

الفصل الأول

تكنولوجيات (GTL) تاريخياً

١,١ البدايات الأولى:

تكنولوجيات (GTL) القائمة على تحويل الغاز الطبيعي إلى أنواع الوقود السائل أو زيوت التزيت أو الكيماويات أو الشموع، عملية كيميائية بدأت منذ عقد العشرينيات من القرن العشرين، أي منذ أكثر من ثمانين عاماً، وقد توصل إليها في ألمانيا عام ١٩٢٣ العالمان:

Franz Fischer

Hans Tropsch

لذلك تعرف العملية الكيميائية بالأحرف الأولى من أسماء عائلة كل منهما وتحمل الأحرف (F-T). والمتابع للمنشور حول تكنولوجيات (GTL) وعملية (F-T)، يجد أنها استمرت في النطاق المعملّي وصولاً إلى منتصف عقد الثلاثينيات، حيث انتبه النظام النازي، في ألمانيا إليها، وبإمكانية الاعتماد عليها لإنتاج اللازم من وقود الجازولين المستخدم مع المعدات الحربية، والسيارات والشاحنات. حيث لم يكن الاحتياج إلى وقود الديزل (السولار)، في ذلك الوقت كبيراً، نظراً لعدم التوصل بعد إلى رفع كفاءة محركات الديزل، كذلك استخدمت لإنتاج زيوت التزيت، أو لإنتاج الخام البترولي المصنع، ثم الدفع به إلى مصافي التكرير لتقطيره وإنتاج مختلف أنواع الوقود، وعلى نحو مماثل الخام البترولي الذي تكون عبر ألوف السنين في باطن الأرض.

بذلك ازدهرت تكنولوجيات (GTL) في ألمانيا خلال سنوات الحرب العالمية الثانية، ومع انتهاء الحرب ودخول عصر النفط الرخيص الثمن، خاصة من حقول الشرق الأوسط ودول الخليج العربي، فقد توقفت أو تعثرت لارتفاع تكاليف الإنتاج مقارنة بأسعار النفط.

لكن مع الاحتياج إلى الوقود السائل في الدول غير المتوافرة لديها الخامات البتروولية، أو التي لديها احتياطي كبير من الفحم، لأن تستخدم بتكنولوجيات (GTL) بتحويل الفحم إلى غاز الميثان (المكون الأساسي للغاز الطبيعي)، ثم تحويل هذا الميثان من خلال تفاعل (F-T) إلى المطلوب من أنواع الوقود السائل، لذلك نجد دولة

جنوب إفريقيا تعتمد على هذه الصناعة لتغطية الاحتياجات من الوقود أو الكيماويات، ومنذ عقد الخمسينيات من القرن العشرين، إضافة إلى الاتحاد السوفيتي (روسيا) مع محدودية العملة الصعبة لديه لاستيراد النفط بينما يتوافر الغاز الطبيعي، بذلك أمكن إنتاج أنواع الوقود لتحقيق الأمان لتحرك القوات المسلحة ومختلف المعدات الحربية (جازولين-ديزل).

لكن ومنذ عقد الثمانينيات من القرن العشرين، بدأت عودة الاهتمام بتكنولوجيات (GTL)، وكان لذلك الاهتمام الدوافع التالية:

- ارتفاع أسعار النفط، خاصة بعد أن تجاوز سعر البرميل ٢٥ دولار، وتعدى ١٤٠ دولار قرب نهاية عام ٢٠٠٨.

- اكتشاف احتياطات كبيرة ومؤكدة من الغاز الطبيعي في أماكن نائية وبعيدة عن مراكز الاستخدام أو التسويق، مثل داخل أعماق البحار والمحيطات، أو في المواقع الصحراوية المتطرفة، مما يجعل تكاليف نقل الغاز مرتفعة، أو يلزم ضغطه أو إسالته، مع توفير وسائل النقل من خطوط أنابيب معزولة جيدا أو سفن مجهزة أو شاحنات خاصة.

- الاحتياج إلى حرق كميات كبيرة من الغاز الطبيعي الذي ينتج مصاحبا للنفط الخام، أو ما يطلق عليه الغاز المصاحب (Associated Gas)، وكذلك أثناء عمليات تكرير النفط في المصافي، بذلك يكون تحويل هذا الغاز الطبيعي المفقود إلى سوائل ذات فائدة اقتصادية، إضافة إلى حماية البيئة من الملوثات المنبعثة عن عمليات الحرق.

- تشدد القوانين البيئية، التي تنص على ضرورة خفض انبعاث الملوثات، حيث إن الوقود السائل المنتج بتكنولوجيات (GTL) يصنف بأنه وقود نظيف صديق للبيئة، نظرا لعدم احتوائه على عنصر الكبريت، إضافة إلى الانخفاض الكبير لنسبة احتوائه على المركبات العطرية أو عنصر النيتروجين، وهذه المكونات عند احتراقها تتسبب في تلوث عالٍ للبيئة.

- التطورات والتعديلات في تكنولوجيات (GTL)، مما أدى إلى خفض كبير سواء في الاستثمارات المطلوبة أو مصاريف التشغيل.

لهذه الأسباب بُدئ ثانية في إقامة عدد من وحدات التحويل الصغيرة، ثم مع توافر الاستثمارات المالية اتخذت قرارات التحويل تدريجيا إلى الوحدات المتوسطة أو الكبيرة.

يستخدم الغاز الطبيعي كلقيم في تكنولوجيات (GTL)، لذا من المهم التعريف بخواصه واستخداماته.

يتكون الغاز الطبيعي من مركب الميثان (CH_4) بنسبة تزيد عن ٩٢٪ بالحجم، بالإضافة إلى: مركبات هيدروكربونية (الإيثان والبروبان)، النيتروجين، أول أكسيد الكربون، ثاني كبريتيد الهيدروجين (H_2S)، غاز الهليوم، بخار الماء، ومن ثم يلزم التخلص من هذه الغازات الملوثة للهيدروكربونات أو خفضها إلى أقل نسبة ممكنة، ومن الأفضل تنفيذ تلك التقنية في مواقع الإنتاج، أي قبل وصول الغاز الطبيعي إلى وحدات (GTL)، مع التركيز على فصل الكبريت، إذ يحدث تسمم للعوامل المساعدة المستخدمة في تفاعل (F-T).

