

超临界流体萃取 在油气地球化学勘探中的应用

邓 平^{1,2}, 王国建²

(1. 中国石化 石油勘探开发研究院 西部分院, 乌鲁木齐 830011;
2. 中国石化 石油勘探开发研究院 无锡石油地质研究所, 江苏 无锡 214151)

摘要: 超临界流体的密度是气体的 100~ 1 000 倍, 粘度比液体低 10~ 100 倍, 扩散系数比液体高 10~ 100 倍, 易于穿透介质, 可以选择性分离, 特别是基本消除了有机溶剂对人体和环境的危害。一般超临界萃取过程仅需 10~ 60 min。选择某油田已知含油气区进行试验研究, 结果表明, 萃取出的烃类物质保真性好, 可以与化探样品分析的其它指标进行对比, 为油气化探提供可靠资料。

关键词: 超临界流体; 萃取; 芳烃; 油气化探

中图分类号: TE132. 4

文献标识码: A

地表油气地球化学勘探 (简称地表化探) 主要是以近地表土壤和岩石为介质, 用微量和超微量测试手段检测油气及其伴生物和它们在运移过程中的衍生物, 作为指示深部是否存在油气藏的指标^[1,2]。近地表土壤和岩石由于远离地下深部的油气藏, 无论是土壤颗粒缝隙中的吸附烃, 还是矿物晶格间的吸留烃, 在多数情况下都是微量的; 加之烃类物质极易挥发逸散。因此, 在化探样品中, 用于分析研究的烃类物质常常含量很低, 一般以 10^{-6} ~ 10^{-9} 计量, 甚至更低。油气化探样品常常需要采用多种有机溶剂和多个萃取步骤, 才能得到微量的烃类目标分析物^[3~5]。而且, 传统的冷溶抽提、索氏抽提、超声萃取等都难免烃类物质的散失以及对环境不同程度的污染^[6]。

超临界流体萃取 (supercritical fluid extraction, 简称 SFE) 是一种物质浓缩提取的技术方法。该技术方法广泛应用于化学、药物学、工业分析等各个领域, 但是在石油勘探开发中的应用鲜见报道。超临界流体萃取是利用超临界流体 (如液体 CO_2) , 在临界压力和临界温度附近具有易于穿透样品介质的特殊性能, 达到快速提取样品中烃类物质的目的。SFE 方法使样品中的微量烃类能够尽量浓缩, 满足从地质样品中提取烃类物质, 尤其是微量轻烃、芳烃等, 直接寻找油气的需要。

1 超临界流体萃取的特点

某种气体或气体混合物在工作压力和温度均高于临界点时形成的压缩气体就是超临界流体。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, 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。

近年来, 随着现代高压技术的发展, 实验仪器质量、性能提高, 分析手段日趋完善, SFE 技术迅速受到各方面的青睐。在实验室中, 研究人员利用它对样品进行分离、提纯或与其它仪器实行在线连接; 在工业上, SFE 技术被广泛应用于食品、医药、环境保护等领域^[7~9]。

SFE 技术在石油勘探领域的应用少见报道, 只在石油实验地质等方面偶见应用。胜利油田地质科学研究院沈忠民、苗得玉等 (1995) 利用美国 ISCO 公司 SFXTM-2-10 型超临界抽提仪, 进行有机地球化学和沉积岩中烃类抽提, 其研究表明, 超临界抽提能有效地提取生油岩中的烃类物质^[10]。

超临界流体萃取的主要特点:

1) 快速、高效。超临界流体的密度是气体的 100~1 000 倍, 与液体相近, 其分子间距离小, 作用力强, 因此其溶剂力与液体相似。超临界流体粘度比液体低 10~100 倍, 扩散系数比液体高 10~100 倍, 使得超临界流体具有比液体更好的渗透性。因此, 溶质在超临界流体中的传质阻力小, 可获得快速、高效的萃取。

2) 选择性好。超临界流体的溶剂力与操作时的压力和温度密切相关, 压力的微小变化, 可引起密度的明显变化。而在临界温度以上, 超临界流体的可压缩性很大。因而超临界流体的密度变化范围很大, 改变压力 (或者更小程度的改变温度), 很容易改变超临界流体的溶剂力, 达到选择性萃取的目的。

3) 超临界流体作溶剂时, 因其在室温下是气体, 可以通过降温、减压等方式自动除去, 有利于样品的浓缩和进一步分析。如 CO_2 超临界流体在室温下是无味、无臭、无毒的气体, 易于除去。

