جامعة الموصل

كلية العلوم

استخدام نبات الخردل البري في تحضير حفازات لإنتاج وقود الديزل الحيوي ومواد مازة لعملية إزالة الكبريت من الوقود السائل

رسالة تقدمت بها الطالبة

براء مثنى محمد طيب ابراهيم

الى

مجلس كلية العلوم في جامعة الموصل و هي جزء من متطلبات

درجة الماجستير في اختصاص

علوم الكيمياء / الكيمياء الصناعية

بإشراف

الاستاذ الدكتور عبد الرحمن باسل فاضل

1443هـ **2022 م**

الخلاصة

ركزت هذه الدراسة على استغلال بعض المخلفات الحيوية العشبية المتوفرة محليا مثل نبات الخردل البري (*Brassica Juncea L.*) بعده مادة خام رخيصة ومتوفرة محليا في تحضير الكاربون المنشط (AC)، والمتراكب الكاربوني، والحفاز الكاربوني، والوقود الحيوي السائل. إذ تم حصاد سيقان نبات الخردل البري (WMS) واستخدامها في تحضير الفحم المنشط بطريقة التنشيط الكيميائي بكلوريد الخارصين ($ZnCl_2$). وقد تبين أن الظروف المثلى التي أدت إلى إنتاج أعلى حصيلة من الفحم المنشط (26.11%) هي درجة حرارة 500 م° لمدة 60 دقيقة بنسبة نقع من كلوريد الخارصين : المادة الأولية مقدارها 1:2 ، وتم أيضا استخدام هذه العينة من الفحم المنشط في تحضير متراكب المنغنيز المحمل على الفحم المنشط Mn / AC. وقد شخصت افضل عينة محضرة من الفحم المنشط ومتراكب المنغنيز الكاربوني باستخدام تقنيات عدة بما في ذلك المساحة السطحية BET (SA_{BET})، وحجم المسامات، وعرض المسامات، والمجهر الضوئي الالكتروني (FESEM)، والتحليل الحراري الوزني (TGA)، وحيود الاشعة السينية (XRD)، وطيف الاشعة تحت الحمراء (FTIR)، والاشعة السينية المشتتة للطاقة (EDX)، وطريقة معايرة Bohem. استخدمت أفضل عينة محضرة من الفحم المنشط ومتراكب المنغنيز الكاربوني في عملية الإزالة الامتزازية لمركب ثنائي بنزوثايوفين (DBT) من نموذج الكازولين المحضر، وصل الحد الأقصى لإزالة مركب ثنائي بنزوثايوفين (DBT) إلى 96.02% من نموذج الكازولين باستخدام 25 مل من محلول 200 مجم/لتر ثنائي بنزوثايوفين (DBT) عند درجة حرارة 30 م° وزمن تلامس 30 دقيقة باستخدام 0.40 غم من الفحم المنشط, على حين بلغت كفاءة الازالة باستخدام متراكب المنغنيز الكاربوني Mn/AC 97.36% عند درجة حرارة 0.0 م° وزمن تلامس 30 دقيقة باستخدام 25 مل من محلول 200 مجم/لتر ثنائي بنزوثايوفين (DBT) و 0.35 غم من متراكب المنغنيز الكاربوني Mn/AC، وكشفت نتائج اختبار قابلية إعادة الاستخدام لكل من الفحم المنشط ومتراكب المنغنيز الكاربوني كفاءتهما العالية في عملية الازالة الامتزازية لمركب ثنائي بنزوثايوفين (DBT) وتحصلت النتيجة نفسها حتى بعد دورات عدة من إعادة الاستخدام.

وفي الجزء الثاني من هذه الدراسة تم إجراء التكسير الحراري لسيقان نبات الخردل البري في مفاعل الطبقة الثابتة fixed bed reactor لإنتاج الزيت الحيوي (BO) والفحم الحيوي (BC)، وكانت الظروف المثلى التي أدت إلى إنتاج أعلى حصيلة من المواد السائلة (35.54%) هي درجة انحلال حراري مقدارها 500 م° لمدة 60 دقيقة بحجم دقائق (mesh) 70. وتم تحليل الزيت الحيوي BO الذي تم الحصول عليه بواسطة تقنية GC-MS لتحديد المركبات الكيميائية المكونة له. وقد كانت المركبات الكيميائية الرئيسة في الزيت الحيوي BO هي الفينولات، على حين كان الباقي عبارة عن خليط من المركبات الأروماتية والكحول والأحماض الكربوكسيلية طويلة السلاسل، مما يشير إلى ملائمته كمصدر لتكوين المركبات الكيميائية وعلى وجه الخصوص الهيدروكاربونات المؤكسدة. واستخدم طيف