يجد الغاز الطبيعي المجال واسعا كوقود، سواء في محطات توليد الكهرباء، أو الوحدات الصناعية أو الاستخدامات المنزلية، كذلك يستخدم الغاز الطبيعي كلقيم لمصانع البتروكيماويات والاستفادة بما يحتوي عليه من الأوليفينات، ومن ثم الإدخال في التفاعلات الكيميائية المتنوعة. كما يستفاد من الغاز الطبيعي في إنتاج الكحولات (الميثانول والإيثانول)، الأمونيا، الهيدروجين، مركب ميثيل ثلاثي بيوتيل اثير (MTBE) والمستخدم كإضافة للجازولين لرفع رقم الأوكتان ولتحسين الأداء.

هذا وتشتمل المداخلة رقم (1-1) على التعريف بالمزيد من خواص واستخدامات الغاز الطبيعي، لذا يطلق على الغاز الطبيعي المصطلح بأنه حلقة الوصل بين أنواع الوقود التقليدي المنتجة من الخامات البترولية أو الفحم وبين أنواع الطاقات الجديدة والمتجددة من: الشمس، الرياح، الكتلة الحيوية... إلخ.

لكن من المهم ذكر أن الطاقة اللازمة لتحريك برميل مكافئ من الغاز الطبيعي من النرويج إلى فرنسا (أي داخل أوروبا) تساوي الطاقة اللازمة، لتحريك البرميل ذاته إذا كان يحتوي على النفط الخام، لدورتين كاملتين حول الكرة الأرضية.

تكلفة إسالة الغاز الطبيعي مرتفعة نظرا إلى إجراء عملية التبريد إلى درجة حرارة ($-162^{\circ}m$) وتحت ضغط (٢٠ بار)، وعند النقل يكون في سفن مجهزة ومعزولة جيدا، ثم عند الوصول إلى أماكن الاستخدام إعادة التحويل ثانية إلى الحالة الغازية، كل ذلك يرفع من تكاليف نقل واستخدام الغاز الطبيعي، لذلك يكون من أفضل وسائل النقل نسبيا، استخدام الغاز في توليد الكهرباء ثم نقل هذه الكهرباء، وبإشراط أن تكون محطات توليد الكهرباء مجاورة، قدر الإمكان، لحقول الغاز.

المداخلة رقم ١,١

خواص واستخدامات الغاز الطبيعي

- المكون الأساسي غاز الميثان (CH_4)، بنسبة تزيد عن ٩٢٪ بالحجم.
- الميثان ذو حجم كبير في الظروف العادية من حرارة وضغط، وبما يجعل عمليات النقل مرتفعة التكاليف.
- يستخدم حالياً بكثافة في توليد الكهرباء، إدارة الوحدات الصناعية، وقود منزلي للأغراض المختلفة.
- وقود نظيف غير ملوث للبيئة، أقل بكثير في الانبعاثات عند المقارنة بالوقود السائل المنتج من تكرير وتصنيع الخامات البترولية.
- يحقق أعلى توليد في الطاقة الحرارية مقارنة بكمية غاز ثاني أكسيد الكربون المنبعثة، وبما يحقق نسبة انخفاض بحدود ٤٥٪ من (CO_2) المنبعث عن احتراق الفحم لتوليد ذات الكمية من الطاقة.
- أقل في نسبة انبعاث أكاسيد الكبريت (SO_x) وأكاسيد النيتروجين (NO_x).
- توجد حقول غاز طبيعي بها كميات كبيرة من احتياطي الغاز، لكن غير مستغلة أو منتجة، لوقوعها في أماكن نائية أو داخل أعماق البحار والمحيطات، وبما يجعل تكاليف النقل مرتفعة، وبالتالي يكون استخدام هذه الاحتياطيات غير اقتصادي، أي غير مشجع لتحفيز المستثمرين للمشاركة.
- حوالي ٢٥٠٠ تريليون قدم مكعب من الغاز الطبيعي لازالت غير مستغلة، رغم وقوعها داخل اليابسة، وأن الطلب العالمي على الغاز الطبيعي قد زاد عن الضعف خلال الفترة ١٩٧٣ - ١٩٩٣.
- نقل الغاز الطبيعي بخطوط الأنابيب يكون من المتعذر تنفيذه لأسباب جغرافية أو جيولوجية، وأحياناً لعوامل سياسية معوقة.
- في بعض حقول الخام البترولي المحتوية على غاز طبيعي مصاحب، يتم حرق الغاز دون الاستفادة به اقتصادياً، مع ما يصاحب ذلك من تلوث للبيئة.
- في حقول محدودة يتم إعادة حقن الغاز الطبيعي الزائد وغير المستفاد به، وفي بعض المواقع لزيادة الإنتاج من الخام البترولي.

وللمزيد من الإيضاح فإن الشكل رقم (١, ١) يشتمل على بيان لما يسمى "خريطة الطريق لتحويل المادة إلى طاقة"، حيث يتضح دور مصادر الطاقة المختلفة من فحم، خام بترولي، غاز طبيعي، إضافة إلى أنواع الوقود منخفض الجودة من: الصخر الزيتي، الرمل القاري، وكذلك مصادر الطاقات الجديدة والمتجددة من: الشمس، الرياح، مساقط المياه، الكتلة الحيوية، وبذلك يتضح ويرتبط دور كل من الغاز الطبيعي، الفحم، والكتلة الحيوية، في التوصل إلى إنتاج غاز الميثان المستخدم في تكنولوجيات تحويل الغاز الطبيعي إلى سوائل (GTL)، وتحويل الفحم إلى سوائل Bio-mass (CTL) Coal to liquids، وتحويل الكتلة الحيوية إلى سوائل (BTL) Bio-mass to liquids، اعتماداً على تفاعل (F-T)، وأسلوب التحكم والتغيير في أنواع العوامل المساعدة المستخدمة، وظروف التفاعل (حرارة، ضغط، زمن)، لإنتاج مختلف أنواع السوائل.

كذلك يتضح من هذا الشكل إمكانية الاستفادة من البنى الفوقية القائمة بالفعل والمستخدمه مع أنواع الوقود التقليدي أو الكيماويات والسوائل المنتجة من أنواع النفط البترولي، سواء خلال عمليات التصنيع، التخزين، التداول والنقل، مما يوضح موقع تفاعل (F-T) من التنوع في توليد مصادر الطاقة.

