

Preparation of Biodiesel from Waste Vegetable Oils Using Waste Eggshells as a Heterogeneous Catalyst

Dr. Baraa Siyo*
Dr. Husam Alrakad**
Mayas Saad***

(Received 19 / 9 / 2021. Accepted 12 / 1 / 2022)

□ ABSTRACT □

Biodiesel is an alternative fuel to petroleum diesel, the process of preparing it is an important topic at the time presently, in both practical and economic terms, it is prepared by using renewable, natural materials at low cost. In this paper, biodiesel was prepared by transesterification process using used vegetable oils and using a solid basic catalyst based on calcium oxide prepared from egg shells(eggshells were washed and calcined at 900 °C to prepare calcium oxide, which loaded with KCl by wet impregnation method). The effect of loading calcium oxide with KCl as an enhancer of basic properties on the reaction yield was studied. The research also included the study of the optimal conditions for the interaction, and the results were recorder the highest yield of biodiesel 92% at reaction conditions: the ratio of oil to alcohol (1:9) mol, catalyst ratio (2% of the oil weight), a temperature of 60 °C, and reaction time 120 min. The prepared biodiesel was confirmed by infrared spectroscopy (FTIR), the physical and chemical properties of the prepared biodiesel were also studied, and were in conformity with the American(ASTM) and European(EN) standards.

Key words: Biodiesel, Transesterification, Egg shells.

* Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia-Syria Baraa.siy@gmail.com

** Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia-Syria. hussamizaldienalrakkad@tishreen.edu.sy

*** Master Student in organic chemistry, Department of Chemistry , Faculty of Science, Tishreen university, Lattakia- Syria. mayas.saad@hotmail.com

تحضير الديزل الحيوي من نفايات الزيوت النباتية باستخدام نفايات قشور البيض كحفاز غير متجانس

د. براءة سيو*

د. حسام الركاد**

مياس سعد***

(تاريخ الإيداع 19 / 9 / 2021. قُبِلَ للنشر في 12 / 1 / 2022)

□ ملخص □

يعتبر وقود الديزل الحيوي وقود بديل للديزل البترولي، وتعد عملية تحضيره من المواضيع الهامة في الوقت الحاضر من الناحيتين التطبيقية والإقتصادية، يعتمد في تحضيره على مواد طبيعية متجددة وذات كلفة منخفضة. في هذا البحث تم تحضير الديزل الحيوي بواسطة عملية الأسترة التبادلية باستخدام زيوت نباتية مستعملة واستخدام محفز أساسي صلب أساسه أكسيد الكالسيوم المحضر من قشور البيض (غسلت قشور البيض وكست عند 900°C لتحضير أكسيد الكالسيوم والذي حمل به KCl بطريقة التشريب الرطب)، ودرس تأثير تحميل أكسيد الكالسيوم بـ KCl كمعزز للخواص الأساسية على مردود التفاعل. شمل البحث أيضاً دراسة الشروط المثلى للتفاعل، وقد سجلت النتائج أعلى مردود للديزل الحيوي 92% عند شروط تفاعل: نسبة الزيت الى الكحول mol (1:9)، نسبة المحفز (2% من وزن الزيت)، درجة حرارة 60°C وزمن تفاعل 120 دقيقة. تم التأكد من الديزل الحيوي المحضر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء (FTIR)، كذلك تم دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المحضر وكانت مطابقة للمواصفات القياسية الأمريكية (ASTM) والأوروبية (EN).

الكلمات المفتاحية: الديزل الحيوي، الأسترة التبادلية، قشور البيض.

* مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية Baraa.sivo@gmail.com

** مدرس - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية hussamizaldienalrakkad@tishreen.edu.sy

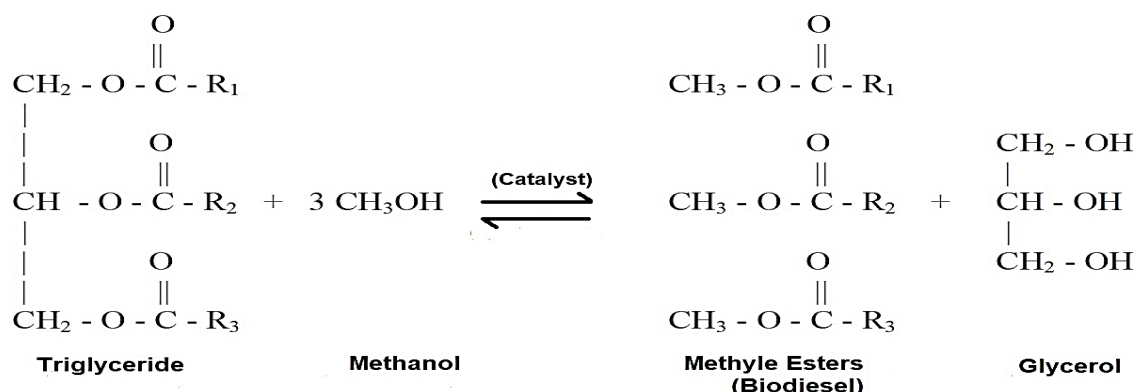
*** طالب ماجستير - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية mayas.saad@hotmail.com

مقدمة:

يزداد الطلب على مصادر الطاقة بنسبة لا تقل عن (1.6%) سنوياً ويستمر هذا الإزدياد بالطلب حتى العقد المقبل، ويعتبر الوقود الأحفوري المصدر الأكثر لتوليد هذه الطاقة، حيث يمثل (88%) من إجمالي إستهلاك الطاقة في العالم مثل النفط الخام (35%) والفحم (29%) والغاز الطبيعي (24%)، بينما تمثل مصادر الطاقة النووية 7% والمتجددة 5% من إستهلاك الطاقة العالمي[1]. تتناقص كميات الوقود الأحفوري المتوفر بشكل مستمر بسبب إستهلاكه المتزايد ويولد حرق هذه الكميات الكبيرة من الوقود كميات كبيرة من الملوثات؛ من هنا أنتشرت فكرة إستخدام أنواع الوقود البديلة على نطاق واسع لسنوات عديدة حتى الآن كبديل للوقود الأحفوري. جاءت أهمية هذه الفكرة من الحجم الكبير لاستخدام الوقود الأحفوري في توليد الطاقة الميكانيكية في مختلف القطاعات مثل الزراعة، التجارة المحلية وقطاعات النقل، وكذلك من حقيقة الإرتفاع المستمر في تكلفة الوقود وتلاشيها في نهاية المطاف[2]. تم إستخدام الزيوت النباتية ومشتقاتها لتكون أحد الحلول المعقولة. ومع ذلك وجد أن الإستخدام المباشر للزيوت النباتية في محركات الديزل غير عملي بسبب عدة عوامل مثل اللزوجة العالية وتركيب الحمض ومحتوى الأحماض الدهنية الحرة. وفقاً لذلك فإنها تتطلب مزيداً من التعديلات للإستخدام الفعال[3]. يعتبر إجراء تفاعل الأسترة التبادلية هو الأكثر ملاءمة لتقليل لزوجة الزيت وإنتاج مايسمى وقود الديزل الحيوي[4]. يعتبر الديزل الحيوي من البدائل الممكنة والمطروحة بشكل واسع وأصبحت العديد من الدول تعتمد عليه بنسب مرتفعة نسبياً لسد إحتياجاتها من الطاقة. يتكون وقود الديزل الحيوي من إسترات أحادية الألكيل للأحماض الدهنية طويلة السلسلة المشتقة من الزيت النباتي[5]. إنه متجدد، غير سام، قابل للتحلل البيولوجي، صديق للبيئة، وله خصائص مماثلة للديزل البترولي ويمكن إستخدامه في محركات الإشتعال بالضغط (الديزل) بدون أي تعديل للمحرك[6]. كما أن لديه ملف إنبعاث إحتراق ملائم ونقطة وميض عالية، وينتج كميات أقل من أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكبريت وهيدروكربونات غير محترقة مقارنة بوقود الديزل القائم على البترول[5،7]. من القضايا الرئيسية التي تواجه مسار إنتاج وقود الديزل الحيوي استخدام محفز مناسب وفقاً لطبيعة الزيت. أصبحت الكفاءات الوظيفية والآثار الجانبية للعوامل الحفازة أثناء الأسترة التبادلية مسألة للمناقشة وبالتالي جذبت تحليلاً شاملاً وأبحاث معمقة في هذا المجال.

