源岩生烃演化(SFE 和 SE 的对比)

### 5 结论

- (1)选择压力、温度、时间 3 个影响烃源岩 SFE 抽提效率的主要因素,对济阳坳陷烃源岩样品进行 SFE 条件选择实验,确定了烃源岩 SFE 法的最佳分析条件:24MPa、50℃、30min,从而建立了烃源岩中可溶有机质的超临界流体抽提方法。
- (2)根据实验得出的最佳 SFE 条件,对不同类型烃源岩进行了 SFE 抽提实验,对比了 SFE 抽提物与索氏抽提物的有机地球化学生标参数,由实验得出:可以运用 SFE 法进行烃源岩中有机质的抽提,SFE 抽提物的生标参数可用来做地球化学指标的判识,尤其是 SFE 法保留了更多的低碳数烃组分,是分离烃源岩中可溶物的有效方法。
- (3)实用烃产率计算中:SFE 抽提物总烃含量

比 SE 抽提物高,而且对于埋藏越浅的样品总烃含量增加的越多,烃产率为有规律的演化曲线,以此用于油气资源评价,更符合于实际。

(4)与传统的索氏抽提方法比较,SFE 抽提法具有自动化程度高、时间短(一般只需 30min)、方便、有机试剂使用量少、污染轻等优点,尤其较适合于痕量样品的抽提分析。

#### 参考文献:

- [1] Schneider G M. Extraction with Supercritical Gases[M]. Weinheim: Verlag Chemie, 1980.
- [2] Wang Yongli. Application of Supercritical Fluid Extraction in Organic Geochemistry[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Science, 2002. [王永莉. 超临界流体萃取在有机地球化学研究中的应用[D]. 兰州: 中国科学院兰州地质所硕士论文, 2002.]
- [3] Hunt J M, Jamieson G W. Oil and organic matter in source rock of petroleum[J]. AAPG Bulletin, 1956, 40: 477-488.
- [4] Monin J C, Barth D, Perrut M, *et al.* Extraction of hydrocarbon from sedimentary rocks by supercritical carbon dioxide [J]. Organic Geochemistry, 1988, 13(426): 1079.
- [5] Li Guangzhi, Hu Bin, Deng Tianlong, *et al.* Analytic techniques and petroleum geological significance of different existing states of light hydrocarbons[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(1): 111-116. [李广之, 胡斌, 邓天龙, 等. 不同赋存状态轻烃的分析技术及石油地质意义[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(1): 111-116.]
- [6] Mauro Boero, Kiyoyuki Terakura, Tamio Ikeshoji, *et al.* Hydrogen bonding and dipolar moment of water at supercritical conditions: A first-principles molecular dynamics study[J]. Physical Review Letters, 2000, 85(15): 3245-3248.
- [7] Lee M L, Markides K E. Chromatography with Supercritical Fluids[J]. Science, 1987, 235: 1342.
- [8] Lira C T. Supercritical Fluid Extraction and Chromatography: Techniques and Applications[M]//Charpentier B A, Sevenants M R. ACS Symposium Series 366, Chapter 1, Washington, DC, American Chemical Society, 1988: 1-25.
- [9] Xie Hongqin. The Study of Organic Matter in Source Rock by Using Supercritical CO<sub>2</sub> Extraction[D]. Lanzhou: Lanzhou Institute of Geology, Chinese Academy of Science, 2001. [谢宏琴. 烃源岩中有机质的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取研究[D]. 中国科学院兰州地质所硕士论文, 2001.]
- [10] Xie Hongsen. Introduction to the Earth's Interior Materials Science[M]. Beijing: Science Press, 1997. [谢洪森. 地球深部物质科学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1997.]
- [11] Tan Kaixuan, Dai Tegen. Nonlinear geochemical dynamics[J]. Advance in Earth Sciences, 1998, 13(2): 145-150. [谭凯旋, 戴塔根. 非线性地球化学动力学[J]. 地球科学进展, 1998, 13(2): 145-150.]
- [12] Zeng Jianqing, Li Yingchun, Liu Limei. Study on the extraction of cyperus rotundus L. by supercritical carbon dioxide [J]. Chemical Engineering, 2001, 29(4): 11-13. [曾健青, 李迎春, 刘莉玫. 香附的超临界 CO<sub>2</sub> 萃取研究[J]. 化学工程, 2001, 29(4): 11-13.]
- [13] Tang Youjun, Zhu Cuishan, Bie Biwen, *et al.* Principle and application of age-related biomarkers[J]. Natural Gas Geoscience, 2007, 18(2): 275-277. [唐友军, 朱翠山, 别必文, 等. 断代生物标志化合物原理与应用[J]. 天然气地球科学, 2007, 18(2): 275-277.]

## Supercritical Fluid Extraction of Soluble Organic Matter in Hydrocarbon Source Rocks and Its Application

XU Da-qing<sup>1,2</sup>

(1. Geological Scientific Research Institute of Shengli Oilfield Branch, SinoPc Co. Ltd., Dongying 257015, China

2. Department of Resources and Information, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

**Abstract:** The principle and characteristics of Supercritical fluid extraction (SFE) were summarized in this paper. The supercritical fluid extraction experiments were carried out on the source rocks of Jiyang depression, using carbon dioxide as fluid. Three main factors of pressure, temperature and time that influence the extraction efficiency of SFE were chosen for the conditional experiments. Furthermore, the effects of variation of the three factors on the extraction efficiency were investigated, and the optimum condition was suggested to the pressure of 24 MPa, the temperature of 50°C and the time of 30 mins. The method of SFE for soluble organic matters in source rocks was established. Using GC and GC-MS, the biomarker parameters of the extracts by SFE were compared with that of by SE. The results showed that the SFE can substitute for SE. Furthermore, the SFE reserved more low carbon number hydrocarbons and was an available approach. The yield of hydrocarbons from the upper section of 4th member of Shahejie Formation in the south slope of Dongying depression was studied by SFE and it was found that SFE has superiority in the calculation of yield of hydrocarbon.

**Key words:** Supercritical fluid extraction(SFE); Soxhlet extraction(SE); Crude oil; Source rock.