يشتمل الجدول رقم (١, ١) على بيان للتتابع التاريخي لوحداث (F-T)، سواء على المستوى العملي أو التجاري، اعتبارا من عام ١٩٠٢، حيث توسعت الصناعات الكيميائية في ألمانيا قبل وخلال سنوات الحرب العالمية الثانية، في استخدام طريقة (F-T)، نظرا إلى الاحتياج للجازولين بكميات كبيرة لتسيير المركبات المختلفة، وإلى وقود الديزل فقط للمعدات الثقيلة الحربية، إضافة إلى البواخر، وإلى وقود النفاثات لتغطية احتياجات الأسراب الحربية من الطائرات، لذلك فإن سوائل (GTL) من الوقود غطت نسبة لا بأس بها ٩٪ من السعة الاحتياجية خلال هذه الفترة، كذلك تم الاستفادة من الشموع البارفينية بتحويلها إلى أحماض دهنية لازمة لإنتاج أنواع الصابون والكيماويات المستخدمة في وحدات الصباغة والتجهيز، أو غيرها من الصناعات الكيماوية.

لكن من أخطاء الصناعة الكيميائية في ألمانيا في تلك الفترة، رفع رقم الأوكتان للجازولين بزيادة نسبة احتوائه على العطريات، مما كان يتسبب في ارتفاع نسب انبعاث الملوثات، حيث كان المفترض، كما هو حادث حاليا، تعديل تركيبة الجازولين بتحويل المركبات البارفينية المستقيمة إلى بارفينيات متفرعة ذات رقم أوكتان مرتفع، وكان الاستخدام لنسب من رابع ايثيل الرصاص كإضافة لرفع رقم الأوكتان، هو الحل المقبول نسبيا في ذلك الوقت، وقبل استبعاد ذلك المركب في العقود الأخيرة من القرن العشرين، لما يحدثه من تلوث للبيئة بمركبات الرصاص.

تشمل المداخلة (١, ٢) على دوافع التوسع في تكنولوجيا (GTL)، كما حدث اعتبارا من عقد الأربعينيات من القرن العشرين.

جدول رقم (١، ١): التابع التاريخي لوحدات (F-T) على المستوى العملي والتجاري.

العام	ما تحقق من أعمال أو نتائج
١٩٠٢	تفاعل مركب الميثان فوق عامل مساعد من النيكل لإنتاج الغاز المصنع
١٩٢٣	إتمام تفاعل (F-T) طبقاً لأبحاث فرانز فيشر وهانز ترويش، مع استخدام عامل مساعد من الحديد / الريشيوم تحت ضغط مرتفع
١٩٣٦	إقامة عدد أربع وحدات باستخدام (F-T) في ألمانيا بطاقة ٢٠٠ ألف برميل / عام من السوائل
١٩٤٤	إضافة عدد خمس وحدات لزيادة الطاقة إلى ٧٠٠ ألف برميل / عام، مع عدم استخدام العامل المساعد من الكوبالت إلى ما بعد انتهاء الحرب العالمية الثانية، ورغم ما تم من بحوث عليه، إنسا ظل الحديد هو فقط الأكثر استخداماً.
١٩٥٠	إقامة وحدة في ولاية تكساس بأمريكا بطاقة ٥٠٠٠ برميل / يوم، باستخدام عامل مساعد من الحديد / البوتاسيوم، في طبقة متميعة، ولكن مع عدم التشغيل بصفة مستمرة، أي وحدة تجريبية.
١٩٥٠-١٩٥٣	تطوير التفاعل ليعمل بطريقة خليط المعجون، وقد حقق نجاحاً لا بأس به.
خلال عقد الخمسينات	قام مكتب المناجم في أمريكا بتشغيل وحدة في لويزيانا -مدينة ميسوري- باستخدام الحديد كعامل مساعد.
منتصف عقد الخمسينات	أقفلت جميع الوحدات التي كانت تعمل في ألمانيا، مع فقد الاهتمام بتكنولوجيات (F-T)، لتزايد الاعتماد على الخام البترولي الرخيص، والمتوافر لدى دول الشرق الأوسط باحتياطي كبير.
١٩٥٥	أنشأ في جنوب إفريقيا بشركة ساسول أول مصنع باستخدام الفحم، وبالحديد كعامل مساعد، وبطريقة التسخين الذاتي (ATR) في طبقة متميعة دائرية (CFB)، ثم تبع ذلك في عام ١٩٩٢ بوحدة (ساسول ٢)، ثم في عام ١٩٩٥ بوحدة (ساسول ٣)، وأخيراً استبدال (CFB) بطبقة متميعة ثابتة (FFB).
١٩٧٠-١٩٨٠	تجدد الاهتمام بتكنولوجيات (GTC)، مع تصاعد أسعار الخامات البترولية والخوف من المقاطعات الاقتصادية بوقف الإمداد بها، خاصة أثناء الحروب أو الاضطرابات السياسية.
عقد التسعينات	زيادة الاهتمام بتكنولوجيات (GTC)، مع تنامي الاكتشافات لكميات كبيرة من الغاز الطبيعي، أكثرها يقع في أماكن نائية، كذلك التشدد في المواصفات البيئية.
١٩٩٢	أول مصنع أنشأ لشركة موس جاز في جنوب إفريقيا، باستخدام تكنولوجيات شركة ساسول وبالاعتماد على الغاز الطبيعي.
١٩٩٣	قيام شركة مثل بإنتاج المقطرات بطاقة ١٢٥٠٠ برميل / يوم في ماليزيا وباستخدام مفاعل الأنابيب الرأسية المثبتة (TFB).
١٩٩٣	استخدام شركة ساسول لمفاعل الطبقة المتميعة.

المداخلة رقم ٢,١

دوافع التوسع في تكنولوجيايات (GTL)

- الغاز الطبيعي موجود في باطن الأرض، لكن في مواقع نائية أو داخل المياه في أعماق البحار والمحيطات.
- الطلب على السوائل المنتجة بتكنولوجيايات (GTL) موجود، ويزيد خاصة في وقود معدات النقل.
- الاستثمارات المالية متوافرة، وتسعى إلى الاستفادة بهذا المصدر الهام (الغاز الطبيعي).
- تكاليف الإنشاء والتشغيل بتكنولوجيايات (GTL) انخفضت خلال السنوات الأخيرة على نحو ملحوظ.
- أصبح (GTL) منافسا اقتصاديا مع زيادة أسعار الخام البترولي إلى أعلى من ٢٥-٣٠ دولار للبرميل.
- وجود ثبات اقتصادي وسياسي، يشجع غالبا لإقامة مشاريع (GTL).
- المواصفات البيئية المشددة، وبما يزيد الاحتياج إلى الوقود النظيف، الذي تتميز به السوائل المنتجة بتكنولوجيايات (GTL).
- ضرورة الاستفادة من الغاز الطبيعي المصاحب لإنتاج النفط الخام، بدلا من حرقه أو إهداره أو إعادة حقنه.
- اتجاه مصافي التكرير إلى تعظيم الاستفادة من المتبقي الثقيل في أبراج التنظير.
- إمكانيات الدمج مع وحدات مصافي التكرير، وكذلك الاستفادة من البنى الفوقية القائمة.

