

CLORA 分析仪的原油样品制备方法 测量总、有机和无机氯含量的水提取法

本文件为用户提供了两种不同的将原油中的有机和无机氯分开的水提取法。这两种方法之间的主要区别在于：一个使用离心机，而另一个采用分液漏斗。此外，用户在使用 CLORA 分析仪测量有机、无机和总氯含量时也可以参考本文件。该测量相当重要，因为虽然在原油进入炼油厂前，脱盐工艺可以有效地除去里面大部分的无机氯，但是有机氯化物仍然会留在原油中，在下游的加工工艺中可能会分解成盐酸，继而导致腐蚀问题的出现。



试剂和材料

- 去离子 (DI) 热水
- 试剂级甲苯或二甲苯 - 推荐在粘性或者沥青质和含沥青原油中使用

注 1: 应事先用 CLORA 对去离子水和甲苯或二甲苯进行分析。用户需要从无机氯测量结果中减去去离子水中氯污染物的含量，而有机氯的测量结果应该减去溶剂中氯污染物的含量。

- 配有盖子的离心管，容量 100 ml (适用于第一种提取法)
- 加热离心机 (适用于第一种提取法)
- 分液漏斗，容量 250 ml (适用于第二种提取法)
- 滤纸

注 2: 有些客户发现使用滤纸会导致氯含量增加，比如 Whatman 的 125 mm 1 级圆形滤纸。我们通过对过滤前后 DI 水中的氯含量进行测量验证了这一观点。用户需要从无机氯测量结果中减去这一干扰的氯含量。

- CLORA 样品杯
- Etnom XRF 膜 - Etnom 膜特别适合用于 CLORA 分析仪

制备原油样品

根据原油的不同类型和组分，有时候在尝试制备稳定均匀的样品时会遇到一定的困难。对于粘性或者沥青质和含沥青质的原油而言，水提取法的使用会变得特别困难。在这些类型的原油中加入甲苯或二甲苯能提高重质原油组分的溶解度，增加样品的均匀度，降低样品的粘性，从而提高水提取法的效率。

在制备样品时，需要按照注 3 准备大约 50 ml 的 50/50 wt% 原油/溶剂（甲苯或二甲苯）混合物。对于大部分原油而言，25 克原油和 25g 溶剂的混合物正合适。有关溶剂中氯污染物的事宜请参阅注 1。考虑到样品在这一过程中进行了稀释，用户最后需要将 CLORA 分析仪得到的氯含量数值结果乘以 2。

注 3: 原油/溶剂混合物配制时的比例是重量比，而不是体积比

提取方法一：使用离心机进行水提取

推荐在低粘度和非沥青质原油上使用这种方法。



首先将 **25 克**原油加入到离心管中。再加入 **75 ml** 的去离子热水。原油和水的比例可以自行调整，但我们推荐用户使用 **3:1** 的水/烃比。然后盖上离心管的盖子，剧烈摇晃两分钟。注意对样品进行定期放气，放气时需要打开离心管的盖子，防止气体积聚。

在对材料进行离心时，注意保持离心机的平衡，在加热下离心十分钟。这将有效地除去样品中的颗粒，保证原油中的无机氯化物进入到水层中。

小心地用移液管吸取原油和水样品，然后注入 **CLORA** 分析仪中，确保样品来自样品层的中部，没有受到其他相的污染。在分析水相时，一定要确保样品里没有任何颗粒。如有必要，可以对样品进行过滤（见注 2）。

提取方法二：用分液漏斗进行水提取



首先将 **25 克**原油加入到离心管中。再加入 **75 ml** 的去离子热水。如果原油是用溶剂稀释的，那么就按照原油样品部分中的制备步骤，配制 **50 克**原油/溶剂混合物，加到 **150 ml** 的去离子热水中。盖上离心管的盖子，剧烈摇晃两分钟。注意对样品进行定期放气，放气时需要打开离心管的盖子，防止气体积聚。

将样品静置 **10 至 15 分钟**。

小心地用移液管吸取原油样品，然后注入 **CLORA** 分析仪中，确保样品来自样品层的中部，没有受到水相的污染。

从分液漏斗的底部放出水样品，放到 **CLORA** 分析仪中。一定要确保水相样品中没有任何颗粒。如有必要，可以对样品进行过滤（见注 2）。



用 **CLORA** 分析仪分析有机、无机和总氯含量



用移液管吸取 **5-8 ml** 的样品，然后注入样品杯中，使用 **Etnom XRF** 膜在 **CLORA** 分析仪中进行分析。记得在样品杯上打一个通气孔。氯含量 **>1 ppm** 的样品的标准分析时间为 **300 秒**。如果样品中的氯含量 **<1ppm**，我们建议您选择 **600 秒**测量时间，以获得最佳效果。另外，如果样品中的硫含量 **> 1% (wt)**，那么使用硫校正表可以改善您的测量结果。