يحظى وقود الديزل الحيوي بالإهتمام الآن كوقود سائل تم تطويره كزيت نباتي معدل، وقود الديزل الحيوي المنتج من زيوت الطعام أعلى في الوقت الحالي من الوقود البترولي التقليدي، بالإضافة إلى أنه يسبب مشكلة في الغذاء مقابل الوقود في جميع أنحاء العالم. لذلك تم تقديم فكرة إستخدام الزيوت غير الصالحة للأكل ونفايات الزيوت النباتية كحل إقتصادي ويعطي أيضاً حلاً لإدارة النفايات[8]. بعض موارد زيت الطعام مثل جوز الهند، فول الصويا، وزيت النخيل تم إستخدامها أيضاً لإنتاج وقود الديزل الحيوي نظراً لتوافرها الجاهز ومحتوى الأحماض الدهنية الحرة (FFA) أقل من الزيوت غير الصالحة للأكل[9،10،11].

تعتبر الأسترة التبادلية (Transesterification) من أهم الطرائق المستخدمة في إنتاج الديزل الحيوي والأكثر شيوعاً[12]، وهي تفاعل ثلاثي غليسريد مع الكحول (ميثانول أو إيثانول) بوجود محفز متجانس حمضي، قاعدي أو إنزيمي لإنتاج إستر ألكيلي (الديزل الحيوي)[13].



الشكل (1) معادلة تفاعل الأسترة التبادلية

المنتج الثانوي الرئيسي الذي تم الحصول عليه هو الجلسرين. يعتبر الميثانول أكثر أنواع الكحوليات شيوعاً المستخدمة في إنتاج الديزل الحيوي بسبب مزاياه الفيزيائية والكيميائية إلى جانب تفاعله مع الدهون الثلاثية يكون سريعاً ويعطي معدل تحول أفضل وسريع بسبب قصر السلسلة [14]، ويمكن أيضاً استخدام الكحوليات الأخرى مثل الإيثانول والبروبانول والبيوتانول [15]. يتم استخدام أنواع مختلفة من المحفزات المتجانسة وغير المتجانسة في تفاعل الأسترة التبادلية لإنتاج وقود الديزل الحيوي، وتعتبر المحفزات المتجانسة هي الأكثر شيوعاً. على الرغم من أن التفاعلات المحفزة بشكل متجانس تحدث بشكل أسرع في ظل ظروف تفاعل معتدلة مقارنةً بالتفاعلات المحفزة بشكل غير متجانس [16]. ولكن تواجه هذه المحفزات المتجانسة عدد من العيوب، حيث يمكن تحويل مستوى عالٍ من الأحماض الدهنية الحرة الموجودة عادةً في الدهون الحيوانية أو نفايات زيوت الطهي إلى صابون عن طريق التفاعل مع محفز قلوي متجانس من خلال تفاعل التصبن، لا يستهلك هذا التفاعل الجانبي المحفز الذي يؤدي إلى انخفاض محتمل في محصول وقود الديزل الحيوي فحسب، بل يؤدي أيضاً إلى حدوث صعوبات عندما يتعلق الأمر بعملية الفصل والتنقية، بالإضافة إلى ذلك، فإن استخدام محفزات الحمض المتجانسة في تفاعل الأسترة التبادلية يواجه بعض العيوب الفنية مثل (معدل التفاعل البطيء نسبياً، تآكل المعدات، ويتطلب خطوات تنقية متعددة في المراحل النهائية) [17]. يمكن التخفيف من المخاطر المذكورة أعلاه مع المحفزات المتجانسة عن طريق التحول إلى استخدام المحفزات غير المتجانسة في تخليق وقود الديزل الحيوي بالنظر إلى المزايا التالية:

- 1- من الممكن استعادة المواد الحفازة الصلبة بطريقة سهلة وإعادة استخدامها، ويمكن استخدامها بشكل متكرر في دورات الإنتاج مع نشاط تحفيزي ثابت ويمكن أن تقلل من تكلفة إنتاج وقود الديزل الحيوي [18].
- 2- يؤدي استخدام المحفزات الصلبة إلى تبسيط عملية التنقية، مما يؤدي إلى تقليل استهلاك الطاقة وتقليل النفايات (على سبيل المثال، عن طريق تجنب خطوة تحييد المحفز المتجانس وبالتالي تقليل توليد المياه العادمة) [19]. وقد أجريت العديد من الأبحاث لإنتاج محفزات غير متجانسة ومن أشهرها أكسيد الكالسيوم. تحتوي بنية قشر البيض وبشكل أساسي على كربونات الكالسيوم (91-94%) وفوسفات الكالسيوم (1%) ومواد عضوية أخرى، مما جعلها مواد مفضلة لتحضير CaO نظراً لارتفاع نسبة كربونات الكالسيوم [20]. جرت في هذه الدراسة محاولة الاستفادة من هذه البقايا الحيوية لتحضير حفاز غير متجانس يمكن استخدامه في تحضير الديزل الحيوي من زيوت الطبخ المستعملة.

أهمية البحث وأهدافه:

للبحث أهميه:• **أهميه بيئيه**

تتمثل في التقليل من كميات الزيوت المستخدمة المطروحة الى البيئة والتي يمكن أن تسبب مشاكل بيئية، كذلك الاستفادة من نفايات قشور البيض وتحويلها الى حفازات تستخدم في تحضير الديزل الحيوي.

• **أهميه إقتصاديّه**

الاستفادة من الزيوت المستخدمة وتحويلها الى وقود يمكن أن يستعمل للتدفئة او للسيارات.

أهداف البحث:

- ✓ تحضير حفاز (CaO/KCl) من نفايات قشور البيض.
- ✓ استخدام الحفاز المحضر في تحضير الديزل الحيوي من زيوت الطبخ المستعمله.
- ✓ دراسة الشروط المثلى لتحضير الديزل الحيوي.
- ✓ دراسة تأثير تحميل CaO بـ KCl على مردود التفاعل.
- ✓ دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المحضر.

طرائق البحث ومواده:**1- المواد والأجهزة المستخدمة:**

زيوت طبخ مستعملة، ميثانول بنقاوة 99.6%، قشور بيض، كلوريد البوتاسيوم KCl، ماء مقطر، سخانة كهربائية، محرك مغناطيسي، مكثف، ميزان حساس.