٣,١ ألمانيا قبل الحرب العالمية الثانية:

يوضح الجدول رقم (١, ٢) أن إنتاج ألمانيا من أنواع الوقود السائل القائم على وحدات (F-T) وصل في عام ١٩٣٩ إلى كمية ٣٣٥٤٠٠ طن سنوياً، وباستخدام الفحم كمادة خام لإنتاج الغاز الميثان، مما يوضح مدى الاستعداد للاعتماد على الذات لتوفير أنواع الوقود السائل، وربما توقعاً للحرب المحتملة في ذلك الوقت، ومن اللافت للنظر كبر حجم الإنتاج في مصنع Braun Kokle Benzin الذي وصل إلى كمية ١١٧ ألف طن/عام، أي قرابة ٨٠٠ ألف برميل/عام، وبعد إنتاجاً ضخماً بمقاييس ذلك الوقت.

شملت المنتجات من الوقود: الجازولين، الديزل، ووقود النفاثات، مع الاعتماد على الخلط بالوقود الناتج من تكرير الخام البترولي أو تقطير الفحم، كذلك الاستفادة بالفينول الناتج بعد المعالجة بمساحيق التبييض ثم الترشيح لتنقيته. حقق الديزل رقم سيتان ٧٢ ونقطة بداية الغليان ٣٠٢ م، وهذه مواصفات جيدة للغاية.

جدول رقم (١, ٢): الوحدات التي أقيمت في ألمانيا قبل الحرب العالمية الثانية.

الإنتاج عام ١٩٣٩ بالطن	تاريخ التشغيل	الوحدة
٤٩٤٠٠	١٩٣٧	- Runhrabanzin AG
٥٤٧٠٠	١٩٣٦	- Steinkohlen – Beng Werk Rheinpreussan
٣١٢٠٠	١٩٣٦	- Gewerkschaft Vilkto Klocknerwerke Wintershall AG
١١٧٠٠٠	١٩٣٧	- Braunk-Kohle Benzin AG (Brabag)
---	١٩٣٨	- Mitteldeutsche Treibstoff und Öl-Werk
٣١٨٠٠	١٩٣٨	- Krupp Treibstoff Werk
٣٥٧٠٠	١٩٣٩	- Chemische Essener Steinkohle
١٥٦٠٠	١٩٣٩	- Hoesch-Benzin Gmbh
----	١٩٣٩	- Schaffgostch Benzin Gmbh
٣٣٥٤٠٠		الإجمالي

- الأحماض الدهنية: خاصة ذات عدد ذرات الكربون ١١-١٨ ($C_{11} - C_{18}$)، وتنتج ذائبة في الماء، حيث كان يتم معادلتها ثم استخلاصها وتحويلها إلى صابون.
- الكحولات: (ميثيل الكحول، إيثيل الكحول)، وكان استخدام الضغط بشدة متوسطة يؤدي إلى المزيد من إنتاج الكحولات، وتقدر الطاقة بحدود واحد طن/يوم.
- زيوت التزيت: حيث حققت مدى تنوع من اللزوجات، مع معامل لزوجة تراوح من ١٠٨ إلى ١٢٤، نقطة وميض مرتفعة ٢٢٠-٢٦٠⁰م، نقطة انسكاب منخفضة (-١٠ إلى -٣٠⁰م)، ونسبة كاربون بطريقة كونرادسون، ٢، ٠، ٥، ٠٪ بالوزن.
- شموع برفينية ذات نقطة انصهار مرتفعة (٨٠⁰م)، ثم تعالج بالتكسير لإنتاج الأوليفينات وزيوت التزيت، ثم بإجراء تفاعل البلمرة مع استخدام كلوريد الألومنيوم غير المائي كعامل مساعد لإنتاج البلمرات، أو تُفصل وتعادل بالتقطير تحت الضغط المخلخل لفصل المقطرات الخفيفة تليها الثقيلة.
- استخدمت الشموع في إنتاج الأحماض الدهنية، الورنيشات، المواد اللاصقة، دهانات الورق والكرتون، صناعة المتفجرات، إنتاج الشموع.
- أكسدة الشموع باستخدام الهواء وبرمجيات البوتاسيوم كعامل مساعد، عند حرارة ١١٠-١٢٠⁰م، ثم المعادلة باستخدام كاربونات الصوديوم لإنتاج الصابون بالتفاعل مع أيدروكسيد الصوديوم (تركيز ٣٨٪)، وقد تراوح حجم العملية الواحدة (Batch) ٨-٢٠ طن، لكن الرائحة كانت غير مقبولة، لذلك قللت من إمكانية استخدامه للأفراد.
- أنتجت أنواع من المسلى الصناعي (مارجرينا) باستخدام العمليات التالية:

حرارة ٢٠٠⁰م

حامض دهني ← الأسترة ← الغسيل بسائل قلوي ← التمرير
عامل مساعد

على فحم منشط ← المعالجة بمسحوق تبيض ← الطحن مع التقليب ← المسلى الصناعي (مارجرينا).

- إنتاج المنظفات الصناعية بتركيب الكيل سلفونيل كلوريد (Sulfonyl/ Chloride) بتركيز ٨٢٪، وبطاقة وصلت سنويا إلى كمية ٥٠ ألف طن، وكانت تنتج باستخدام كمية ٣٥ ألف طن/ سنة من نواتج وحدات (F-T)، خاصة ذات مدى الغليان بحدود ٢٣٠-٣٢٠ م°، حيث تعالج بالهدرجة ثم الكبريت باستخدام غاز ثاني أكسيد الكبريت (SO₂)، مع تمرير الأشعة فوق البنفسجية لمدة ١٢-١٨ ساعة، ثم أخيرا التفاعل مع حامض الهيدروليك.

٤,١ إنتاج السوائل:

استمر العمل في المصانع ذاتها السابق إنشائها قبل بداية الحرب، لكن مع زيادة الكميات المنتجة إلى ٥٥٦ ألف طن/ عام، بدلا من ٣٣٥ ألف طن/ عام، كذلك تم إجراء تفاعل (F-T) بتعديل الضغط، ليكون منخفض أو متوسط الشدة، أو العمل بكلا الضغطين معا، على النحو التالي:

عدد الوحدات	طريقة الضغط المنخفض	طريقة الضغط المتوسط
٢	✓	✓
٥	✓	—
٢	—	✓

أي إن أغلب المصانع (٧ عدد) كانت تعمل بطريقة الضغط المنخفض، وعدد ٤ مصانع بالضغط المتوسط.