4) CO_2 超临界流体具有适中的临界常数 (临界温度 304.15 K, 临界压力 7.4 MPa), 价廉, 不具有燃烧性, 因而易获得纯产品。SFE 过程因减少了有毒有机溶剂的使用, 减轻了有毒溶剂对人体和环境的危害, 降低了污染程度。

2 几种常用萃取方法的比较

如上所述, 超临界流体萃取是一种新型的分离技术, 它具有低温处理, 没有溶剂残留, 可以选择性分离, 提取率高, 实用性强等优点。超临界流体萃取使样品的提取过程更加快速简便, 特别是基本消除了有机溶剂对人体和环境的危害。一般 SFE 过程只需 10~60 min。

索氏提取方法 (液体溶剂提取) 费时费力, 回收率低, 重现性差, 污染严重。索氏抽提一般需要 5~72 h。

微波萃取具有设备简单, 萃取效率较高, 重现性好, 节省时间 (仅几分钟), 污染小等特点。但是, 在萃取过程中, 因萃取体系温度升高, 带来的安全问题暂时无法解决。因此, 这项预处理方法用于化探样品的分析尚未成熟。

液体溶剂萃取痕量组分时, 常需进一步浓缩, 处理难度较大。冷溶抽提要用数小时到 24 h。

3 应用案例

3.1 仪器与试剂

仪器采用超临界流体萃取仪 (山东大学环境工

程系与鲁南化工仪器厂联合研制) 和 Hicap-CPB10-S25 弹性石英毛细管柱 (日本岛津公司产), SE-54, SE-30, OV-1701 弹性石英毛细管柱 (25 m × 0.25 mm, 中国科学院兰州化学物理所产)。

试剂采用高纯度液体 CO_2 (>99.95%) 和甲醇 (AR 级, 化学纯)。

3.2 样品采集与制备

选择某油田已知含油气区进行化探工作。在已知含油气区近地表约 2 m 深处采集新鲜土壤样品。样品晾干后, 进行微细颗粒制备。实验样品用量为 5 g。

3.3 超临界流体萃取操作

为了使过程在超临界条件下进行, 要求在对比温度 1.01~1.10 K 和对比压力 1.01~1.5 MPa 范围内操作。

常用作超临界萃取剂的流体的临界温度一般不高, 但临界压力常在 4~5 MPa 以上。因此, 常在操作压力 20.00 MPa, 温度 353.15 K, 液体 CO_2 用量 3.0 mL 的条件下, 对地质样品进行超临界流体萃取。首先静态萃取 5.0 min, 然后以 0.3 mL/min 的流速动态萃取至 CO_2 量达到 3.0 mL。

设备要求密封性好, 尤其是高压泵要能承受一定的压力, 确保将萃取剂由常温压态转化为超临界流体。

由于 CO_2 的极性较小, 根据“极性相似相溶”原理, 作为萃取剂它对极性物质的应用受到一定限制。因此, 在提取具有较强极性物质如芳烃类物质时, 在超临界 CO_2 中加入改性剂如甲醇等极性溶剂, 以增加萃取剂的抽提强度。

实验中, 超临界态的萃取剂将萃取溶质从样品基质中溶解出来, 随着流体的流动, 使含被萃取溶质的流体与样品基体分开。萃取出来的溶质及流体, 由超临界态经喷嘴减压降温转为化学常温常压态, 此时 CO_2 流体挥发逸出, 而溶质被洗脱收集在 30 mL 甲醇溶液中, 最后定容至 2 mL, 装于专用样品瓶内, 密封, 备测。

上述实验过程简要为: 高压泵 → 萃取管 → 吸收管 → 收集器 → 超临界流体钢瓶 → 溶剂洗脱泵。

3.4 液相色谱条件

针对地质样品中芳烃组分较为复杂, 对色谱柱分离能力要求比较高的特点, 选择 Hypersil C18 反相色谱柱, 并采用甲醇与水的二元梯度液淋洗, 可以获得较好的分离效果。主要色谱条件:

色谱柱: Hypersil C18, 30 cm × 4.6 mm, 10 μ m

流动相: 甲醇/水 = 85/15

流量: 1 mL/min

表 1 部分样品液相色谱测试结果

Table 1 The liquid chromatographic analysis results for some samples

样品类型	苯	甲苯	萘	联苯	茚	菲	蒎	蒎蒎	芘	蒽	花
土壤	10. 5	9. 6	18	5. 3	2. 3		0. 6	2. 4			
岩石	8. 3	8. 4	4. 4	27. 5	200	11. 2	8. 8	60. 1	94. 4	45. 4	83. 5
原油	118	1 015	472	223	159	61. 1	35. 3			120	