فرن تجفيف إنتاج شركة BINDER نموذج (ED115) مخبر النفط والغاز - كلية العلوم - جامعة تشرين
مرمدة إنتاج شركة DAIHANLABTECH نموذج (LEF-105S-3) مخبر النفط والغاز - كلية العلوم - جامعة تشرين

جهاز FTIR إنتاج شركة Shimadzu نموذج (IRPrestige-21) شركة مرفأ اللاذقية
جهاز الطرد المركزي (مثقلة) إنتاج شركة ANTOMED نموذج AM-8 المعهد العالي للبحوث البيئية
مقياس اللزوجة، الكثافة، نقطة الوميض (شركة مصفاة بانياس)

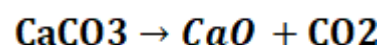
2-تحضير الحفاز:**1-2- تحضير CaO من قشور البيض:**

حضر أكسيد الكالسيوم إنطلاقاً من قشور البيض وفق الخطوات التالية:

- 1- غسلت قشور البيض جيداً بماء الصنبور لتنظيفها من البقايا، ثم غسلت بالماء المقطر.
- 2- جففت عند 110°C لمدة 3 ساعات، ثم تم طحنها.
- 3- كلست عند درجة حرارة 900°C لمدة 3 ساعات.

2-2- تحميل أكسيد الكالسيوم الناتج بـ KCl بنسبة 20%:

ينطلق غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 من قشور البيض بعد الدرجة 850°C ويتشكل أكسيد الكالسيوم، يحدث التفاعل وفق المعادلة [20].



بعد ذلك يتم تحميل CaO الناتج بـ KCl بطريقة التشريب الرطب وفق الخطوات التالية:

- 1- يؤخذ 10 g من أكسيد الكالسيوم الناتج من قشور البيض.
- 2- يذاب 2 g من كلوريد البوتاسيوم في أقل كمية ممكنة من الماء المقطر، ثم يضاف لـ CaO بحيث يتم تشكيل بودره رطبه من أكسيد الكالسيوم وفق النسبة المحددة للتحميل.
- 3- يترك المحلول لمدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر.
- 4- يجفف الراسب عند درجة حرارة 105°C لمدة 5 ساعات، بعد ذلك يتم التكليس عند درجة حرارة 900°C لمدة 4 ساعات.

3- تحضير الديزل الحيوي (FAME):

تم تحضير الديزل الحيوي بإتباع طريقة الأسترة التبادلية الموضحة بالشكل (1) باستخدام ورق دائري ذو رقبة واحدة يحتوي على المواد المتفاعلة (الزيت، الكحول، الحفاز) والموضوعه على سخانه كهربائية مع التحريك المغناطيسي، بعد إنتهاء التفاعل يفصل المحفز الصلب بالترشيح، وينقل المزيج الناتج الى قمع فصل ويترك لمدة 24 ساعة ويمكن إجراء الفصل مباشرة باستخدام جهاز الطرد المركزي، حيث يفصل المزيج الى طبقتين (طبقة عليا هي الديزل الحيوي، وطبقة سفلى هي الجلسرين)، تؤخذ الطبقة العليا وتغسل بالماء المقطر الساخن لإزالة بقايا الكحول والجلسرين والحفاز، ثم ترشح للتخلص من بقايا الجلسرين العالقة على شكل شعيرات بيضاء، بعد ذلك تجفف عند 110°C لمدة ساعتان لتخليصه من بقايا الماء. حضر الديزل الحيوي باستخدام المحفزات المحضرة في هذا البحث وهي: CaO التجاري، CaO المشتق من قشور البيض، (CaO/KCl) المحضر من قشور البيض عند الشروط المثلى الذي حصلنا عليها والمتمثلة بالآتي: نسبة الزيت الى الكحول (1:9) mol، نسبة المحفز (2% من وزن الزيت)، درجة حرارة 60°C وزمن تفاعل 120 دقيقة.

وقمنا بمقارنة مردود التفاعل عند نفس الشروط للمحفزات الثلاثة.

تم حساب المردود وفق العلاقة [21]:

$$\text{Yield of Biodiesel (\%)} = \frac{\text{Grams of Biodiesel Produced}}{\text{Grams of oil taken for Reaction}} \times 100$$

4- مطيافية الأشعة تحت الحمراء:

أستخدمت مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحديد المجموعات الوظيفية الموجودة في الديزل الحيوي الناتج، من أجل ذلك تم نشر 0.1ml من عينة الديزل الحيوي على شريحة KBr للحصول على الطيف بطول موجي يتراوح بين

(4500cm^{-1} - 350cm^{-1})، حيث تم تحليل عينة نفايات الزيت وعينة ديزل حيوي محضر بواسطة حفاز (CaO/KCl) ومقارنة طيف الديزل الحيوي الناتج مع طيف مرجعي وكذلك مقارنته بطيف نفايات الزيت لتأكيد تحويل نفايات الزيت الى ديزل حيوي.

5-إختبار 27/3 الميثانول:

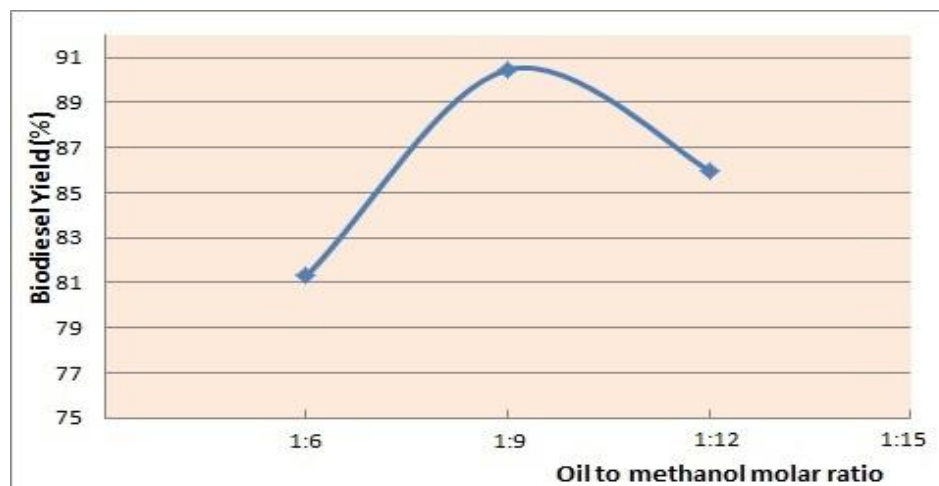
هو الاختبار الذي يفيد في معرفة درجة تحول الغليسيريدات الثلاثية إلى الديزل الحيوي. ويتميز هذا الإختبار بأنه مهم، غير مكلف مقارنة بالتحاليل باستخدام جهاز الكروماتوغرافية الغازية. يمكن عمل هذا الاختبار أثناء إجراء التجربة لمعرفة الوقت اللازم للتحويل الكامل ويمكن إجراؤه بعد التفاعل لمقارنته مع عينات أخرى باستخدام حفازات مختلفة [22]، وقد أجري هذا الإختبار لعينتين (عينة زيت وعينة الديزل الحيوي المحضر) ومقارنة نتائج الإختبار لكلا العينتين.

طريقة العمل:

- 1- يؤخذ 3 ml من العينة.
 - 2- يضاف 27 ml من الميثانول الى العينة.
 - 3- يرج أنبوب الإختبار بشكل جيد ويترك لمدة نصف ساعة.
- حيث نشاهد في عينة الديزل الحيوي ذوبان الديزل الحيوي مع الميثانول وهذا دليل على تحول الغليسيريدات الثلاثية الى ديزل حيوي.