قدرت الكميات من الوقود المنتجة بالضغط المنخفض بحوالي ٤٢٧ ألف طن/ عام، وهذه الكمية تصل إلى ٣٣, ٣ ضعف الكمية بالضغط المتوسط ومقدارها ١٢٨ ألف طن/ عام.

كانت نسب المنتجات تختلف حسب الطريقة المستخدمة، أي بالضغط المنخفض أو المتوسط، على النحو التالي:

نوع الوقود	النسبة بالضغط المنخفض %	النسبة بالضغط المرتفع %
البوتاجاز	١٠	١٠
الجازولين	٥٢,٢	٢٥
الديزل	٢٦,٥	٣٠
الشموع الرخوة	٧,٦	٢٠
الشموع الصلبة	٣,٧	١٥
الإجمالي	١٠٠	١٠٠

كان يعيب استخدام الضغط المتوسط ارتفاع نسبة المركبات غير مشبعة (أوليفينات) في المنتجات التي يحصل عليها؛ إذ كانت على النحو التالي:

- ٤٠٪ أوليفينات في البوتاجاز
- ٢٤٪ أوليفينات في الجازولين
- ٩٪ أوليفينات في الديزل

مما يؤدي إلى سرعة أكسدها وعدم ثباتها أثناء التخزين أو النقل والتداول، وكذلك يلاحظ أن نسبة النتائج من الجازولين بطريقة الضغط المتوسط، أقل من نصف النتائج بطريقة الضغط المنخفض، لكن مع تحقق زيادة محدودة في النتائج من الديزل وأنواع الشموع، سواء الصلبة أو الطرية، أي إن الضغط المتوسط يحقق الزيادة في المنتجات ذات عدد ذرات الكربون الأعلى.

١,٤,١ إنتاج الجازولين:

هذه العيوب لطريقة الضغط المتوسط، خاصة مع الاحتياج للجازولين، كانت الدافع وراء التوسع في الوحدات العاملة بالضغط المنخفض، خاصة وأن الجازولين المنتج باستخدامها كان يحقق رقم أوكتان مرتفعاً نسبياً ٥٧، مقارنة بالضغط المتوسط (رقم أوكتان ٣٨)، نتيجة لارتفاع نسب الإيزوميرات من البارفينات المتفرعة في طريقة الضغط المنخفض.

استخدم في البداية الكوبالت أو الحديد كعامل مساعد لتفاعل (F-T)، ولكن مع الاحتياج إلى الكوبالت في صناع الصلب، فقد تم التركيز على استخدام الحديد، خاصة وأنه يزيد الناتج من الايزو - هيدوكاربونات، سواء كانت بارفينات أو الوفينات، مع هدرجة الأوليفينات لتحويلها إلى بارفينات.

اتبعت الطرق ذاتها في إنتاج النافثا، مع الخلط بنواتج تقطير الفحم، واستخدام رابع إيثيل الرصاص لرفع رقم الأوكتان.

٢,٤,١. إنتاج السولار (زيت الغاز):

ركزت الصناعة الألمانية على إنتاج الجازولين والكيماويات باستخدام وحدات (F-T)، لعدم مناسبة زيت الغاز (الديزل - السولار) لإدارة المعدات العاملة بمحركات الديزل، حيث كان يلزم خلطه مع زيت الغاز الناتج من تقطير الخام البترولي أو غيره من المواد مثل: الفحم، الصخر الزيتي، الرمل القاري، مع احتفاظ الصناعة الألمانية بنسبة الخلط بين كلا النوعين من زيت الغاز كأحد الأسرار الصناعية المهمة.

ومقارنة كلا النوعين توضح الفوارق بينهما

زيت الغاز من وحدات (F-T)		زيت الغاز من صناعة التكرير (طبقاً للمواصفات الألمانية)	المواصفة
عام ١٩٤٢	عام ١٩٣٨		
٠,٧٤٥	٠,٧٦٢	٠,٨٦٥ - ٠,٨١٠	الوزن النوعي
٣٨	٩	٤٠ إلى ٣٠	نقطة الانسكاب، °م
—	—	١٠	نقطة التغبش، °م
٥٧ <	٧٥	٥٥	نقطة الوميض، °م
—	—	١	نسبة الكبريت، % وزن
٧٠ <	٨٥	٥٠ - ٤٥	رقم الستيان
	١٥,٢ إلى ٨٤,٨		نسبة الكربون إلى الهيدروجين

تشير هذه النتائج إلى أن زيت الغاز من وحدات (F-T) كان أقل في الكثافة، وأعلى في رقم الستيان ونقطة الوميض، مما يدل على الاختلاف في التركيب الكيميائي،

لكن يلاحظ أن الإنتاج في عام ١٩٤٣ كان أقرب للمواصفة الألمانية عما كان يتحقق من زيت الغاز المنتج في عام ١٩٣٨.

وإجمالاً كان من الواضح وجود أسباب لعدم اهتمام الصناعة الألمانية بزيت الغاز من وحدات (F-T)، مع الاحتياج إلى خلطه بزيت الغاز المنتج من صناعة التكرير. مع ملاحظة ثبات زيت الغاز من وحدات (F-T) ضد الأكسدة، رغم احتوائه على نسب مرتفعة من الأوليفينات والعطريات، بحيث لم يكن هناك دافع لاستخدام إضافات مانعة للأكسدة.

كذلك تم تحضير كلوريدات البارفينات باستخدام الشموع البارفينية، ثم تفاعل كلوريدات البارفينات مع مركب النافتلين، ليتم تحضير ألكيلات النافتلين، حيث استخدمت كوقود في محركات الديزل العاملة في البواخر والسفن الحربية، وكانت إلى حد ما تتلاءم مع درجات الحرارة المنخفضة شتاءً؛ حيث إن نقطة الانسكاب أقل من 7°C .

٢,٤,١ إنتاج زيوت التزيت:

وصلت كميات زيوت التزيت المحضرة بطريقة (F-T) في ألمانيا إلى حوالي ١٠٪ من جميع أنواع زيوت التزيت المنتجة من صناعات التكرير، ونسبة ٤٥٪ من زيوت الطائرات، لخواصها الأدائية المتميزة، خاصة انخفاض نقطة الانسكاب (حدود -١١ إلى 30°C)، وارتفاع معامل اللزوجة (١٠٨-١٢٤)؛ مما يدل على أن المركبات البارفينية أغلبها من النوع المتفرع (Branched).

