جامعة الموصل
كلية العلوم

" انتاج مواد مسامية من مخلفات البوليمرات و استخدامها في انتاج وتنقية وقود الديزل الحيوي"

مروة حسان يحيى التمر

اطروحة دكتوراه
في
الكيمياء/ الكيمياء الصناعية

بإشـــــراف

الاستـاذ الدكتور
أكرم عزيز محمد فاضل

الاستاذ المساعد الدكتور
عبد الرحمن باسل

الخلاصة:

تعّد هذه الدراسة من الدراسات المهمة في مجال الحفاظ على البيئة كونها تهدف الى تحويل بعض المخلفات الصلبة غير القابلة للتحلل البايولوجي والتي تشكل عبئاً ثقيلاً على البيئة واستغلالها في إنتاج مواد ذات قيمة اقتصادية أعلى مثل مطاط الاطارات التالفة و مخلفات متعدد تيرفثالات الاثلين.

استعمل مطاط الأطارات التالفة في تحضير حفاز حامضي صلب عبر معالجة المطاط مع حامض الكبريتيك المركز. ولقد استخدم الحفاز الحامضي الصلب الناتج في تفاعل الأسترة مع الميثانول للحوامض الدهنية الحرة الموجودة في زيت الطعام المستهلك وتم الحصول على افضل نسبة تحويل للأحماض الدهنية الى استراتها المقابلة (93.5%) باستعمال 5% وزناً من الحفاز الحامضي المذكور ونسبة مولية للميثانول : الزيت بمقدار 1:9 عند درجة حرارة 68°م وبزمن تفاعل قدره 180 دقيقة.

اما مخلفات متعدد تيرفثالات الاثلين فقد اخضعت لعملية تكسير حراري لغرض انتاج مادة كاربونية التي استعملت كمادة أولية في تحضير الكاربون المنشط عبر طريقة التنشيط البخاري، والذي هو الاخر استعمل كمادة أولية في تحضير أنواع مختلفة من الحفازات الصلبة الكاربونية الحامضية والقاعدية. وتم دراسة خواص الحفازات باستعمال تقنيات مختلفة، مثل المسح الالكتروني الدقيق SEM والتحليل الحراري الوزنيTGA وطيف الاشعة السينية X-Ray Diffraction وطيف الاشعة تحت الحمراء IR فضلاً عن التحليل العنصري الدقيCHNSO للحفازات الحامضية. كما تم قياس المساحة السطحية للحفازات المحضرة فضلاً عن درجة الحامضية للحفازات الحامضية الصلبة ودرجة القاعدية للحفازات القاعدية الصلبة.

الكاربون المنشط المحضر من المادة الكاربونية الناتجة عن عملية التكسير الحراري مخلفات متعدد تيرفثالات الاثلين تم تحويله الى حفاز حامضي صلب بعد معالجته بحامض الكبريتيك الداخن، واستعماله في تفاعل الأسترة للحوامض الدهنية الحرة الموجودة في بعض الزيوت العالية العدد الحامضي مثل زيت بذور الكلغان *Silybum marianum* L. seed oil وزيت الطعام المستهلك مع الميثانول.

بالنسبة الى زيت بذور الكلغان العالي الرقم الحامضي (20 ملغم هيدروكسيد البوتاسيوم/غرام من الزيت)، فقد تم الحصول على أعلى نسبة تحويل للأحماض الدهنية الى استراتها المقابلة (94.4%) باستعمال 6.0% وزناً من الحفاز الكاربوني الحامضي وبنسبة مولية للميثانول الى الزيت مقدارها 1:15 عند درجة حرارة 68°م، لمدة 180 دقيقة، بينما كانت الظروف المثلى للوصول الى أعلى نسبة تحويل للأحماض الدهنية الى استراتها المقابلة (95.11%) في حالة زيت الطعام المستهلك ذو العدد الحامضي العالي (10 ملغم هيدروكسيد البوتاسيوم/غرام من الزيت) باستعمال نفس الحفاز الكاربوني الحامضي هي 4% وزناً من الحفاز، 1:12 ميثانول : الزيت عند درجة الحرارة 65°م وبزمن تفاعل 150 دقيقة.