النتائج والمناقشة:

- 1- تحديد الشروط المثلى لتحضير الديزل الحيوي من نفايات الزيوت
- 1-1 دراسة تأثير نسبة الزيت الى الميثانول على مردود الديزل الحيوي (oil to methanol molar ratio)
إن كمية الكحول المضافة الى عملية الاسترة التبادلية هي واحد من أهم العوامل التي تؤثر على مردود الديزل الحيوي. تم دراسة تأثير النسب المولية (1:6، 1:9، 1:12) عند درجة حرارة 60°C ، كمية الحفاز (3% من وزن الزيت) وزمن تفاعل 180 دقيقة.



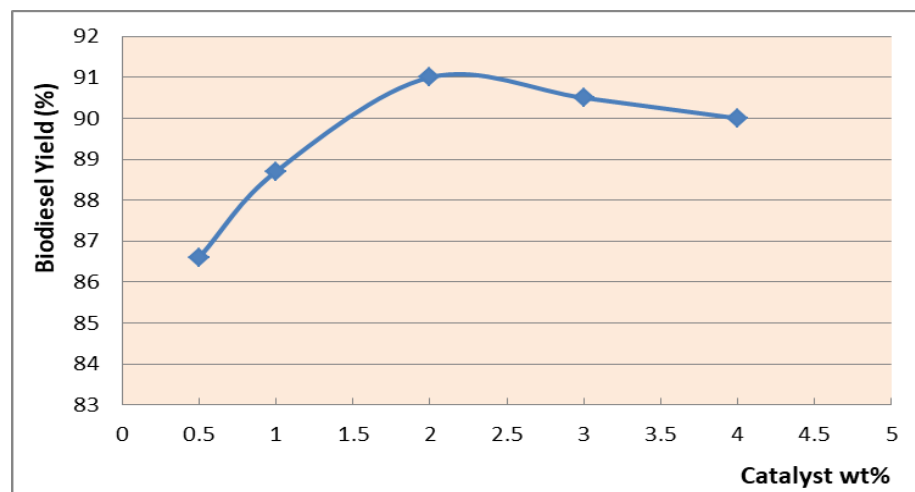
الشكل (2): تأثير نسبة الزيت الى الميثانول على مردود الديزل الحيوي

نلاحظ من الشكل (2) أن تفاعل الأسترة التبادلية لم يكتمل عند إستعمال النسبة المولية الأقل من (1:9) ونلاحظ إزدياد مردود التفاعل بزيادة النسبة المولية من (1:6) الى (1:9) لتعطي أعلى مردود للديزل الحيوي 90.4% وهي مرحلة التفاعل التام لأن كمية الميثانول المضاف كانت كافية لتحويل الزيت ولم تكن زائدة لتتعدى الى إذابة الجليسرين الناتج من عملية أسترة الزيت وهي المشكلة التي واجهت النسبة المولية (1:12)، فعند زيادة نسبة الميثانول عن النسبة المثالية أنخفض مردود الديزل الحيوي وهذا دليل حدوث إعاقة للتفاعل من خلال زيادة ذوبان الجليسرين في محلول التفاعل مما يجعل فصل الجليسرين عن محلول التفاعل صعباً، كما أن وجود الجليسرين في محلول التفاعل يزيح التفاعل بالإتجاه العكسي (بإتجاه المواد المتفاعلة) وبذلك ينخفض مردود الديزل الحيوي [23].

وعليه تعد النسبة المولية (1:9)mol هي النسبة الأمثل لإنتاج الديزل الحيوي من نفايات الزيوت وهذا ماتم إثباته على معظم الزيوت المستعمله في الدراسات السابقة [24].

1-2- دراسة تأثير كمية الحفاز على مردود الديزل الحيوي

تم دراسة تأثير كمية الحفاز على مردود التفاعل بنسب وزنية مختلفة (0.5، 1، 2، 3، 4) من وزن الزيت، تم إجراء جميع التجارب عند درجة حرارة 60°C، النسبة المولية (1:9) mol وزمن تفاعل 180 دقيقة.

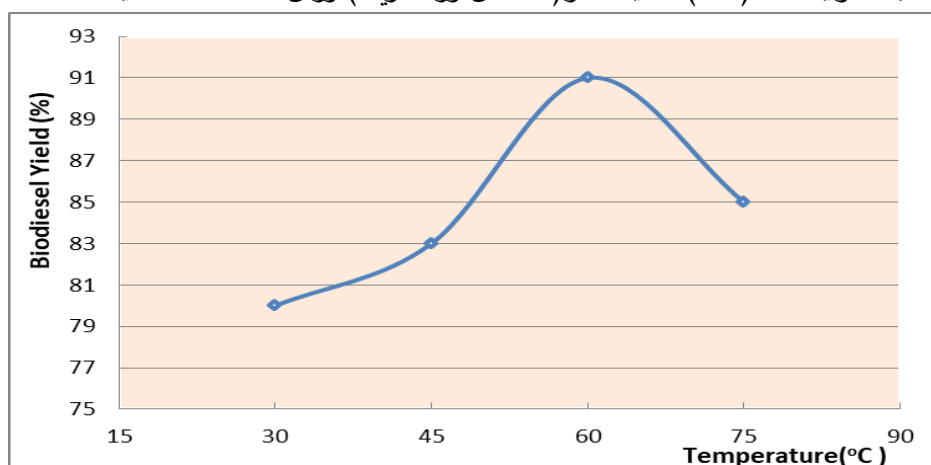


الشكل (3): تأثير كمية الحفاز على مردود الديزل الحيوي

نلاحظ من الشكل (3) إزدیاد مردود التفاعل مع زيادة كمية الحفاز من 0.5% الى 2% ويعزى ذلك الى أن زيادة كمية الحفاز تؤدي الى زيادة عدد المراكز الفعالة والتي تؤدي الى تحسين مساحة السطح النشطة للعامل الحفاز الذي يشارك في تفاعل الأسترة التبادلية وبالتالي تعزيز مردود وقود الديزل الحيوي، ويلاحظ إنخفاض المردود عند زيادة الكمية عن 2% ويعود ذلك الى أن الكمية الزائدة من الحفاز تزيد من لزوجة النظام الى الحد الذي لا يتم فيه الوصول الى الخلط المناسب حيث يلعب معامل الإنتشار دوراً كبيراً على المردود [25،26]. وكذلك عند استخدام النسب الأقل من 2% يلاحظ إنخفاض في المردود ويعود ذلك الى أن كمية المراكز الفعالة للحفاز غير كافية لإنجاز التفاعل بشكل تام. تم تثبيت كمية الحفاز (2% من وزن الزيت) كأفضل نسبة للحفاز في تفاعل الأسترة التبادلية على نفايات الزيت لإنتاج أعلى مردود للديزل الحيوي 91%.

1-3- تأثير درجة الحرارة على مردود الديزل الحيوي

تم دراسة تأثير درجة الحرارة على مردود التفاعل باستخدام درجات الحرارة (30، 45، 60، 75) درجة مئوية عند النسبة المولية (1:9)، كمية حفاز (2% من وزن الزيت) وزمن تفاعل 180 دقيقة.