اعتمد إنتاج الزيوت على الصناعة الكيميائية لمعالجة نواتج وحدات (F-T)، حيث كان يجري عليها أي من الطرق الكيميائية التالية:

- تحويل العطريات إلى كلوريدات العطريات بالتفاعل مع حامض الهيدروليك، ثم إدخال مجموعة ألكيل عليها، وباستخدام كلوريد الألومنيوم غير المائي كعامل مساعد.
- بلمرة كلوريدات العطريات المحضرة.
- تحضير كلوريدات البارفينات بتفاعل الشموع البارفينية مع حامض الهيدروليك، ثم بلمرة الكلوريدات المحضرة.
- بلمرة الأوليفينات، مثال الاثيلين، ثم التكسير الحراري للتحكم في أنواع الزيوت المطلوبة (خفيف، متوسط، ثقيل).

كذلك تم إنتاج زيوت بتركيب ألفا أوليفينات بتكسير الشموع البارفينية ثم البلمرة، لتعطي ناتجاً بنسب تصل إلى ٤٩ - ٥٢٪، مع الاستفادة بالنواتج الثانوية التي يحصل عليها مثال: زيت الغاز، الجازولين، زيوت التزيت الثقيلة، والتي يتم فصلها واستخدامها في تزييت السلندرات والوحدات العاملة بالبخار.

وإجمالاً حققت الصناعة الألمانية في حينه، نتائج متميزة فيما يتم إنتاجه من الجازولين وزيوت التزيت.

ويقدر أن متوسط الإنتاج اليومي من أنواع الشموع كان ٤٣ طن/يوم، حيث حققت الشموع الطرية نقطة انصهار ٣٥-٤٥ م°، والشموع الصلبة ٩٠-٩٥ م°.

٤,٤,١ إنتاج الكيماويات:

صنفت طريقة (F-T) بأنها مصدر مهم لإنتاج العديد من الكيماويات، خاصة اللازمة للصناعات الأخرى، مما جعل التركيز على استخدامها لذلك الغرض، وليس فقط كمصدر لأنواع الوقود أو زيوت التزيت.

شملت التحضيرات الكيماوية في أثناء الحرب العالمية الثانية الآتي:

- الاستفادة بالأوليفينات الناتجة تحت ضغط ٢٠٠ رطل/ بوصة مربعة في تحضير الألدheids والكيوتونات، ثم هدرجتها لتحويلها إلى كحولات.
 - استخدمت الكحولات في إنتاج أنواع من المنظفات الصناعية، مثال السلفونيت أو الكلوروسلفونيت، حيث وجدت أفضل من مثيلاتها المحضرة مباشرة بالتفاعل مع الأوليفينات.
 - استخدمت الكحولات في إنتاج أنواع من اللدندات (Plasticizers)، اللازمة للخلط مع أنواع البلاستيك، خاصة البولي فينيل كلوريد.
 - إجراء تفاعل الأكسدة على الكحولات لتحويلها إلى أمحاض دهنية.
- كان من الملاحظ أن الأوليفينات المنتجة مباشرة من وحدات (F-T) العاملة تحت الضغط المتوسط، أفضل في تحضير هذه الكيماويات مقارنة بالأوليفينات المحضرة من تكسير الشموع البارفينية أو الألكيلات الأعلى في الوزن الجزيئي، نظراً لأنها كانت أقل في التفرع، أي أكثر في نسبة السلاسل المستقيمة (Straight Chains)، كما أن رائحتها أكثر قبولاً.

روعي في وحدات (F-T) لإنتاج الكيماويات أن تكون نسبة أول أكسيد الكربون إلى الهيدروجين في خليط الغاز المصنع بحدود ٧،٠ : ١،٠، والعمل تحت ضغط ١٨-٢٠ ضغط جوي وحرارة ٨٥، وكانت نسب الإنتاج على النحو التالي:

- المركبات المؤكسدة ٣٥-٥٠٪

- البارفينات ٢٠-٣٥٪

- الأوليفينات ٢٥-٤٠٪

اتبع في فصل المركبات المؤكسدة عن بقية المركبات الهيدروكاربونية تفاعلها مع حمض البوريك لتكوين الاسترات ثم التقطير تحت الضغط الجوي لفصل الماء والهيدروكاربونات الخفيفة، يلي ذلك التقطير تحت ضغط مخلخل لفصل الهيدروكاربونات الثقيلة، ومع إذابة الاسترات يتم إنتاج الكحوليات.

بإجراء التفاعل في وحدات (F-T) باستخدام عامل مساعد من الألمونيوم والكروم ($Cr_2O_3Al_2O_3$) ذو تركيز ٢٠٪، أمكن تحضير المذيبات العطرية مثال: التولوين، الزيلين، البنزول، حيث يحقق هذا التفاعل تكوين المركبات الحلقية (Cyclisation)، وكان الناتج في حالة تصنيع التولوين يصل إلى نسبة ٥٠٪، باستخدام قطعة من الهيدروكاربونات المستقيمة ذات عدد ذرات كربون (C₇)، مما كان يعطي ناتج حوالي ٩٠-٩٢٪ من المركبات الحلقية، وكان الاحتياج إلى التولوين يتركز في إدخاله مع خلطة الجازولين، أو لتصنيع أنواع المتفجرات (TNT).

كذلك وجد أن الماء المفصول من تفاعل (F-T) يحتوي على بعض الكيماويات القابلة للذوبان في الماء، وبنسب منخفضة بحدود ٣٥،٠٪، وجميعها كيماويات عضوية، وبلغت نسبة حامض الخليك بها حوالي ٦٦٪، وكذلك نسبة الأحماض الدهنية ذات عدد ذرات كربون منخفضة (C₆&C₅)، أما الأحماض الدهنية بعدد ذرات كربون (C₁₁ - C₁₈)، فقد استخدمتا لتصنيع أنواع من الصابون، وقدرت كمية الإنتاج من هذه الأحماض الدهنية بحدود ٧٢ ألف رطل سنويا.

كذلك تم تحضير أنواع المثخنات (Thickeners) لتحسين قوام الشحوم، بمعادلة الأحماض الدهنية، ثم التفاعل مع الأحماض باستخدام خليط من حامض الكبريتيك وحامض الفوسفوريك، ولكن كانت نسبة الناتج لا تزيد عن ٤،٠٪ من الكمية المستخدمة في التغذية.

٥,٤,١ إنتاج الأحماض الدهنية والشموع:

استخدمت الشموع البارفينية بعدد ذرات كربون ($C_8 - C_{40}$) في إنتاج الأحماض الدهنية وبتابع الطريقة التالية:

○ تسخين الشموع لتحويلها إلى سوائل بارفينية ذات درجات غليان $230^{\circ}C - 450^{\circ}C$.

