تقدير الكبريت الكلي في النفط الخام الليبي بخزانات مجمع رأس الأنوف النفطي ومقارنته مع بعض الخامات العالمية

Estimation of total sulfur in Libyan crude oil in Ra's AL-Anuf oil reservoirs and comparing it with some international raw materials

أ . أبوبكر حسين محمد الطالب ـ كلية التربية العجيلات ـ جامعة الزاوية

الخلاصة :

طريقة الاختبار هذه تغطي تعيين الكبريت الكلي في البترول ومنتجاته في الظروف المحيطة والخام عالي اللزوجة يذاب بحرارة معتدلة أو في مذيبات هيدروكربونية. تتم هذه العملية بأستخدام جهاز مطياف الأشعة السينية وحسب المواصفة القياسية ASTM 4294 وبوحدة الكتلة في المئة (wt.%) وتتم بوضع عينة النفط الخام في الخلية المخصصة لها داخل جهاز X-ray ويتم تشغيل الجهاز لتقدير الكبريت الكلي في العينة عبر القارئ وذلك بعد قراءات قياسية يتم أخذها كعينات معايرة وتتم الحسابات بصورة آلية. حيث من النتائج المتحصل عليها لعينات النفط الخام من خزانات مجمع رأس الأنوف النفطي أظهرت أن نسبة الكبريت الكلي كانت منخفضة ولا تتعدي 0.5 كتلة في المئة (wt.%). وهذه النسبة كانت الأقل من بين الخامات العالمية. وبالتالي يكون الخام الليبي هو الأفضل والأعلى جودة والمصنف كخام برنت. وبالإضافة إلي تصنيفه كخام خفيف الأعلي مقطرات خفيفة وهذا يعطيه القيمة كأعلي سعر.

ABSTRECT:

This test method covers the determination of total sulfur in petroleum and petroleum products at ambient conditions. The highly viscous crude is dissolved at moderate temperatures or in hydrocarbon solvents. This process is carried out using an X-ray spectrometer, according to the ASTM 4294 standard, with mass unit of percent.

By placing the crude oil sample in the cell designated for it inside the X-ray device, the device is run to estimate the total sulfur in

the sample via the reader, after standard readings, they are taken as calibrated samples, and the calculations are done automatically. As from the results obtained for samples of crude oil from the reservoirs of the Ras – Alanuf oil complex, it showed that the total sulfur percentage was low and did not exceed 0.5 percent mass. This percentage was the lowest among global raw materials.

Hence, Libyan crude is the best and highest quality, and is classified as Brent crude. In addition to its classification as height crude above (sweet), light distillates give it value as most of price.

1- مقـدمة : introduction

النفط الخام سائل قاتم اللون يتكون بواسطة تكسير الجزيئات الكبيرة من الدهون والزيوت والشحوم ، وهذه العملية بدأت منذ ملايين السنين الماضية بفعل الكائنات الحية في البحار والمحيطات كأحياء بحرية نافقة مستقرة في قاع البحر ومدفونة في الطين والرمل وبالتدريج تتحلل وتتخمر وبتاثير الحرارة والضغط ينتج مئات المركبات، ولأن البترول سائل قادرعلي التغلغل خلال طبقات الأرض والتكون والتجمع كزيت في مصايد وهذا الزيت يتجمع كقطرات خلال مسام طبقات صخرية ورملية صخرية ويتجمع في مصايد للصخور غير مسامية علي شكل سوائل زيتية وغازات محجوزة لا تستطيع التدفق خلال السطح. [3]

