جامعة الموصل
كلية العلوم

تحويل الإطارات المستهلكة الى حفازات خضراء لانتاج الديزل الحيوي وإزالة الكبريت من الكازولين

ارقم خيري ايوب الحموشي

اطروحة دكتوراه
علوم كيمياء / كيمياء صناعية

بإشراف
الاستاذ المساعد
د. عبد الرحمن باسل فاضل

1441هـ 2019م

الخلاصة

في هذه الدراسة تم التطرق الى الاستفادة من مطاط الإطارات المستهلكة من خلال الطرق الاتية:

أ- تم تكسير مطاط الإطارات حرارياً بمعزل عن الهواء في مفاعل تكسير ذو الطور الثابت ثم تنشيط الفحم الناتج بخاريا للحصول على فحم منشط.

ب- يليها تحضير حفازات قاعدية صلبة عبر تحميل بعض قواعد الفلزات القلوية مثل هيدروكسيد البوتاسيوم وهيدروكسيد الليثيوم ومزيج من هيدروكسيد البوتاسيوم-هيدروكسيد الصوديوم على فحم الإطارات المنشط لاستخدامها في انتاج الديزل الحيوي مثل استرات مثيل الحوامض الدهنية عند ظروف تحضيرها المثلى. فعند استخدام حفاز الليثيوم الصلب كانت اعلى حصيلة ٩٢,٢٪ باستخدام ٣٪ من الحفاز وكانت نسبة الميثانول:الزيت١:٩ ودرجة حرارة ٤٠ م و زمن تفاعل ٦٠ دقيقة. اما حفاز البوتاسيوم الصلب فقد بلغت اعلى حصيلة ٩٤,٥٪ باستخدام ٤٪ من الحفاز ١:٨ نسبة الميثانول:الزيت ودرجة حرارة قدرها ٦٠م وزمن تفاعل ١٢٠دقيقة. اما عند استخدام نفس الحفاز ولكن باستخدام مزيج من الميثانول والايثانول كانت اعلى حصيلة ٩٣,١٢٪ باستخدام ٤٪ من الحفاز ١:٩. نسبة الميثانول:الزيت ودرجة حرارة قدرها ٦٠م وزمن تفاعل ١٢٠دقيقة. وعند استخدام حفاز الصوديوم-بوتاسيوم الصلب كانت اعلى حصيلة ٩٠٪ وكانت الظروف المثلى لعمل الحفاز هي: نسبة الحفاز ٦٪ و نسبة الميثانول:الزيت ١:١٢ ودرجة الحرارة ٦٠ م وزمن التفاعل ١٨٠ دقيقة

إن الحفازات القاعدية الصلبة المحضرة كانت فعالة في تحويل مزيج الزيوت غير القابلة للأكل (زيت السمك وزيت اللوز المر وزيت الطعام المستهلك) الى ديزل حيوي عند ظروف تفاعل مقاربة لما موجود في الادبيات وفي بعض الحالات افضل. فضلا عن ذلك فان حفاز الليثيوم المحمل على فحم الإطارات المنشط كان فعالا في تحويل مزيج الزيوت الى ديزل حيوي باستخدام ظروف تفاعل اقل من بقية الحفازات. وقد تم اثبات تكون الديزل الحيوي بواسطة هذه الحفازات بواسطة تقنيات طيف الرنين النووي المغناطيسي لنواة الهيدروجين وطيف الاشعة تحت الحمراء. كما إن الخواص الوقودية للديزل الحيوي المحضر من مزيج الزيوت غير القابلة للأكل قد كانت مطابقة لحدود المواصفة الامريكية ASTM D6751

ج- تحضير تراكيب كاربونية عبر تحميل فلزات انتقالية مثل كلوريد النحاسوز ونترات الفضة على فحم الإطارات المنشط ثم استخدامها في إزالة الكبريت من نموذج الكازولين.

د- أما التراكيب الكاربونية المحضرة فقد كانت فعالة في إزالة ثنائي بنزوثايوفين من نموذج الكازولين فضلا عن فعالية الفحم المنشط الأصلي في إزالة ثنائي بنزوثايوفين من نموذج الكازولين. وقد استخدم مطياف الاشعة فوق البنفسجية في تقدير تركيز الكبريت في نموذج الكازولين وقد كانت قيمة معامل الارتباط للطريقة ٠,٩٨ عند الطول الموجي ٣٢٦ نانوميتر فقد كانت افضل إزالة ل٥٪ من الفحم المنشط هي ٧٦,٢٪ عند ظروفه المثلى (درجة حراة ٦٠ م و زمن ٤ ساعات) اما تركيب النحاس فقد أزال ٩٦,٥ % من الكبريت عند استخدامه بنسبة ٥٪ وعند ظروفه المثلى (درجة حرارة قدرها ٠ م وزمن تلامس قدره ٢٤ ساعة). فيما أمكن إزالة ٣٢,٥٪ من الكبريت بواسطة ٥٪ من تركيب الفضة عند تطبيق الظروف المثلى لعمل التركيب وهي (درجة حرارة قدرها ٠ م وزمن تلامس قدره ٥ ساعات) لذا فإن افضل إزالة للكبريت كانت بواسطة تركيب النحاس الكاربوني ثم فحم الإطارات المنشط. ففي تركيب النحاس امكن خفض نسبة الكبريت الى المستويات المتفق عليها عالميا.

