وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الكيمياء

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

في الكيمياء

التخصص: كيمياء التطبيقية

من إعداد:

مقدم إسراء

بعنوان

Synthèse et caractérisation physico-chimique de biodiesel à partir d'huile de friture et un bio alcool

نوقشت علنا يوم 2023 /07/08

مخلفي طارق	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر' أ'	رئيسا
شاوش خولة	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر 'ب '	مناقشا
زاوي منال	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم العالي	مؤطر

2023/2022

الملخص

يزداد الطلب على طاقة الوقود الاحفوري يوما بعد يوم لتلبية متطلبات الإنسان وأنشطته اليومية، إلا أن هذا الأخير له تأثير سلبي على البيئة وصحة الإنسان وذلك بسبب انبعاث الغازات السامة الناتجة عن احتراقه والتي تؤثر في الاحتباس الحراري وهو ما جعل العالم يفكر في مصدر اقتصادي جديد أقل ضررا وأكثر صداقة للبيئة. تهدف هذه الدراسة إلى تثمين بعض المخلفات والمواد الأولية ذات القيمة المنخفضة أو الضارة للبيئة وتحويلها إلى وقود أخضر (حيوي) عالي الجودة. أظهرت نتائج الدراسة أنه يمكن تثمين زيت الطهي المستعمل لإنتاج الديزل الحيوي مع الكحول الحيوي (كمادة منخفضة التكلفة لإنتاج الايثانول الحيوي) بالإضافة إلى محفز هيدروكسيد البوتاسيوم بنسبة 1 % عن طريق تفاعل التفاعل الاستيري بطريقة التقليدية في ظروف مثلى لإنتاج مردود جيد متمثلة في: درجة حرارة معينة لمدة الزمن، تم تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للوقود الحيوي المنتج ومقارنتها لمعايير الأمريكية (ASTM).

الكلمات المفتاحية: مخلفات زيت، الوقود الحيوي، الايثانول الحيوي، تفاعل الاستيري.

Abstract

The demand for fossil fuel energy is increasing day by day to meet human requirements and daily activities, but the latter has a negative impact on the environment and human health due to the emissions of toxic gases resulting from its combustion, which affect global warming, which made the world think of a new economic source that is less harmless and more environmentally friendly. This study aims to value some waste and raw materials of low value or harmful to the environment and convert them into green (bio) fuels of high quality. The results of the study showed that the cooking oil used for the production of biodiesel can be valued with bio-alcohol (as a low-cost material for the production of bio-ethanol) in addition to a potassium hydroxide catalyst of 1% by cross-esterification reaction in the traditional way in optimal conditions to produce a good yield represented in: a certain temperature for a set period of time, the physical and chemical properties of the produced biofuels were determined and compared to American Standards (ASTM).

Keywords: Waste cooking oil, transesterification, biodiesel, bioethanol.

بسم الله الرحمن الرحيم
١٤٣٨

شكر وعرفان

من أي الأبواب سندخل وما الكلمات التي تقال لمقامك وبأي أبيات وقصائد اعبر، شمعة تنير دروب الحائرين وأيادي تقود إلى بر الأمان متجاوزة بهم أمواج الفشل والعجز والكسل، فكلمة شكر لا تكفي لكن المعنى أكبر كما يقول جبران خليل جبران " الحقل الذي تزرعه بالمحبة تحصده بالشكر" شكرا لكل شخص رافقني في رحلتي لأساتذتي، يا من علمتني حرف أو غرس في حب التميز ومعنى النجاح ها أنا أقف على حافة النهاية وسمائي تلوح بالنجوم البراقة لا يخفت بريقها للحظة مصدرها قلوب ولهانة وأيادي حارة

شكر خاص لأستاذتي كنت كالسحابة المعطاة وبلمسات مليئة بالحب بخطواتك أسقيت العلم والمعارف وتجارب، وقفتي كالأسد في عرينه عزيزا كريما لا يخدع بالمظاهر والقشور بل يبحث دوما على الجوهر، تعلمت منك الكثير والكثير فبارك الله وأسعدك أينما حطت بك الرحال **،زاوي منال ،**

إخوتي أصدقائي جميعا تستحقون الشكر والثناء فلولاكم لا أصل إلى هنا، ولولا وجودكم وجهودكم لما كان لنجاح أي وصول ولما تحققت الأهداف.