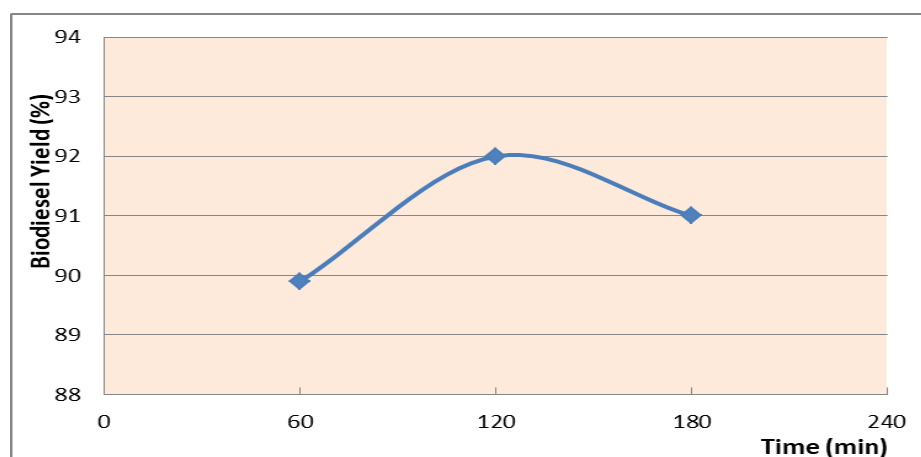


الشكل(4): تأثير درجة الحرارة على مردود الديزل الحيوي

نلاحظ من الشكل(4) إزدیاد مردود التفاعل مع زيادة درجة الحرارة الى 60°C ويرجع ذلك الى زيادة سرعة تفاعل الأسترة التبادلية بسبب إنخفاض لزوجة الزيت وتحسين عملية الإمتزاج بين المواد الأولية وزيادة حركية الجزيئات المتفاعلة وبالتالي يزداد مردود الديزل الحيوي [27]. ويلاحظ عند إرتفاع درجة الحرارة الى 75°C إنخفاض في مردود الديزل الحيوي ويعزى ذلك الى تجاوز نقطة غليان الميثانول (64.7°C) وبالتالي تبخر جزء من الميثانول والذي بدوره أدى الى إنخفاض في المردود وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [25,28]. تم تثبيت درجة حرارة تفاعل الأسترة التبادلية على 60°C كأفضل درجة حرارة لإنتاج أعلى مردود للديزل الحيوي 91%.

1-4- تأثير زمن التفاعل على مردود الديزل الحيوي

تم دراسة تأثير زمن التفاعل على المردود عند الفترات الزمنية (60، 120، 180) دقيقة، عند درجة حرارة 60°C ، النسبة المولية mol (1:9) وكمية حفاز (2% من وزن الزيت).

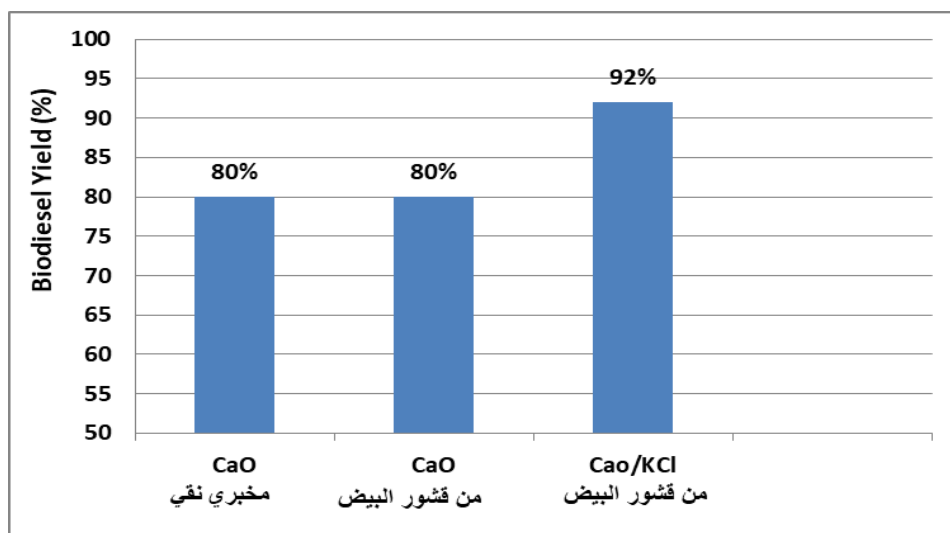


الشكل(5): تأثير زمن التفاعل على مردود الديزل الحيوي

نلاحظ من الشكل(5) إرتفاع مردود التفاعل ليصل الى قيمة عظمى عند زمن تفاعل يساوي 120 دقيقة إذ بلغ مردود الديزل الحيوي 92% ويشير ذلك الى الزمن اللازم لإجراء تفاعل الأسترة التبادلية، ونلاحظ أن زمن التفاعل 60 دقيقة لم يكن كافي لإعطاء أفضل مردود للديزل الحيوي، كما نلاحظ إنخفاضاً في المردود عند الفترة الزمنية الأعلى من 120 دقيقة ويعزى سبب ذلك الى إحتمالية تحلل الديزل الحيوي الناتج مع زيادة زمن التفاعل وإزاحة التفاعل بالإتجاه العكسي مما يؤثر على مردود التفاعل [25]. تم تثبيت زمن التفاعل على 120 دقيقة كأفضل زمن لإجراء تفاعل الأسترة التبادلية لإنتاج أعلى مردود للديزل الحيوي 92%، وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [29].

2- إختبار تأثير تحميل KCl على أكسيد الكالسيوم المحضر من قشور البيض في إنتاج الديزل الحيوي

يبين الشكل (6) أن CaO المحضر من قشور البيض يعطي مردود مساوي لأكسيد الكالسيوم المخبري النقي، مما يدل على إمكانية استخدام قشور البيض كمحفز منخفض التكلفة لإنتاج الديزل الحيوي، ويلاحظ تأثير مهم للتحميل بشوارد البوتاسيوم على المردود بقدر تحول بزيادة 12% من نسبة التحول؛ ناتجة عن تعزيز الخواص الأساسية للمحفز عند تحميله بشوارد البوتاسيوم مما يجعله أكثر كفاءة في تحفيز تفاعلات الأسترة التبادلية.