وهذا الخام يشمل مشتقات تتضمن وقود الديزل ، وقود الطيران، زيت الهيدرولك ، الزيت الخام ، الغازولين ، زيت الغاز ، نواتج بترولية متشابهة. [1] وللبترول أهمية كبيرة في الوقت المعاصر لماله من دور اساسي وجوهري في حياتنا اليومية والمصدر الرئيسي لنمو اقتصاد الدول المنتجة والمستهلكة . إلا أن الخامات تختلف في المواصفات والجودة من مكان إلي آخر حول العالم ، وهذه المواصفات تتلخص في مدى الاستفادة من هذا السائل . فالخام المحتوي على أعلى نسبة من المقطرات الخفيفة والمتمثلة في (الغازولين،الكيروسين،الديزل وغاز الطهي ،.....) يعتبر أعلى جودة مع أقل معدل كبريت . ولما للكبريت من دور سلبي على البيئة والمتمثل في أكاسيد الكبريت (SOx) المنبعثة من محركات الاحتراق الداخلي التي تعمل على تلوث الهواء والتسبب في أضرار صحية وتفاقماً من ظاهرة الاحتباس الحراري مع غازات الكربون.

وقد فرضت الكثير من الدول وعلي رأسها الولايات المتحدة وأوربا التحكم في أقل معدل من الكبريت في هذه المنتجات وأهمها وقود الديزل. [2]

ليبيا عضو في المنظمة الدولية المصدرة للبترول الحائزة على أكبر احطياطي لمخزون النفط الخام في أفريقيا ومن أهم مزود دول العالم بالنفط الخام الخفيف. انظمت ليبيا لمنظمة الدول المصدرة للبترول (أوبك) سنة 1962 وتمتلك أكبر مخزون للنفط الخام في أفريقيا ورابع مخزون من الغاز الطبيعي في القارة، والموزع المهم للسوق العالمي من النفط الخام الخفيف ومنخفض الكبريت حيث معظم هذه الصادرات للسوق الأوربية. ليبيا تمتلك ستة أحواض رسوبية – سرت ، مرزق ، غدامس، برقة، الكفرة، الخليج ، بحوالى 80% من المخزون المستخرج يكون من خليج سرت. [4]

أهم التقنيات وأفضلها والمستخدمة عادةَ في تقدير الكبريت الكلي في البترول الخام ومشتقاته هي تقنية الأشعة الصينية والممثلة في جهاز مطياف X-ray وهو المستخدم غالبا كأسرع وأدق تقنية مع زمن تحليل نموذجي من 1 الى 5 دقائق لكل عينة من عينات الكبريت في البترول ومشتقاته باستخدام المواصفة القياسية ASTM D4294 كطريقة اختبار تغطي هذا النوع من التحليل .

ولهذا السبب قمت بإجراء هذا البحث ولما له من أهمية لمعرفة وتقدير نسبة هذا العنصر (الكبريت) في الخام الليبي والحرص على المحافظة على معدلاته المنخفضة حسب المعايير الموصى بها من الاتحاد العالمي للدول المنتجة للنفط والتي لايمكن تجاوزها.

ويختص منهاج هذا البحث بتقدير الكبريت الكلي في الخام ككل. هذه الطريقة للاختبار تشمل تقدير الكبريت الكلي في البترول الخام ومنتاجاته وتتم هذه العملية في مرحلة واحدة كسوائل في الظروف المحيطة التي يمكن خفظ لزوجتها بالتسخين بالحرارة المعتدلة أو إذابتها في مذيب هيدروكربوني. مستخدما تقنية الأشعة الصينية المتمثلة في جهاز مطياف X-ray وحسب المواصفة الأمريكية ASTM D4294 .

2- النفط الخام : crude oil

النفط الخام الذي يتم تكريره للحصول على النواتج البترولية. وهو معقد يتكون من خليط من السوائل المحتوي معظمها على هيدركربونات بالإضافة إلي بعض المركبات مثل الأكسجين ، النتروجين ، الكبريت. وهذا الخام يعرف بالذهب الأسود. [3]

3- **التركيب الكيميائي للنفط الخام :** The Chemical Constituents of Crude Oil

الكثير من النفط الخام يصنع بكميات كبيرة أو صغيرة في مصافي العالم، كل خام يتكون من خليط معقد من الآف المركبات ومعظم هذه المركبات هيدروكربونات ، ومركبات أخرى من الخام لاتحتوي فقط علي الكربون والهيدرجين ولكن أيضا كميات صغيرة من عناصر (غير متجانسة) – ولاسيما معظمها كبريت، وأيضا نتروجين ومعادن الستررين (نيكل، فناديوم).