○ أكسدة هذه السوائل باستخدام محلول البرمنجنات بتركيز ٢٪، وتستغرق عملية الأكسدة ٢٤ ساعة.

ووصل متوسط الإنتاج السنوي من الأحماض إلى قرابة ٨٠ ألف طن، وكانت تشمل النسب التالية من الأحماض:

○ أحماض بعدد ذرات كربون نسبة (C_8-C_{10}) نسبة ١٦٪.

○ أحماض بعدد ذرات كربون ($C_{10}-C_{20}$) نسبة ٤٥٪.

○ أحماض بعدد ذرات كربون ($C_{21}-C_{28}$) نسبة ١٠٪.

○ أحماض متخلفة ثقيلة نسبة ٩٪.

○ متبق ثقيل نسبة ٢٠٪.

وكان المتخلف من الأحماض ذو رائحة كريهة، مما جعل استخدامه في تحضير صابون التواليت لا يتجاوز ٣٠٪.

استخدمت الأحماض الدهنية بعدد ذرات الكربون المنخفضة في التحضيرات التالية:

- أسترة مركبات السيلولوز لتحضير أنواع من الألياف الصناعية.

- تحضير مركب بروميدات الكالسيوم المستخدم كمادة حافظة.

- إنتاج الملدنات بالهدرجة ثم التفاعل مع حامض الفيثاليك، أما الأحماض الدهنية بعدد ذرات متوسط، فقد استخدمت كمادة رافعة (Floating Agent) في عمليات استخلاص المعادن.

- بالنسبة للأحماض الدهنية الثقيلة فقد استخدمت في تحضير مركبات الكالسيوم اللازمة كمادة مثخنة لإكساب الشحوم القوام المطلوب.

أما المتبقي الثقيل فقد استخدم كمركبات لتطرية أنواع البلاستيك، كذلك لتحضير أنواع من الدهون بأكسدة الشموع البارفينية ثم الأسترة باستخدام الجلسرين، وقد اختبرت هذه الدهون بمعرفة المنظمات الصحية الألمانية، حيث أفادت

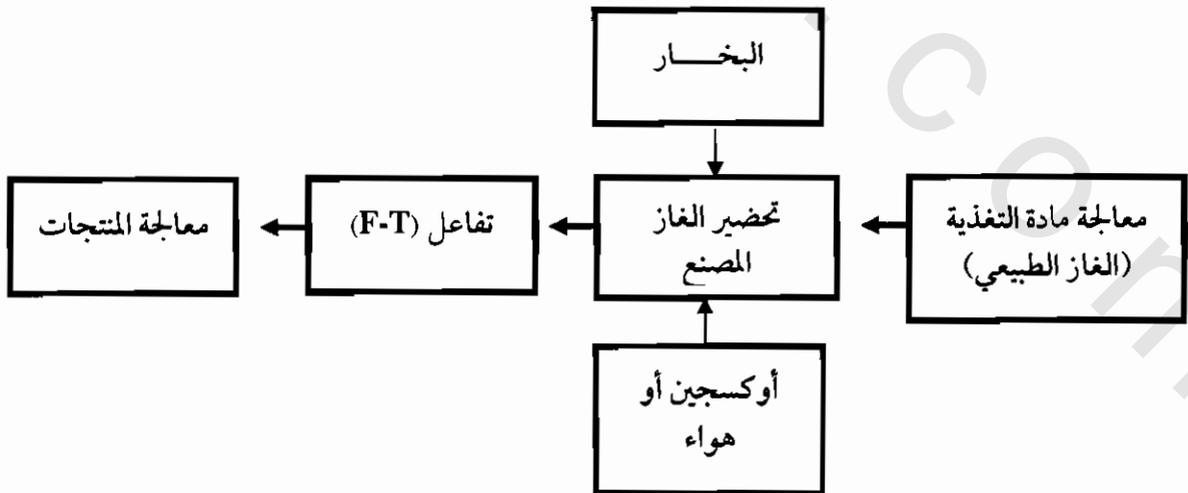
بعدم إحداثها للتسمم أو الالتهابات الجلدية، ورغم احتوائها على مختلف الأعداد من ذرات الكربون (فردية وزوجية)؛ أي إنها تختلف عن الشحوم الطبيعية الصالحة للاستخدام الآدمي، إذ إن لها عدد ذرات كربون زوجي فقط، مما جعل عددًا من العلماء لا يجذون استخدامها كطعام للإنسان.

من ذلك العرض يتضح مدى الجهد العلمي الكبير الذي قدمته الصناعة الألمانية في سنوات ما قبل الحرب العالمية الثانية ثم أثناءها، من أجل التطوير والتحسين في منتجات وتكنولوجيات (GTL) وبلاستخدام العلمي والكيماوي لأبعاد تفاعل (F-T)، حيث غطت عديدًا من الاحتياجات مع توفير اللازم من وقود وكيماويات.

هذا مع معالجة النواتج لتحسين خواصها أو فصلها عن بعضها، مثال الآتي:

- التقطير للخام البترولي المصنع لفصله إلى مكوناته من المقطرات المختلفة.
- التكسير للشموع البارفينية، لتحويلها إلى أنواع من زيوت التزيت الأساسية (الخالية من أنواع الإضافات الكيماوية).
- المعالجة بالهيدروجين (الهدرجة) لتحويل المركبات غير المشبعة إلى المشبعة.
- إجراء عمليات الأزمرة (Isomerisation)، لتحويل المركبات الهيدروكربونية المستقيمة إلى متفرعة (Branched)، لتحسين خواص الأداء للنواتج، خاصة عند درجات الحرارة المنخفضة.

ورغم أن تفاصيل عمليات التفاعل والتحويل تعتمد على المنتج المطلوب تصنيعه، إنما تشترك جميعا في الخطوات اللازم القيام بها، وطبقا للآتي:



أطلق على هذه العمليات تكنولوجيات تحويل الغاز إلى سوائل (Gas To Liquids) وتحمل اختصارا الرمز (GTL) وتوضح الدراسة أن مقدار الاحتياج إلى استخدام البخار والغاز المؤكسد (أو كسجين أو هواء)، يختلف حسب تفاصيل العملية.