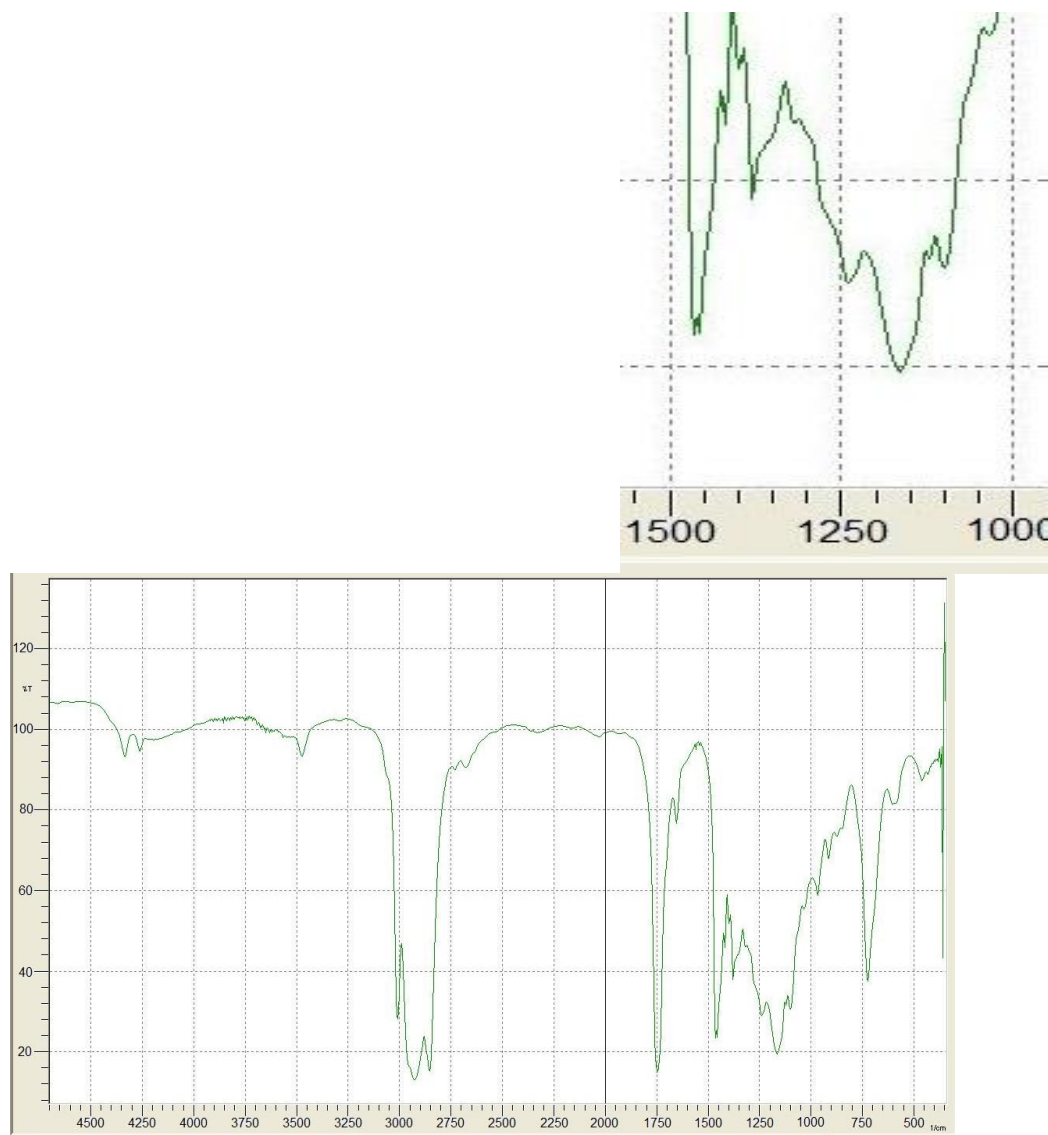


الشكل (6) مقارنة مردود الديزل الحيوي

3- إختبارات التأكد من الديزل الحيوي:

3-1- نتائج التحليل بمطيافية الأشعة تحت الحمراء:

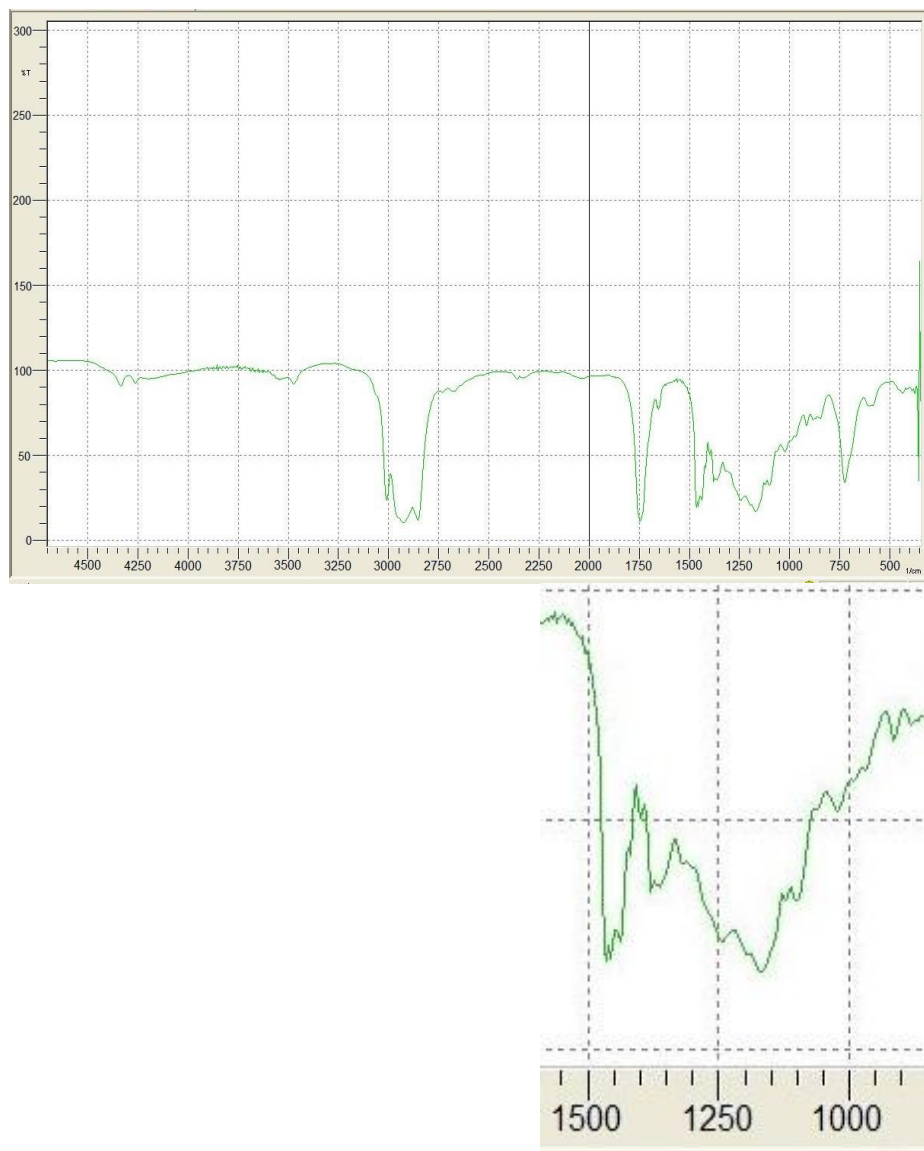
يبين الشكل (7) طيف IR لعينة الزيت المستخدم حيث تظهر القمم المميزة للزمر الوظيفية في المركب كما هو موضح في الجدول (1).