المركبات المصنعة من الخام تكون في مدى من الأقل والأبسط ذرات هيدروكربون (CH4 ميثان) – إلي أكبر جزيئات معقدة محتوية حتى 50 أو أكثر من ذرات الكربون (كهيدروكربونات Hetero-Element) .

الخواص الكيميائية والفيزيائية لأى نوع من الهيدروكربونات لايعتمد فقط على عدد ذرات الكربون في الجزيئة لكن أيضا على طبيعة الروابط بينها. البرفينات ، الأروماتك والنفثالينات من الطبيعي تكون موجودة في الخام وتنتج في عمليات تكرير مختلفة. الألفينات عادةَ تكون غير موجودة في الخام وتنتج بضبط في عملية التكرير وتكون أساسية في نواتج الغازولين.

كثافة النفط الخام تبين مكون الخام خفيف أو ثقيل ككل، بحيث الخام الخفيف يحتوي على نواتج خفيفة من الجزيئات الصغيرة التي تكرر إلى الغازولين ، وقود الطيران والديزل. والخام الثقيل يحتوي على نسبة عالية من الجزيئات الكبيرة التي تستخدم في صناعة الوقود الثقيل ، الإسفلت ومنتجات ثقيلة أخرى. [5]

4- **مكون الكبريت في الخام النفطي :** Sulfur Content in crude oil

يوجد مكون الكبريت على صورة عناصر غيرمتجانسة (hetero-elements) في النفط الخام. الكبريت يمتلك معظم التأثيرات السلبية المهمة علي التكرير.

تأثير مستوى الكبريت العالى على نواتج التكرير :

1- الاضرار بالحفازات التي تعزز التفاعلات الكيميائية المرغوب فيها.

2- يسبب تأكل معدات التكرير.

3- يقود إلى انبعاثات إلى الهواء لمكونات الكبريت غير المرغوب فيها ويمكن أن تتعارض مع نظم التحكم.

ـ الكبريت في وقود المركبات يقود إلى انبعاثات لمركبات الكبريت التي تتضارب مع نظم التحكم لانبعاثات المركبات. والتي تكون على صورة انبعاثات مباشرة كمتطايرات لمركبات عضوية وأكاسيد نتروجين.

يجب أن تكون لنظم التكرير القدرة على إزالة الكبريت من النفط الخام لتخفيف تأثيراته. المستوى العالى لمحتوى الكبريت في الخام يتطلب درجة عالية من التحكم للمحافظة على مستوى الكبريت منخفض وهذا مرتبط بغلاء سعره.

محتوى الكبريت في الخام عادةَ يعبر عنه بالوزن في المئة (wt.%) أو الجزء من المليون (ppm).

في صناعات تكرير النفط الخام يسمى sweet (منخفض الكبريت) إذا مستوي الكبريت أقل من قيمة 0.5 كتلة %. ويسمى sour (عالي الكبريت) إذا مستوي الكبريت أعلى من قيمة 0.5 كتلة %. معظم الخام sour يمتلك مستويات كبريت في مدى 1.0 – 2.0 wt.% ، ولكن البعض يمتلك مستويات كبريت > 4.0 wt.%.

5- الأدوات والكواشف المستخدمة : Apparatus and Reagents used

1.5- الادوات : Apparatus

جهاز مطياف محلل الطاقة المتبددة X-ray. [2] والمستخدم لاختبار العينات البترولية وتقدير نسبة الكبريت بها . والذي صمم مندمجاً من التراكيب التالية :

1- مصدر لتحريض X-ray – انبوبة X-ray.