إهداء

أمي المحبة والجميلة مصدر الحياة ومنبع الحنان , فأنت الروح التي أحيا بها والجسد الذي يحميني لم تترك جهد إلا وبذلته ولم تترك بابا إلا وطرقته , الأمومة ليست مجرد قلب بل الأمومة هي نموذج من أمي مزيج من التضحية والعطاء الحب والدعم , مزيج من السعادة وتخفيف الآلام من العطف والرحمة من الحكمة والقوة أريد أن اهدي إليك باقة الحب والتقدير , وقبل كل هذا شكرا لي جدي وجدتي اللذان أنجباك و أبي الذي اختارك لان تكوني أمي , فانتي الملجأ حين تضيق الدنيا و أنت الملاذ عندما تتعسر الأمور و أنت المأوى حين تنهش الحياة و أنت التي تشفي الصدر حين تضطرم نيران الألم بداخلي , وكل صلابة التي تبدو علي هي منك , أنا أترعرع في حدائق عيناك ,استطعت الاعتناء بعشرة أبناء و كنت لهم وطن أم ابنة جدة وزوجة ,وحدك قمتي بجميع الأدوار و بشكل مثالي , لو اعتصرت كل ورود العالم في زجاجة واحدة لن تضاهي رائحة حضنك حتى ولو رزقت بحياة أخرى سوف اختارك فالعمر لا يحلوا إلا بك , بعض الأمهات تستحق الاحتفال أما أنت تستحقين موكب كاملا .

أبي رجل انطبقت عليه أوصاف الملائكة أم ملاك انطبقت عليه أوصاف الرجال , أنت امني ومأمني وأماني وسندي ومسندي وصديق وصادقي وصدوقي وصندوقي وصابري وصوابي وصفائي وصلاحي وصمت وصمودي وضياعي و ضمادي أنت زمزم روحي وزاد حياتي ورزق سمائي ورزق نجاحي وفك زحمت أفكاري , أنت من علمتني معنى الحياة ...أنت من أمسكت بيدي على دروبها أجدك معي في ضيقي...أجدك حولي في فرحي ...توافقين في رأي حتى وان كنت على خطأ...أنت معلمي وحبيبي فتنصحني إذا أخطأت و تأخذ بيدي إذا تعثرت فتسقيني إذا ظمئت وتمسح على راسي إذا أحسنت , ولا قلب مثل قلب أبي اللهم إني استودعتك عمره وقلبه وعافيته فأحفظه لي فانه لي الدنيا وما ملكت .

أحبكم مقدم إسراء

الفهرس I

قائمة الأشكال IV

قائمة الجداول V

قائمة الرموز VI

المقدمة 01

الجانب النظري

الفصل الأول الزيوت

مدخل

I .1. الزيوت 06

I .2. تركيب الزيوت 06

I .3. أنواع الزيوت 06

I .1.3. غذائية 06

I .2.3. غذائية صناعية 06

I .3.3. صناعية 06

I .4. تصنيف الزيوت 06

I .1.4. قديما 06

I .2.4. حديثا 07

I .5. الخصائص الفيزيائية للزيت 08

I .6. الخصائص الكيميائية للزيت 08

الفصل الثاني الوقود الحيوي

مدخل

II .1. الوقود الحيوي 12

II .1.1. ايثانول الحيوي 12
II .2.1. زيت الوقود الحيوي 12
II .2. طرق إنتاج الوقود الحيوي 13
II .3. أجيال الوقود الحيوي 13
II .4. مراحل إنتاج الوقود الحيوي بالتفاعل الاستيري 14
II .5. العوامل المؤثرة على التفاعل الاستيري 15
II .6. الخصائص الوقود الحيوي 15
II .7. مميزات إنتاج الوقود الحيوي من الزيوت والدهون 17
II .8. استخدام الوقود الحيوي 17
II .9. آفاق المستقبلية 17