الشكل (7) طيف IR لعينة نفايات الزيت

جدول (1) تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة نفايات الزيت

CH ₂ stretching	Bending vibration of the CH ₂	C-O stretching	C=O ester stretch	Bending vibration of CH ₂ group	CH ₂ -rocking	الزمرة الوظيفية
2925	1456	1163	1750	1375	721	الامتصاص الموافق Cm ⁻¹

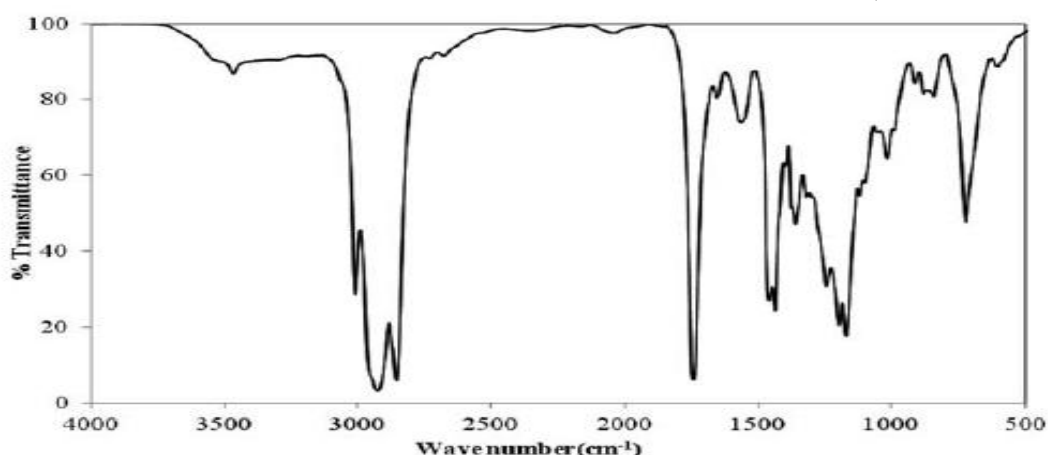


الشكل (8) طيف IR لعينة الديزل الحيوي المحضر

جدول (2) تفسير طيف الأشعة تحت الحمراء للديزل الحيوي المحضر

CH ₂ - stretching	C=O ester stretch	CH ₂ - In-plane bend	CO-O-CH ₃ Methyl ester group	Bending vibration of CH ₂ group	CH ₃ -O stretchin g	Split C-O stretching	CH ₂ - rocking	الزمرة الوظيفية
2933	1750	1463	1434	1363	1245	1195 1168	721	الامتصاص الموافق Cm ⁻¹

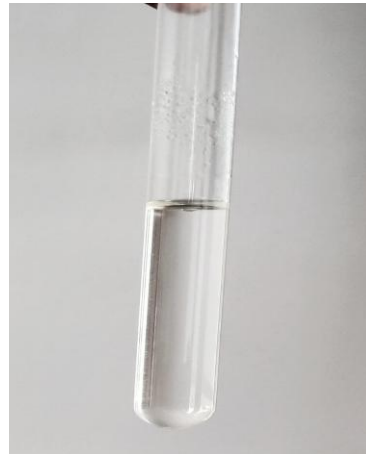
يتبين من الشكلين (7،8) أن أطياف IR لعينات الزيت المستخدم والديزل الحيوي متشابهة جداً مع بعضها البعض لأن التفاعل ببساطة يتكون من إزالة الجليسرين وإحلال مجموعة الميثيل في سلسلة الهيدروكربون. الإختلاف الوحيد المهم هو القمم التي تتراوح بين 1000cm^{-1} – 1500cm^{-1} ، على وجه الخصوص، قمم 1163cm^{-1} و 1097cm^{-1} في عينة الزيت المستخدم جديدة بالملاحظة. القمة عند 1163cm^{-1} في عينة الزيت المستخدم تتوافق مع إهتزاز التمديد لمجموعة (C-O) المرتبطة بـ (CH_2) والتي تتحول الى القمة عند 1168cm^{-1} في طيف وقود الديزل الحيوي. لوحظت القمم عند 1195cm^{-1} و 1436cm^{-1} في عينة الديزل الحيوي المرتبطة بإهتزازات الإنحناء والتذبذب لمجموعة ($\text{CH}_3\text{-O}$) والتي لا توجد في طيف الزيت المستخدم. القمم في النطاق 1435cm^{-1} – 1460cm^{-1} في طيف الديزل الحيوي تعود للإنحناء غير المتماثل للميثان (CH_3) والتي تثبت بوضوح تحول الزيت المستخدم الى وقود الديزل الحيوي وهذا يتوافق مع دراسات سابقة [30]. دلت هذه الدراسة أن طيف الأشعة تحت الحمراء للديزل الحيوي المحضر من زيوت القلي بواسطة حفاز (CaO/KCl) المشتق من قشور البيض يتطابق مع طيف IR للديزل الحيوي في دراسات سابقة، حيث يوضح الشكل (9) طيف IR للديزل الحيوي القياسي [31].



الشكل (9) طيف IR لديزل حيوي مرجعي

3-2- نتائج إختبار 27/3 الميثانول:

تم إجراء هذا الاختبار بأخذ 1ml من العينة و 9 ml من الميثانول لكلاً من عينة الزيت وعينة الديزل الحيوي المحضر، يوضح الشكل (10) أن عينة الزيت تشكل طبقتين، الطبقة السفلى للزيت والطبقة الأعلى للميثانول أما في عينة الديزل الحيوي المحضر الشكل (11) نلاحظ ذوبان الديزل الحيوي مع الميثانول وهذا دليل على تحول الغليسيريدات الثلاثية الى ديزل حيوي.



الشكل (11) عينة الديزل الحيوي مع الميثانول



الشكل (10) عينة الزيت مع الميثانول

4- توصيف الديزل الحيوي المحضر (Characterization of the prepared biodiesel)

تم دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المحضر من نفايات الزيوت النباتية ومقارنتها مع مواصفات الجمعية الأمريكية للاختبار والمواد (ASTM)، والمنظمة الأوروبية (EN).

جدول (3) الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المحضر بالمقارنة مع (ASTM) و (EN)

Biodiesel	Biodiesel	Petro-diesel	الديزل الحيوي المحضر	الخصائص الفيزيائية والكيميائية
EN 14214	ASTM D6751	ASTM D975		
0.86-0.90	0.875-0.90	0.82-0.86	0.89	الكثافة (g/cm^3)، $15.5^\circ C$
3.5- 5.0	1.9- 6.0	1.9- 4.5	5.5	اللزوجة الحركية، $40^\circ C$
.....	0.88	0.850	0.89	الوزن النوعي، $15.5^\circ C$
.....	29.2	34.97	27.4	API gravity
.....		69	87	نقطة الأنيلين ($^\circ C$)
.....		51	51.67	معامل الديزل
51mini.	47mini.	46	47.2	رقم السيستان
< 0.5	< 0.8		0.5	الحامضية (mg KOH/g)
101mini.	130mini.	60-80	184	نقطة الوميض ($^\circ C$)
.....	-15 to -16	-35 to -15	-2	درجة الإنسكاب ($^\circ C$)
500mg/kg	0.03	0.05max	0.01	محتوى الماء (%)
500mg/kg	< 0.05	0.05max	Nil	محتوى الرواسب (%)

دلت النتائج الموضحة في الجدول (3) أن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المحضر في هذا البحث كانت مطابقة للمواصفات المثبتة عالمياً [32،33].

الإستنتاجات والتوصيات:

الإستنتاجات:

- 1- تحضير الديزل الحيوي من نفايات الزيوت النباتية باستخدام محفز منخفض التكلفة مشتق من قشور البيض.
- 2- تحميل أكسيد الكالسيوم بـ KCl يعزز كفاءة المحفز في تفاعل الأسترة التبادلية.
- 3- يمكن إستخدام نفايات زيوت القلي لإنتاج الديزل الحيوي والمستخدم كوقود للسيارات والتدفئة وغيرها من التطبيقات.
- 4- إن افضل الشروط التجريبية التي تم إستخدامها في بحثنا هذا تمثلت بالآتي: نسبة الزيت الى الكحول mol (1:9)، نسبة المحفز (2% من وزن الزيت)، درجة حرارة 60°C وزمن تفاعل 120 دقيقة.