الرنين النووي المغناطيسي $^{1}HNMR$ لتحديد أنواع الهيدروكاربونات الموجودة في الزيت الحيوي BO الذي تم الحصول عليه مثل المركبات الأروماتية، المركبات الأوليفينية والمركبات الأليفاتية بناء على الإزاحة الكيميائية للهيدروجين الموجود في هذه الهيدروكاربونات، إذ أظهرت النتائج أن الأوليفينات و البارافينات والمركبات الأروماتية هي الهيدروكاربونات الرئيسة الموجودة في الزيت الحيوي BO الذي تم الحصول عليه. واستخدم طيف الأشعة تحت الحمراء لتحديد المجاميع الوظيفية الفعالة الموجودة في الزيت الحيوي الناتج، وقد أثبتت النتائج المستحصلة أن مجموعة الأوكسجين هي المجموعة الوظيفية الرئيسة الفعالة في الزيت الحيوي المنتج. أخيرا تم إجراء التحليل النهائي للزيت الحيوي الناتج، وأظهرت النتائج أن الزيت الحيوي المنتج من سيقان نبات الخردل البري يمتلك الصيغة الجزيئية $CH_{1.26}N_{0.013}O_{0.25}$ وأن الكاربون والهيدروجين والأوكسجين هي العناصر الرئيسة المكوة له. وكانت القيمة الحرارية لأوكسيد الكاربون الناتج 26.67 ميكاجول/كجم، ضمن المدى القياسي للديزل التجاري. وتم استخدام الفحم الحيوي الناتج من عملية التكسير الحراري لسيقان نبات الخردل البري في تحضير الحفاز الكاربوني القاعدي، الذي تم استخدامه بعد ذلك في تحضير وقود الديزل الحيوي (BD) عن طريق الاسترة المتبادلة باستخدام الميثان، إذ تم نقع الفحم الحيوي الذي حصل عليه في محاليل بتراكيز مختلفة من هيدوكسيد البوتاسيوم (KOH) تراوحت بين (10-50)% بالوزن، بعد التحميص، وتم اختبار الحفازات الناتجة في تحضير وقود الديزل الحيوي لاختيار الحفاز الأمثل. إذ تم اختيار الحفاز المنقوع بمحلول 40% بالوزن من هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) والمحمص بدرجة حرارة 500 م لمدة 60 دقيقة ($40K/BC_{500°C+60\ min}$) كحفاز نموذجي لإنتاج الديزل الحيوي. وتم تشخيص هذا الحفاز باستخدام التقنيات المذكورة في أعلاه ثم استخدم في إنتاج الديزل الحيوي بطريقة الأسترة المتبادلة لمزيج متكافئ من زيت بذور نبات الخردل البري وزيت الطعام المستهلك مع الميثانول. إن أعلى حصيلة للديزل الحيوي كانت 96.77% من مزيج الزيوت المذكور باستخدام ($40K/BC_{500°C+60\ min}$) عند 60 درجة مئوية لمدة 120 دقيقة وبنسبة 6:1 من مزيج الزيوت : الميثانول. وتم تشخيص عينة الديزل الحيوي المثلى بتقنية طيف الاشعة تحت الحمراء FTIR وطيف الرنين النووي المغناطيسي $H^{1}NMR$ إلى جانب تقييم الخصائص الوقودية. إذ تم حساب نسبة تحول مزيج الزيوت المذكور في أعلاه إلى الديزل الحيوي بواسطة طيف الرنين النووي المغناطيسي $H^{1}NMR$ وكانت نسبة التحويل 92.50% فضلا عن تحسن الخصائص الوقودية لمزيج الزيوت بشكل ملحوظ بعد أن تمت استرته بالميثانول باستخدام الحفاز ($40K/BC_{500°C+60\ min}$).