对原油相进行分析，以测定原油样品中的有机氯含量。

对于未稀释的原油样品：

$$\text{总有机氯含量 (ppm)} = \text{测得的有机氯含量 (ppm)}$$

对于 **50/50 wt%** 稀释后的原油样品：

$$\text{总有机氯含量} = [2 * \text{测得的有机氯含量 (ppm)}] - \text{来自溶剂干扰的氯含量 (ppm)}$$

因为并非所有的水提取过程是 100%有效的，所以如果测得的有机氯含量小于 2ppm，即可认为该原油没有被有机氯污染。

对样品的水相进行分析，以测定原油样品中的无机氯含量。对此样品测试时需要使用水基校准曲线，以排除氧吸收效应。如果在测量时不考虑含氧量，那么样品中的高含氧量将导致用户测得的数值偏小，最后得到一个虚假的低氯值。如果没有专用的水曲线，那么把烃校准曲线的结果乘以 250%（或 2.50）也可以。



考虑到样品的无机氯进入水相的过程是一个稀释过程，计算无机氯含量时需要使用下面的公式。关于计算时的水重量参见注 4。

在水基曲线下，50/50 wt%稀释后的原油样品或者未稀释的原油样品：

$$\text{总无机氯含量 (ppm)} = \frac{\left[\begin{array}{l} \text{测得的无机氯含量 (ppm)} \\ - \text{来自 DI 水和滤纸干扰的氯含量 (ppm)} \end{array} \right] * \text{水的重量 (g)}}{\text{原油的重量 (g)}}$$

在烃基曲线下，50/50 wt%稀释后的原油样品或者未稀释的原油样品：

$$\text{总无机氯含量 (ppm)} = \frac{2.5 * \left[\begin{array}{l} \text{测得的无机氯含量 (ppm)} \\ - \text{来自 DI 水和滤纸干扰的氯含量 (ppm)} \end{array} \right] * \text{水的重量 (g)}}{\text{原油的重量 (g)}}$$

注 4：我们假设水的密度= 1 g/ml，然后水的重量值就等于其体积值。因此，150 ml = 150 g。同时我们还假设溶剂中不含无机氯。这一假设可以通过用水对空白溶剂进行提取来进行确认。

注 5：在计算无机氯含量时，使用原油的重量。不要使用溶剂和原油的混合总重量。

要获取总氯含量的数值，只需将无机和有机氯含量结果相加。

参考文献

NACE International, *Effect of Nonextractable Chlorides on Refinery Corrosion and Fouling*, NACE International Publication 34105, Item 24226.

附录 A: 原油制样和 CLORA 分析实例:

过程要点:

25 g 原油/25 g 甲苯混合物 (重量比)

将 50 g 原油/溶剂加到 150 ml DI 热水中, 在分液漏斗中进行提取

在进行有机氯分析时, 从漏斗的顶部用移液管吸取原油样品

在进行无机氯分析时, 从漏斗的底部获取过滤样品

空白样品的 CLORA 分析结果:

0.07 ppm - 过滤前的 DI 水

1.77 ppm - 过滤后的 DI 水

0.38 ppm - 甲苯

干扰:

- 滤纸和去离子水对无机氯的干扰值为 1.77 ppm

- 甲苯对有机氯的干扰值为 0.38ppm

CLORA 样品测量结果:

1.23 ppm - 烃校准的原油相

1.98 ppm - 烃校准的水相

有机氯计算:

对于 50/50 wt% 稀释后的原油样品:

总有机氯含量 = [2 * 测得的有机氯含量 (ppm)] - 来自溶剂干扰的氯含量 (ppm)

$$\text{总有机氯含量} = (2 * 1.23) - 0.38 = 2.08 \text{ ppm}$$

无机氯计算:

在烃基曲线下, 50/50 wt% 稀释后的原油样品:

(我们假设水的密度 = 1 g/ml, 然后水的重量值(g)就等于体积值(ml)。同时我们还假设溶剂中不含无机氯。

这一假设可以用水对空白溶剂进行提取来进行确认)

$$\text{总无机氯含量 (ppm)} = \frac{2.5 * \left[\begin{array}{c} \text{测得的无机氯含量} \\ \text{(PPM)} \end{array} - \begin{array}{c} \text{来自 DI 水和滤纸干} \\ \text{扰的氯含量 (PPM)} \end{array} \right] * \text{水的重量 (g)}}{\text{原油的重量 (g)}}$$

$$\text{总无机氯含量} = [2.5 * (1.98 - 1.77) * 150] / 25 = 3.15 \text{ ppm}$$

总氯含量 = 总有机氯含量 + 总无机氯含量

$$\text{总氯含量} = 2.08 + 3.15 = 5.23 \text{ ppm}$$