وقد استخدمت تقنيات المجهر الالكتروني الماسح SEM وطيف تشتت الاشعة السينية EDS وطيف حيود الاشعة السينية X-ray Diffraction وطيف الاشعة تحت الحمراء IR فضلا عن التحليل الحراري الوزني TGA في تشخيص ومعرفة خواص الحفازات الصلبة والتراكيب الكاربونية المحضرة.

ABSTRACT

The present study deals with exploiting the waste tire for the synthesis of activated carbon from the waste tire via steam activation method to yield waste tires derived activated carbon (WTAC). The WTAC was then loaded with various alkali ions, such as potassium (K), sodium (Na), and both of them, to prepare K/ WTAC, Li/ WTAC, and K-Na/ WTAC solid base catalysts, which next tried in the synthesis of different forms of biodiesel fuel (fatty acid methyl esters and fatty acid methyl-ethyl esters) through the transesterification route of a mixture of non-edible oils (fish oil, bitter almond oil, and waste cooking oil) via optimized protocols. The maximum yield of biodiesel achieved by Li/WTAC solid base catalyst was 92.2% at the typical reaction conditions (3.0 wt.% of LI/WTA catalyst, 9:1 methanol: oil molar ratio, 40°C, and 60 minutes reaction time). On the other side, the maximum yield of K/WTAC solid base catalyst was 94.5% at the optimal reaction conditions (4% of catalyst, 8:1 methanol: oil ratio, 60°C temperature, and 120 minutes). The methyl-ethyl ester yield synthesized using K/WTAC was 93.12% at the same optimum conditions. The K-Na/WTA solid base catalyst exhibited the highest biodiesel yield (90.0 wt.%) using 6.0 wt.% of catalyst, 12:1 methanol: oil ratio, 60°C reaction temperature, and 180 minutes reaction period.

The WTAC was also tested in the adsorptive desulfurization of model gasoline prepared by dissolving DBT in n-hexane. Also, the WTAC was loaded with various metals (cupper, Cu, and silver, Ag) to synthesize Cu/WTAC and Ag/WTAC composites to be employed for the same purpose. The maximum removal of sulfur using the WTAC was 76.20% under the typical conditions (60°C, 4 hours contact time, and 5.0 wt.% of the WTAC). The Cu/WTAC composite exhibited a superior removal of sulfur from the prepared model than its respective activated carbon. Sulfur removal from the model reached 96.0% at 0°C, 24 hours contact time, and 5.0 wt.% of the composite. Sulfur removal using the Ag/WTAC composite was very low in comparison to the native adsorbent or Cu/WTAC. A removal of 32.5% was attained using 5.0 wt.% of the composite at 0°C and 5 hours contact time.

.

The as-prepared carbon base catalysts and carbon composites have been characterized by numerous technique, such as Field Emission Scanning electron microscope (FESEM), X-ray Diffraction (XRD), thermal gravimetric analysis (TGA), Fourier-transform Infrared (FTIR) spectroscopy (FT-IR), Surface area, and the elemental analysis.

The conversion of the non-edible oils mixture to biodiesel was affirmed by proton magnetic resonance spectroscopy (H^1-NMR) and FT-IR spectroscopy. The fuel properties of the synthesized bio-fuels have been markedly enhanced as a results of transesterification process of the non-edible oils mixture using previously mentioned solid base catalysts.

The WTAC as well as Cu/WTAC composite were effective on removing dibenzothiophene (DBT) from model gasoline to below the required limits for gasoline fuel.

University of Mosul
College of Science

Conversion of Waste Tires to Green Catalysts for Biodiesel Production and Desulfurization of Gasoline Fuel

Arqam Khairi Ayoob Al-Hammooshee

Ph.D. Thesis
Chemistry / Industrial Chemistry

Supervised by
Assist Prof. Dr. Abdelrahman Bassil Fadhil

2019 A.D. 1441 A.H.