Abstract

This investigation explored the exploitation of a wild herbal plant, namely wild mustard (*Brassica Juncea* L.) plant as cheap and locally available a feedstock in the preparation of activated carbon (AC), carbon composite, carbon catalyst, and liquid biofuels. The wild mustard stems (WMS) were harvested and then utilized in the creation of AC through the optimized $ZnCl_2$ activation method. The optimal conditions that resulted in the creation of a maximum AC yield (26.11 %) were 500°C for a duration of 60 minutes using a 2:1 $ZnCl_2$: WMS impregnation ratio. This AC sample was also implemented in the synthesis of Mn/AC composite. The typical AC sample besides the optimal Mn/AC composite were identified by several techniques, including the BET surface area (SA_{BET}), pore volume, pore width, Field Emission Scanning Electron Microscope (FESEM), Thermal Gravimetric Analysis (TGA), Energy Dispersive X-ray Flourences (EDX), X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infra-Red spectroscopy (FTIR), and Boehm titration method. The so-prepared adsorbents were applied in the adsorptive removal of dibenzothiophene (DBT) from model gasoline. The DBT maximum removal reached 96.02 % from model gasoline utilizing 25 mL of 200 mg/L DBT solution at 30 °C and a duration of 30 minutes with 0.40 g of the AC, while the removal efficiency using the Mn/AC composite amounted 97.36 % at 0.0 °C for a period of 30 minutes utilizing a 25 mL of 200 mg/L DBT solution and 0.35 g of the Mn/AC. The reusability tests of both adsrobents disclosed their higher efficiency even after cycles of the reuse.

In the second part of this study, the WMS was subjected to thermal pyrolysis process in a fixed bed reactor, to yield bio-oil (BO) and bio-char (BC). The optimal conditions, which yielded the highest output of the liquid products (35.54 %) were 500 C pyrolysis temperature for a duration of 60 minutes and a 70 mesh particle size. The so-obtained BO was analyzed by GC-MS to identify chemicals compounds forming it. Major chemical compounds in the so-

synthesized BO were phenols, while the rest were a mixture of aromatics, alcohols, and long-chains carboxylic acids, suggesting its suitability as a source for the creation of chemicals in particular the oxidized hydrocarbons. The ^{1}H NMR spectroscopy was implemented to identify types of hydrocarbons present in the obtained BO, like aromatics, oliffinic, and aliphatic based on the chemical shift of the hydrogens occurred in those hydrocarbons. The outcomes exhibited that oleffines, paraffines, and aromatics are the main hydrocarbons present in the said BO. The FTIR spectroscopy was utilized to characterize the main effective functional groups found in the produced BO, and the results suggested that oxygen functional groups are the main functional groups that could be occurred in the attained BO. Finally, the ultimate analysis of the attained BO was also determined and the results suggested that the BO from WMS has the chemical formula of $CH_{1.26}N_{0.013}O_{0.25}$, and that carbon, hydrogen , and oxygen are the main elements forming it. The calorific value of the created BO was 26.67 MJ/kg, which is in the range of that established for commercial diesel fuel.

The BC leftover the pyrolysis of WMS was used in the preparation of a carbon base catalyst, which is then utilized in the creation of biodiesel (BD) fuel via methanolysis route. The obtained BC was soaked in solutions contained various ratios of KOH (10-50 wt.%). After calcination, the attained catalysts were tested in the production of BD fuel to select the optimal ones. The catalyst that was prepared via impregnating BC with a solution of 40 wt. % KOH and calcinied at 500 °C for 60 minutes ($40K/BC_{500°C+60\ min)}$ was chosen as the typical catalyst. This catalyst was identified using techniques given earlier, and then implemented in BD synthesis through the optimized transesterification of an equivalent mixture of wild mustard seed oil and waste cooking oil with methanol. The highest BD yield (96.77 %) from the said oils blend using $40K/BC_{500°C+60\ min}$ was produced at 60 C for 120 minutes using 4.0 wt.% of $40K/BC_{500°C+60\ min}$ and 6:1 methanol: oils blend molar ratio. The typical BD sample was diagnosed by FTIR spectroscopy and ^{1}H NMR spectroscopy besides

the evaluation of its fuel properties. The conversion of the said oils blend into BD fuel quantified using ^{1}H NMR was found to be 92.50 %. Moreover, fuel properties of the oils blend have been markedly enhanced after being transesterified with methanol using $40K/BC_{500°C+60\ min}$ catalyst.

Univesity of Mousl

College of Science

Using Wild Mustard as Feedstock for the Synthesis of Solid Catalysts for Biodiesel Production and Adsorbents for Desulfurization of Liquid Fuels

M.Sc. Thesis Submitted by

Baraa Muthana Mohammed-Taib Ibraheem

To

The Council of the College of ScienceUniversity of Mosul

In partial Fulfillment of the Requirement for the Drgree of Master

In

Chemistry / Industrial Chemistry

Supervised by

Prof.Dr.Abdelrhman Bassil Fadhil

1443 A.H **2022 A.D.**