٥,١ مميزات المنتجات الأولى بتكنولوجيات (GTL):

الديزل:

- خالي من الكبريت، نسبة منخفضة من العطريات، وبذلك يكون أقل تلويثا للبيئة مقارنة بالديزل المنتج من الخام البترولي.
- ذو رقم سيتان مرتفع (أعلى من ٧٠) أي أفضل في الاحتراق وكفاءة إدارة المحركات؛ مقارنة بالديزل التقليدي الذي يحقق رقم سيتان أقل من ٥٤.
- أقل في الكثافة عن الديزل التقليدي، وبها يحقق الاشتراطات البيئية المطلوبة حديثا.

النافتا:

خالية من الكبريت مع احتوائها على سلاسل من البارفينات المتفرعة، وبما يعتبر الأكثر مناسبة لتغذية وحدات التكسير لإنتاج الأوليفينات اللازمة للصناعات البتروكيمياوية.

زيوت التزيت:

أقل بكثير من نسبة الكبريت، وأعلى في معامل اللزوجة، أي أقل في انخفاض اللزوجة مع ارتفاع درجة الحرارة؛ مقارنة مع أفضل الأنواع من زيوت التزيت المنتجة من الخامات البترولية.

الشموع البارفينية:

لا تحتوي على كبريت ومناسبة للعديد من الاستخدامات الغذائية أو الدوائية.

لكن هل تتنافس تكنولوجيات (GTL) مع تكنولوجيات (LNG)، والإجابة بالنفي، إذ إن كليهما مطلوب لتعظيم الاستفادة من الغاز الطبيعي، وسعيا إلى خدمة العديد من الأسواق والعملاء والموزعين المنتشرين عالميا، لذا من المتوقع لكل منهما النمو، مع إعطاء (GTL) ميزة الاستفادة بالغاز الطبيعي من المواقع أو داخل المياه، كما سبق الذكر.

من المهم عند تحديد مميزات تكنولوجيات (GTL)، ذكر أنها مولدة للحرارة (Exothermic)، لذا يمكن الاستفادة بهذه الحرارة في توليد الكهرباء، أي عملية مصاحبة لتحويل الغاز الطبيعي إلى السوائل، مما يحقق الاستفادة بهذه الكهرباء، خصوصاً في المواقع البعيدة الرئيسية للكهرباء، كذلك يمكن الاستفادة بالحرارة في تشغيل وحدات إزالة الملوحة (Desalination) لمياه البحار والمحيطات.

واقتصادياً، فإن (GTL) يقلل من الواردات خاصة من وقود الديزل، الذي تستورده العديد من الدول، ورغم أن لديها احتياطياً من الغاز الطبيعي، مثال مصر، إضافة إلى ما يتيح من فرص للعمل والتوظيف.

وكلا التكنولوجيتين تشتركان في تحقيق الجدوى الاقتصادية، عندما يكون احتياطي الغاز المستخدم يزيد عن ٤-٥ تريليون قدم مكعب لتحقيق إنتاج يومي يصل إلى ٥٠٠-٦٠٠ مليون قدم مكعب، ولفترة تمتد إلى ٢٥ عامًا، وإذا ما أريد زيادة السعة في الإنتاج اليومي، فمن اللازم أن يصل الاحتياطي من الغاز الطبيعي إلى حدود ١٠-٢٠ تريليون قدم مكعب، وفي أي الأحوال من الضروري أن يكون سعر الغاز الطبيعي منخفضاً، أو بلا سعر، كما في حالة المواقع النائية والبعيدة عن أسواق الغاز، كذلك فإن تكامل وحدات (GTL) مع المشاريع القائمة، خاصة مصافي تكرير وتصنيع الخام البترولي، يحقق خفضاً ملحوظاً في حجم الاستثمارات اللازمة، نظراً لما يتحقق من استخدام للبنى الفوقية القائمة بالفعل.

٦,١ مجهودات ما بعد الحرب العالمية الثانية:

انحصرت مجهودات ما بعد الحرب إلى إنتاج المركبات التي عليها الطلب، ولكن دون العسل على تسجيل المزيد من براءات الاختراع، أي إن الأبحاث سارت في ببطء أو توقفت.

تركزت عمليات التطوير على التوسع في إجراء تفاعلات الأزمنة مع الهدرجة، كذلك التكسير مع الهدرجة على الشموع البارفينية من وحدات (F-T)، كذلك شمل العمل إنتاج زيت الغاز برقم سيتان مرتفع ونقطة انسكاب منخفضة، بتحويل البارفينات المستقيمة إلى متفرعة، أو شديدة التفرع، وكذلك إدخال مجموعة المثيل في نهاية سلسلة التفرعات باستخدام كلوريد الألومنيوم غير المائي كعامل مساعد، مع التحكم في مقدار تفرع البارفينات بأحكام ظروف التفاعل، مما يحقق خفضاً في نقطة الإنسكات لزيت الغاز المنتج من ١٠ م° إلى ٦٠ م°، ويتيح استخدامه في تحسين جودة زيت الغاز البترولي، كذلك يمكن إنتاج زيوت التزيت بمعامل لزوجة يصل إلى

١٦٩، ونقطة انسكاب منخفضة -٧٠م، ولزوجة لا تزيد عن ٣ سنتي ستوك عند درجة حرارة ١٠٠م، وهو ما كان مناسباً لزيت الطيران أو سواثل نقل الحركة الأتوماتيكية (Automatic Transmission Fluids (ATF).

كذلك استخدمت طرق (F-T) في إنتاج زيوت تزييت تحقق الآتي:

- لزوجة مناسبة لأغراض الاستخدام.
- معامل لزوجة مرتفعة، للإقلال من انخفاض لزوجة الزيت مع درجة حرارة الاستخدام.
- نقطة انسكاب منخفضة للاستخدام عند درجات الحرارة شديدة الانخفاض.

وتحقيق هذه الاشتراطات الثلاثة معا من الصعب في زيوت التزييت المنتجة من الخامات البترولية بطرق الإنتاج التقليدية، وبدراسة إمكانية التحضير بعمليات البلمرة لمركب الإيثيلين أو المركبات من أنواع ألفا أوليفينات، وجد أن ذلك أيضا متعذر لوجود اختلاف في خواص الزيوت المحضرة بعمليات البلمرة، وعلى النحو التالي:

١. بلمرة الإيثيلين يعطي سلاسل من البارفينات بتفرعات أكبر من الإيثيلين، ومن الثابت أن احتواء الزيوت على مجموعات (C₃) أو أقل، يحقق معامل لزوجة مرتفعاً، كما يعطي نقطة انسكاب منخفضة، مما يعني عدم تحقيق هذين الشرطين في الزيوت المنتجة من بلمرة الإيثيلين.
٢. بلمرة مركبات ألفا أوليفينات لتعطي سلاسل متفرعة أقصر من تلك المستخدمة كمادة للتغذية.