2- كوب العينة قابل للنقل معد مع نافذة فيلم بلاستيكي شفاف X-ray مستبدل.

3- كاشف X-ray عالي الحساسية ومحلل قيم.

4- مرشح الأشعة لإثارة العينة حيث يوجد مع الجهاز تسع مرشحات مصممة لتحسين المنحني للعناصر وسهل التهيئة لكل تطبيق على مدى العنصر.

5- مكيف إشارة ومخرج البيانات إلكتروني.

6-محلل يمتلك حساسية مثلى مهيئ لقياس تركيز الكبريت عند مستوي 0.5 % مع إظهار الأخطاء بفضل الحسابات الإحصائية.

7- العارض أو الطابعة يظهر قراءات الكبريت بالكتلة % (wt.%) أو ملجرام على كيلوجرام (mg/kg).

2.5- الكواشف: Reagents

نقاوة الكواشف وجودة الكيميائيات ضروري في كل الاختبارات.

الكاشف المستخدم للمعايرة القياسية Di-n-Butylsulfide (DBS) وهو على درجة عالية من النقاوة مع تحليل موثوق لمكون الكبريت في العينة . (قابل للاشتعال وسام)
ضابط تصحيح الانحراف (انتقائي) – وهي مواد متعددة مختلفة مناسبة لضبط تصحيح الانحراف.

عينة تصحيح الانحراف المستخدمة في هذه العملية هي زيت poly sulphide التي تكون مادة مستقرة مع قدرة إعادتها للتعرض لـ X-ray . كما يمكن استخدام مواد أخري مثل الزجاج والمعادن .

تصحيح الانحراف عادةَ ينفذ آليا في السفت وير ورغم ذلك يمكن قراءته بطريقة عادية (يدوية).

الكشف القياسي يجب أن يحتوي على أقل من 2 mg/kg كبريت وفي حالة احتوائه على أكثر يكون غير موثوق به ويؤثر على الفيلم الشفاف X-ray المقاوم للهجوم بفعل العينة وبالتالي يكون أكثر كفاءة في الاستخدام. وهذا الفيلم يعتبر كمادة نافذة.

نوع الفلم الذي تم استخدامه هو polypropylene كما يمكن استخدام أفلام أخرى مثل polycarbonate ، polyimide بينما العينات عالية الأروماتية تستطيع إذابة polypropylene ، polycarbonate ، polyester بستثناء فيلم polyimide الاكثر مقاومة لهجوم الكيميائيات بواسطة الأروماتية. خلايا العينة مطابقة للمتطلابات الهندسية للمطياف يفضل استخدامها لمرة واحدة.[1]

6- **طريقة العمل:** methodology

1.6- **تحضير خلية العينة:** Sample Cell Preparation

في حالة استخدام أكواب مستعملة يجب تنضيف الخلية وتجفيفها قبل الاستعمال. في الغالب يتم استخدام أكواب العينات لمرة واحدة. تجنب لمس كوب العينة أو جزء نافذة الفيلم في الكوب او النافذة الأولى التي تكون معرضة لـ X-ray حيث ان بصمات الزيت يمكن أن تؤثر على قراءة التحليل عند المستويات المنخفضة للكبريت. المحاليل تحتاج إلي إعادة معايرة إذا تم تغيير نوع أو سمك مدخل الفلم، كذلك الشوائب يمكن أن تؤثر على القياسات في حالة مستوى منخفض الكبريت. [1]

2.6- **الإجراءات**: procedure

بعد تشغيل الجهاز وإعداده لعملية التحليل حسب تعليمات الصانع توضع العينة القياسية (Di-n-Butylsulfide) المحضر مسبقا لعملية المعايرة في الخلية المعدة لتحليل العينة ويتم قياس تركيز الكبريت وتكرر نفس العملية مع ثلاث عينات قياسية