و بعد خفض العدد الحامضي لزيت بذور الكلغان العالي الرقم الحامضي وزيت الطعام المستهلك العالي الرقم الحامضي باستعمال الحفاز الحامضي الصلب المحضر من الكاربون المنشط المحضر من مخلفات متعدد تيرفثالات الاثلين والحفاز الحامضي الصلب المحضر عبر معالجة المطاط مع حامض الكبريتيك المركز، تم اجراء تفاعل الاسترة المتبادلة لزيت بذور الكلغان وزيت الطعام المستهلك مع الميثانول باستعمال هيدروكسيد البوتاسيوم كحفاز لإنتاج وقود ديزل الحيوي بحصيلة مقدارها 96.98% من زيت بذور الكلغان وبحصيلة 97.55% من زيت الطعام المستهلك.

استعمل الفحم المنشط بخارياً والمحضر من المادة الكاربونية الناتجة عن عملية التكسير الحراري لمخلفات متعدد تيرفثالات الاثلين أيضاً في تحضير نوعين مختلفين من الحفازات القاعدية الصلبة وهما حفاز خلات البوتاسيوم المحمول على الفحم المنشط و حفاز هيدروكسيد البوتاسيوم المحمول على الفحم المنشط واستخدامهما في تفاعل الأسترة المتبادلة مع الميثانول لبعض الزيوت غير الصالحة للأكل مثل زيت اللوز المر وزيت السمك وزيت الطعام المستهلك.

ان الظروف المثلى التي قادت الى انتاج أعلى حصيلة من وقود الديزل الحيوي من زيت اللوز المر وزيت السمك وزيت الطعام المستهلك باستعمال الحفازات القاعدية الصلبة المحضرة فقد كانت (2.5–3.5 % وزناً من الحفاز) اعتماداً على نوع الزيت المستخدم ونوع الحفاز المستخدم عند درجة حرارة 65°م وبزمن تفاعل قدره (150–180 دقيقة) اعتماداً على نوع الزيت المستعمل ونوع الحفاز المستعمل، بينما كانت النسبة 1:9 هي النسبة المولية الأمثل للميثانول: الزيت. ولقد

تراوحت حصيلة الديزل الحيوي الناتج من (89.23 الى 93.21% وزناً) اعتماداً على نوع الزيت المستعمل ونوع الحفاز المستخدم .

وقد اشارت النتائج المستحصلة في الدراسة الحالية الى أن الحفازات الحامضية والقاعدية المحضرة اعطت نتائج جيدة جداً عند استعمالها في تفاعل الأسترة للزيوت العالية العدد الحامضي مع الميثانول أو تفاعل الأسترة المتبادلة للزيوت غير الصالحة للأكل مع الميثانول وبكفاءة تضاهي تلك المثبتة في الادبيات وفي أغلب الحالات أفضل. كما تم استرجاع الحفازات المستخدمة واعادة استخدامها عدة مرات باستخدام الظروف المثلى المستحصلة في الدراسة الحالية والتي أوضحت فعالية الحفازات المستخدمة لأكثر من خمس مرات.

الصفات الوقودية لنماذج الديزل الحيوي المحضرة من مواد اولية مختلفة باستخدام حفازات مختلفة كانت ضمن الحدود المقبولة لوقود الديزل الحيوي القياسي مما يشير الى امكانية استخدام الوقود المحضر كبديل ناجح لوقود الديزل النفطي بدون اجراء أي عملية تحوير على المحرك.

أخيراً، استعملت طريقة الغسل الجاف باستعمال المادة الكاربونية الناتجة عن عملية التكسير الحراري مخلفات متعدد تيرفثالات الاثلين في تنقية وقود الديزل الحيوي الخام المحضر من زيت الطعام المستهلك. وبينت النتائج ان المادة المازة المحضرة كانت ملائمة لإزالة الملوثات من وقود الديزل الحيوي الخام.