注: 原油样品单位为 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 土壤、岩石样品单位为 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

柱温: 313. 15 K

在上述色谱条件下, 将超临界流体萃取土样和岩样的萃取样进行色谱分析, 其数据见表 1。

实验分析表明, 化探样品中芳烃的检出效果良好, 达到了实验目的。液相色谱测试结果表明, 不同类型的化探样品, 由于所处的地质环境条件不同, 其芳烃组成以及含量有明显差异。

3. 5 结果分析

土壤样品: 以轻芳烃为主, 也有少量多环芳烃, 但含量很低。

岩石样品: 芳烃组分比较复杂, 不同组分在含量上差异较大。

原油样品: 这是一个对比实验样品, 其芳烃组分复杂, 不同组分含量差异大。

上述实验分析结果与实际情况符合, 并可以与化探样品分析的其它指标进行对比。超临界流体萃取的化探样品, 其烃类物质的保真性好, 易于对样品中烃类组分加以个别检测, 并从中提取具有特定油气指示意义的烃类信息, 为油气化探提供可靠的资料。

4 结论

超临界流体萃取已经是一项比较成熟的分离技术, 其操作方法简单, 在线联机色谱仪器, 可以消除提取和色谱分析之间的样品处理过程, 并将提取物转移到色谱柱中, 有可能达到最大的灵敏度。

APPLICATION OF THE SUPERCRITICAL FLUID EXTRACTION
TECHNIQUE IN GEOCHEMICAL PROSPECTING FOR OIL AND GAS

Deng Ping^{1,2}, Wang Guojian²

(1. West Branch of Petroleum Exploration and Development Research Institute, SINOPEC, Urumchi, Xinjiang 830011, China; 2. Wuxi Research Institute of Petroleum Geology, Wuxi, Jiangsu 214151, China)

Abstract: The densities of supercritical fluids are 100 to 1 000 times as much as the densities of gases. Their viscosities are 10 to 100 times less than that of liquids. And their coefficients of diffusion are 10 to
(to be continued on page 634)

超临界流体萃取可用于化探土壤样品提取烃类物质。土壤样品的保鲜、保真、保纯以及样品测试分析的稳定性等, 一直是油气化探技术努力攻关的难题之一。可以相信, 随着超临界技术以及仪器的不断完善, 超临界流体萃取技术将为油气化探技术的发展提供有力的支撑。

参考文献:

1 杨育斌, 张金来, 吴学明等. 油气地球化学勘查 [M]. 武汉: 中国地质大学出版社, 1995. 1~ 60

2 赵克斌, 孙长青. 油气化探在天然气勘探中的应用 [J]. 石油实验地质, 2004, 26 (6): 574~ 579, 584

3 邱楠生, 金奎勋. 不同显微组分芳烃结构与荧光机理探讨 [J]. 石油实验地质, 1994, 16 (4): 380~ 383

4 王汇彤, 游建昌, 王培荣等. 饱和烃和芳烃的高压液相色谱法精细分离 [J]. 石油实验地质, 2003, 25 (2): 221~ 224

5 金晓辉, 朱 丹, 林王子等. 原油气相色谱指纹可配比性实验研究 [J]. 石油实验地质, 2003, 25 (1): 53~ 57, 92

6 曹 寅, 钱志浩. 油气地质实验分析技术发展趋势与发展望 [J]. 石油实验地质, 2003, 25 (S1): 621~ 624

7 王少芬, 魏建漠. 超临界流体萃取技术在核废料处理方面的应用 [J]. 应用化学, 2003, 20 (5): 409~ 414

8 蒋崇文, 杨亦文, 任其龙等. 超临界流体色谱法分离生育酮同系物 [J]. 分析化学, 2003, 31 (11): 1 337~ 1 340

9 崔兆杰, 张春阳. 环境模拟样品中多环芳烃超临界流体萃取对回收率影响的研究 [J]. 分析仪器, 1996 (1): 55~ 58

10 沈忠民, 周光甲. 超临界流体对生油岩烃类抽提研究 [J]. 南京大学学报 (自然科学), 1995, 3 (4): 635~ 640

大面积多井实时连续监测,大幅度提高监测效率。通过及时正确的动态监测,为调整开发方案,提高采收率的施工提供正确决策,减少能耗和人力浪费。

参考文献:

- 1 Kaufman R L, Ahmed A S, Moldowan J M. A new technique for the analysis of commingled oils and its application to production allocation calculations [A]. Proceedings of the 16th Annual Convention of Indonesian Petroleum Assoc [C]. Indonesia Petroleum Association, 1987. 247~ 268
- 2 Kaufman R L, Ahmed A S. Gas chromatography as a development and production tool for fingerprinting oils from Individual Reservoirs: Applications in the Gulf of Mexico [A]. In: GCS/SEPM Foundation Ninth Annual Research Conference Proceedings, 1990, 263~ 282
- 3 Kaufman R L, Dashti H, Kabir C S, et al. Characterizing the

greater Burgan Field: Use of geochemistry and oil fingerprinting [A]. In: SPE Paper No. 37803, 1997. 385~ 394

- 4 金晓辉,朱 丹,林王子等. 原油气相色谱指纹可配比性实验研究 [J]. 石油实验地质, 2003, 25 (1): 53~ 57
- 5 金晓辉,朱 丹,林王子. 油田开发动态色谱指纹监测技术的数学模拟研究 [J]. 石油勘探与开发, 2001, 28 (3): 86~ 89
- 6 冯子辉,张居和,关秋华. 用族组成和全烃色谱确定原油单井产能配比 [J]. 石油仪器, 1999 (2), 40~ 42
- 7 付晓泰,王振平,毕丽飞. 用高效液相色谱法预测两油层合采过程中单层的产量分数 [J]. 色谱, 2000, 18 (4): 318~ 321
- 8 王振平,付晓泰,卢双舫等. 合采油井产量贡献液相色谱监测法 [J]. 地球化学, 2000, 29 (3): 297~ 301
- 9 邹宇峥,蔡元明,马 亭等. 如何消除应用于合采井原油产量分配计算的气相色谱指纹技术存在的缺陷 [J]. 石油实验地质, 2001, 23 (2): 213~ 220
- 10 Hagan M T. 神经网络设计 [M]. 戴 葵译. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2002. 197~ 255

A STUDY AND APPLICATION TO ARITHMETIC OF PRODUCTION ALLOCATION OF MULTILAYER COMMINGLED PRODUCTION

Wang Yuewen¹, Lu Shuangfang¹, Fang Wei², Zhang Juhe², Huang Xiuping³

(1. Daqing Petroleum Institute, Daqing, Heilongjiang 163318, China;

2. Daqing Petroleum Research Institute, Daqing, Heilongjiang 163712, China;

3. Daqing Oilfield No. 6 Oil Production Company, Daqing, Heilongjiang 163110, China)

Abstract: . Aim at the localization of the technique of gas chromatographic fingerprint, which is difficult of being applied to commingled production of three and more layers oil. The authors study and application an arithmetic of artificial nerve network. It has higher precision, and it is nonlinear and applicable to commingled production of more than three layers. Applying this arithmetic, through the analysis of whole hydrocarbon gas chromatographic fingerprint of crude oil in the laboratory, and pick out some characteristic fingerprint which reflect the character of crude oil in single and commingled layer, Setting up characteristic fingerprint data base, and then analyzing and processing them with ANN arithmetic, finding the rules, then the authors apply the arithmetic to the Lamadian and the Saertu oil field. As a result, even to the problem of more than three layers, the results also have high accuracy, and are close to the MFE test results. The application of the arithmetic offers a economical and applied path to production allocation calculations of multilayer commingled production with the geochemistry means

Key words: artificial nerve network (ANN); chromatographic fingerprint; nonlinear; production allocation; commingled production

(continued from page 629)

100 larger than that of liquids. A supercritical fluid is easy to penetrate the media and can achieve selective separation on hydrocarbons. Moreover, supercritical fluid extraction can basically remove the harm of organic solvents to human and environment. Generally, the process of supercritical fluid extraction only take 10 to 60 minutes. An existing oil and gas area in a oil field was selected where research on supercritical fluid extraction was made. The result shows that fidelity of the extracted hydrocarbons is high. The comparison between supercritical fluid extraction and the other indicators in petroleum geochemical exploration is possible. Supercritical fluid extraction can supply oil and gas geochemical exploration with reliable information.

Key words: supercritical fluid; extraction; aromatic hydrocarbon; geochemical prospecting for oil and gas