للحصول علي ثلاث قراءات : 0.01% ، 0.12% ، 0.5% كتلة كبريت . وهذه القيم تستخدم لرسم المنحنى القياسي الذي يستخدم للمقارنة لقياس الكبريت الكلي للعينات المجهولة للبترول الخام ومشتقاته بطريقة آلية. [2]

تحليل العينات المجهولة – تملأ الخلية المخصصة لتحليل العينة بحوالي 75% من سعة الكوب (3جم تقريبا) من العينة المراد قياسها وفي حالة العينة عالية اللزوجة تسخن بحرارة معتدلة ليسهل سكبها في الخلية والتخلص من فقاعات الهواء ويتم قياس محتواها من الكبريت، وتكرر نفس العملية مع عينات مجهولة أخرى كلا على انفراد مع استخدام خلية جديدة لكل عينة وبالتالي الحصول على معدل قراءات لمكون الكبريت في العينات المجهولة ، والتي يتم مقارنتها مع منحنى المعايرة القياسي وهذه الحسابات تتم بصورة آلية وبوحدة كتلة % او mg/kg . [1]

يقاس جودة ودقة التحكم في القراءات في نهاية كل مجموعة من العينات ولكن ليس أقل من عشر عينات مجهولة للتأكد أن الطريقة تحت السيطرة والتحكم.

في حالة حدوث أخطاء عملية التحليل يجب أن تتوقف وعمل تصحيح يؤخذ لإيجاد مصدر الخطأ بستخدم عينة لجودة التحكم قريبة من العينة المجهولة. تفحص العينة المحضرة للتحقق من مصدر أي احتمال لتلوث العينة ويعاد التحليل وسبب تكرار القياس لتحديد المشاكل المرتبطة بتلوث العينة ، وهذا يقودنا إلى دقة النتائج عند أقل مستوى من الكبريت.

7- **النتائج ومناقشتها** : results and discussion

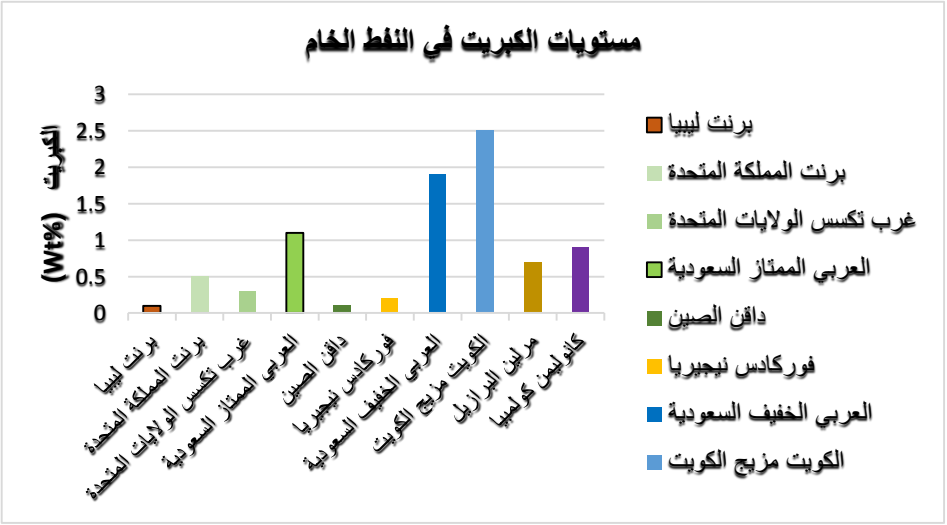
تم جمع خمس عينات من النفط الخام من أربعة خزانات (GT-1 , GT-2 , BT-1 , BT-2) من مجمع رأس الأنوف النفطي بالمنطقة الوسطى وعلى فترات متباعدة من الزمن وتم قياس نسبة الكبريت الكلي في الخام حسب المواصفات القياسية الامريكية ASTM D4294 وباستخدام جهاز مطياف X-ray . وقد تم التحصل على النتائج الموضحة في الجدول رقم 1 التالي:

رقم الخزان BT2			رقم الخزان BT-1		
النتيجة	الوحدة وزن %	رقم العينة	النتيجة	الوحدة وزن %	رقم العينة
0.19	Wt %	1	0.055	Wt %	1
0.037	Wt %	2	0.0085	Wt %	2
0.0099	Wt %	3	0.011	Wt %	3
0.26	Wt %	4	0.0073	Wt %	4
0.22	Wt %	5	0.0067	Wt %	5
رقم الخزان GT-2			رقم الخزان GT-1		
النتيجة	الوحدة وزن %	رقم العينة	النتيجة	الوحدة وزن %	رقم العينة
0.043	Wt %	1	0.0054	Wt %	1
0.23	Wt %	2	0.066	Wt %	2
0.092	Wt %	3	0.26	Wt %	3
0.024	Wt %	4	0.076	Wt %	4
0.0094	Wt %	5	0.0089	Wt %	5

مستويات الكبريت لبعض اصناف النفط الخام العالمية المستوردة تجاريا : الجدول رقم 2 . [5]

الكبريت (Wt.%)	بلد المنشاء	النفط الخام
0.5	المملكة المتحدة	برنت
0.3	الولايات المتحدة	غرب تكسس متوسط
1.1	العربية السعودية	العربي الممتاز ، تصدير
0.1	الصين	داقن (Daqing)
0.2	نيجيريا	فوركادس تصدير(Forcados (Export
1.9	العربية السعودية	العربي الخفيف تصدير
2.5	الكويت	الكويت مزيج تصدير
0.7	البرازيل	مرلين تصدير (marlim Export)
0.9	كولمبيا	كانو ليمن (cano limon)

مخطط رقم 1 التالي يوضح مقارنة مستويات الكبريت في النفط الخام لبعض الأصناف العالمية مع الخام الليبي بوحدة (Wt.%).



من الجدولين رقم 1 ورقم 2 اللذين يظهران معدلات الكبريت الكلية في النفط الخام الليبي بخزانات رأس الأنوف وبعض الخامات العالمية الأخرى وبالمقارنة ومن مخطط رقم 1 يظهر الخام الليبي أقل مستوى كبريت والمصنف كخام برنت وهذا يعطي الخام الليبي صفة الجودة وبالتالي الأعلي سعر في السوق العالمي. وبالإضافة لمعدل الكبريت المنخفظ الذي بانخفاضه يقل معدل التلوث البيئي. كذلك امتلاكه للنسبة الأكبر من النواتج الخفيفة مثل : الغازولين ، الكيروسين، وقود الطيران ، غاز الطهي ، الديزل ، ..... . هذه الصيفات تعطي الخام الليبي الميزة والأهمية الاقتصادية وكمصدر للطاقة الأقل ملوثات مما يسهم في الحفاظ على البيئة والتطور البشري.

الهوامش : References :

1- An American National Standard, Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry[1], designation D 4294.
2- P.Lemberge, Th. Fisher Scientific Ceulen's, Switzerland. Determination of sulfur in petroleum products according ASTM D4294.
3- National energy strategy. Executive summary; 1991/1992.sustainable energy strategy, 1995. Petroleum chapter 8.
4- u.s energy information administration Country Analysis Brief: Libya. Last update; November 25, 2014.
5- ICCT the international council on clean transportation, an introduction petroleum refining and the production of ultra-low sulphur gasoline and diesel fuel. October 24,2011.
6- Apicorp energy research, Libyan oil. Vol| 03 No. 14 / November 2018.
7- B. bajia, S. kumar. Determination of sulphur content in petroleum products. Journal of sulfur chemistry. February 2027.