University of Mosul
College of Science

''Waste polymers derived porous materials for biodiesel production and purification''

Ph.D. Thesis Submitted By:

Marwa Hassan Yahya Altamer

To
Council of the college of Science, University of Mosul in partial Fulfillment of the Requirements for the degree of Doctor of Philosophy

In
Industrial Chemistry
Supervised By

Prof. Dr. Akram Aziz Mohamed

Assist. Prof. Dr. Abdelrahman Basil Fadhil

2017 A.D. **1439 A.H.**

Abstract

The present deals with the conversion of some biologically non-degradable solid wastes, namely scrap tire rubber and polyethylene terephthalate waste into more valuable products, such as active carbon and solid acidic and basic catalysts.

Scrap tire rubber was crushed into small pieces, and then sulfonated using concentrated sulfuric acid in order to produce the carbon acid catalyst. The obtained carbon acid catalyst was tested for esterification of high acid value non-edible oil, waste cooking oil with methanol. Maximum conversion of the free fatty acids into methyl esters (93.5%) suing the said acid catalyst was achieved using 5.0 wt.% of the solid acid catalyst, 9:1 methanol to oil molar ratio at 68°C reaction temperature for 180 minutes reaction time.

The polyethylene terephthalate waste was carbonized, and the resulting carbonaceous material was utilized in the preparation of active carbon via steam activation method. The obtained activated carbon was then used in the preparation of acidic and basic solid catalysts. Variant techniques were applied to characterize the prepared catalysts, like Scanning Electron Microscope (SEM), Thermal Gravimetric Analysis(TGA), X-ray Diffraction (XRD) and Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FTIR). The surface area of the prepared catalysts as well as the basic strength of the solid base catalyst in addition to the acid strength of the acidic catalysts were determined as well. The Ultimate Analysis of the acid solid catalyst was also conducted.

The prepared activated carbon was treated with concentrated Sulfuric acid to prepare the solid carbon acid catalyst which was then used in the

esterification reaction of high acid values oils, such as *Silybum marianum* L. seed oil and waste cooking oil with methanol. The highest conversion of high fatty acids *Silybum marianum* L. seed oil with methanol into corresponding methyl esters (94.4%) was achieved using 6wt.% of the solid acid catalyst, 15:1 methanol to oil molar ratio at 68°C reaction temperature and 180 reaction period, while 5.0 wt.% of the same solid acid catalyst, 12:1 methanol to oil molar ratio at 65°C reaction temperature and a duration of 150 minutes were the optimal conditions which resulted in the highest conversion (95.11%) of high fatty acids waste cooking oil into methyl esters.

Biodiesel fuels were then produced from the oils esterified by the said solid acid catalysts through KOH–catalyzed transesterification reaction with a yield exceeds 96% w/w.

The activated carbon produced by steam activation of the carbonaceous material prepared as a result of the carbonization of polyethylene terephthalate waste was also utilized in the preparation of two solid base catalyst (potassium acetate supported activated carbon and potassium hydroxide supported activated carbon). The prepared solid base catalysts were tested in the transesterification reaction of different non–edible oils, such as Bitter Almond oil, waste fish oil and waste cooking oil with methanol to produce biodiesel fuels. The highest biodiesel yield from variant feedstocks were obtained using (2.5–3.5 wt.%) of the solid base catalyst depending on the type of the catalyst and oil, 65°C reaction temperature, 9:1 methanol to oil molar ratio and reaction period of 150–180 minutes depending on the type of the catalyst and oil. Properties of the resulting biodiesels were conformed to those of standard biodiesel,

referring to ability of using them as alternative to petro diesel without modification of the engine.

The dry washing method using carbonaceous material obtained from the carbonization of polyethylene terephthalate waste was utilized in the purification of the crude biodiesel produced from waste cooking oil via KOH-catalyzed transesterification reaction with methanol from glycerin, soaps and free fatty acids. The influence of the process parameter, such as amount of the adsorbent, adsorbent particle size, purification period, purification temperature and type of purification method was investigated. Purification using the said adsorbent was compared with water washing method. Results exhibited that the suggested adsorbent was successful on removal the impurities from biodiesel.