التوصيات:

- تحديد خواص (حمض - أساس) للمحفزات المحضرة لإجراء دراسة كمية لتأثير تحميل CaO بكلوريد البوتاسيوم.
- إستخدام محفزات أخرى معتمداً خامات طبيعية سورية لإنتاج الديزل الحيوي إنطلاقاً من نفايات زيوت القلي.

References:

- [1] JAHIRUL MI, BROWN RJ, SENADEERA W, et al. *The use of artificial neural networks for identifying sustainable biodiesel feedstocks* Energies 2013; 6:3764–806.
- [2] BALAJII M, NIJU S. *Banana peduncle – A green and renewable heterogeneous base catalyst for biodiesel production from Ceiba pentandra oil*. Renewable Energy 2020;146:2255–69.
- [3] KUNIYIL, MUFSIR, et al. *Production of biodiesel from waste cooking oil using ZnCuO/N-doped graphene nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst*. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14.3: 102982.
- [4] ZHAO, YUANHAO, et al. *Converting waste cooking oil to biodiesel in China: Environmental impacts and economic feasibility*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 140: 110661.
- [5] BORGES ME, DAZ L. *Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review*. Renew Sust Energy Rev2012; 16:2839–49.
- [6] PATEL R, PATEL S. *Renewable hydrogen production from butanol: a review*. Clean Energy 2017; 1:90–101.
- [7] XIE W, LI H. *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*. J Mol Catal A: Chem 2006; 255:1–9.
- [8] KIBAZOHI O, SANGWAN RS. *Vegetable oil production potential from Jatropha curcas, Croton megalocarpus, Aleurites moluccana Moringa oleifera and Pachira glabra:*

assessment of renewable energy resources for bio-energy production in Africa. *Biomass Bioenergy* 2011; 35:1352–6.

[9] SIMANJUNTAK, W., et al. *Transesterification of coconut oil (Cocos nucifera L.) into biodiesel using zeolite-A catalyst based on rice husk silica and aluminum foil*. In: Journal of Physics: Conference Series. IOP Publishing, 2021. p. 012091.

[10] RAJKUMARI, KALYANI; ROKHUM, LALTHAZUALA. *A sustainable protocol for production of biodiesel by transesterification of soybean oil using banana trunk ash as a heterogeneous catalyst*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2020, 10.4: 839-848.

[11] ZHANG, PINGBO, et al. *Biodiesel production from palm oil and methanol via zeolite derived catalyst as a phase boundary catalyst: An optimization study by using response surface methodology*. Fuel, 2020, 272: 117680.

[12] LASKAR, IKBAL BAHAR, et al. *Transesterification of soybean oil at room temperature using biowaste as catalyst; an experimental investigation on the effect of co-solvent on biodiesel yield*. Renewable Energy, 2020, 162: 98-111.

[13] MOHADESI, MAJID, et al. *Study of the transesterification of waste cooking oil for the production of biodiesel in a microreactor pilot: The effect of acetone as the co-solvent*. Fuel, 2020, 273: 117736.

[14] MUSA, IDRIS ATADASHI. *The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process*. Egyptian Journal of Petroleum, 2016, 25.1: 21-31.

[15] YUSUF, N. N. A. N.; KAMARUDIN, S. K.; YAAKUB, Z. *Overview on the current trends in biodiesel production*. Energy conversion and management, 2011, 52.7: 2741-2751.

[16] AYOOB AK, FADHIL AB. *Biodiesel production through transesterification of a mixture of non-edible oils over lithium supported on activated carbon derived from scrap tires*. Energy Convers Manage 2019;201:112149.

[17] SAVALIYA, MEHULKUMAR L.; BHAKHAR, MATHURKUMAR S.; DHOLAKIYA, BHARATKUMAR Z. *Cutting cost technology for the preparation of biodiesel using environmentally benign and cheaper catalyst*. Catalysis Letters, 2016, 146.11: 2313-2323.

[18] YUN HIN TAUFIQ –YUP. NURUL FITIY. ABDULLAH MAHIRAM BASRI: *Biodiesel production via Transestrification of Plam Oil Using NaOH/ Al₂O₃ catalysts*, sains Malasiana, 40 (6), 587- 588, 2011.

[19] TAN, Y. H.; ABDULLAH, M. O.; NOLASCO-HIPOLITO, C.; TAUFIQ-Yap, Y. H. *Waste Ostrich- and Chicken-Eggshells as Heterogeneous Base Catalyst for Biodiesel Production from Used Cooking Oil: Catalyst Characterization and Biodiesel Yield Performance*. Appl. Energy 2015, 160, 58–70.

[20] VICENTE, G.; MARTINEZ, M.; ARACIL, J. *Integrated Biodiesel Production: A Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems*. Bioresour. Technol. 2004, 92 (3), 297–305.

[21] AHMED, M.; ULLAH, K.; KHAN, M.A.; ALI, S.; ZAFAR, M.; SULTANA, S. *Quantitative and qualitative analysis of sesame oil biodiesel*. Energy Source, Part A: Recovery Utilization and Environmental Effects 2009, 31(11), 889-896.

[22] DEVARAJ, KUBENDRAN, et al. *Study on effectiveness of activated calcium oxide in pilot plant biodiesel production*. Journal of cleaner production, 2019, 225: 18-26.

- [23] ERCHAMO, YESHIMEBET Simeon, et al. *Improved biodiesel production from waste cooking oil with mixed methanol–ethanol using enhanced eggshell-derived CaO nano-catalyst*. Scientific Reports, 2021, 11.1: 1-12.
- [24] VERMA, P. & Sharma, M. P. *Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks*. Renew. Sustain. Energy Rev. 62, 1063–1071. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.04.054>.
- [25] ROSCHAT, WUTTICHAJ, et al. *Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst*. Energy Conversion and Management, 2016, 108: 459-467.
- [26] BEDIR, OZLEM; DOĞAN, TUBA HATICE. *Use of sugar industry waste catalyst for biodiesel production*. Fuel, 2021, 286: 119476.
- [27] YANG, Xing-Xia, et al. *Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases*. Energy Conversion and Management, 2018, 164: 112-121.
- [28] NOREEN, SAIMA, et al. *Eco-benign approach to produce biodiesel from neem oil using heterogeneous nano-catalysts and process optimization*. Environmental Technology & Innovation, 2021, 22: 101430.
- [29] YAŞAR, FEVZİ. *Biodiesel production via waste eggshell as a low-cost heterogeneous catalyst: Its effects on some critical fuel properties and comparison with CaO*. Fuel, 2019, 255: 115828.
- [30] BEDIR, O., & DOĞAN, T. H. *Comparison of catalytic activities of Ca-based catalysts from waste in biodiesel production*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 2021, 1-18.
- [31] NIJU, S., SHERIFFA BEGUM, K. M., & ANANTHARAMAN, N. *Preparation of Biodiesel from Waste Frying Oil Using a Green and Renewable Solid Catalyst Derived from Egg Shell*. Environmental Progress & Sustainable Energy, 2015, 34(1), 248-254.
- [32] SAKTHIVEL, R., et al. *A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82: 2970-2992.
- [33] DUGALA, NAVDEEP Sharma; GOINDI, Gyanendra Singh; SHARMA, Ajay. *Evaluation of physicochemical characteristics of Mahua (Madhuca indica) and Jatropha (Jatropha curcas) dual biodiesel blends with diesel*. Journal of King Saud University-Engineering Sciences, 2021, 33.6: 424-436.