الجانب التطبيقي

الفصل الثالث الطرق والوسائل

مدخل
III .1. الطريقة المستعملة 19
III .2. الأجهزة والأدوات المستعملة والمواد اللازمة 19
III .3. خطوات العمل 19
III .1.3. جمع العينة 21
III .2.3. إعداد العينة 21
III .3.3. تفاعل الاستيري 21
III .4.3. برتوكول تصنيع وقود الديزل الحيوي 22
III .4. دراسة الخواص الكيميائية والفيزيائية لزيت والوقود الحيوي 24

III .1.4.الخواص الفيزيائية 24
III .1.1.4. الكثافة 24
III .2.1.4. قرينة الانكسار 25
III .2.4. الخواص الكيميائية 26
III .1.2.4. رقم الحامض 26
III .2.2.4. نسبة الأحماض الدهنية الحرة 26
III .3.2.4. رقم التصبن 26
III .4.2.4. رقم البيروكسيد 27

الفصل الرابع مناقشة النتائج

مدخل 30
IV .1. زيت القلي 30
IV .1.1. نتائج الخواص الفيزيائية والكيميائية للزيت القلي 30
IV .2.1. مناقشة النتائج 34
IV .2. الوقود الحيوي 31
IV .1.2. نتائج خواص الفيزيائية والكيميائية للوقود الديزل الحيوي 31
IV .2.2. مناقشة النتائج 31
IV .3.2. مقارنة مع الدراسات السابقة 32
IV .3. خصائص الطيفية للزيت والوقود الحيوي 32

الشكل (II.01) يمثل مخطط توضيحي لتحويل النفايات إلى وقود حيوي 11

الشكل (II.02) يمثل مخطط توضيحي لإنتاج وقود الحيوي 20

الشكل (III.03) بروتوكول تصنيع وقود الديزل 23

الشكل (III.04) يمثل معايرة الحامض وفق العيار ASTMD974 :2014 26

الشكل (III.05) يمثل معايرة التصبن وفق لعيار NBR14854-1 :2014 27

الشكل (III.06) يمثل معايرة البيروكسيد IP وفق ISO 3961 :2018 28

الشكل (IV.07) يمثل كروماتوغرام لزيت 34

الشكل (IV.08) يمثل كروماتوغرام للوقود الحيوي 35

الجدول (I.01) يمثل أنواع مجموعات الأحماض الدهنية	07
الجدول(II.01) يمثل أجهزة ومختلف الأدوات المستعملة والمواد اللازمة	19
الجدول(IV.02) يلخص الخواص الفيزيائية لزيت	22
الجدول (IV.03) يلخص الخواص الكيميائية لزيت	30
الجدول(IV.04) يلخص الخواص الفيزيائية للوقود الحيوي	30
الجدول (IV.05) يلخص الخواص الكيميائية للوقود الحيوي	31
جدول(IV.06) يوضح بعض خواص الوقود الحيوي الديزل البترولي	32
جدول (IV.07) يوضح التركيب الكيميائي لزيت	34
جدول (IV.08) يوضح التركيب الكيميائي للوقود الحيوي	35

قائمة الرموز

الرمز	التسمية
AN	رقم الحامض
CN	رقم الستين
EN	رقم الاستر
FFA%	نسبة الأحماض الدهنية الحرة
IP	رقم البيروكسيد
NI	رقم اليود
NS	رقم التصبن
η	اللزوجة الحركية
n_D^{20}	قرينة الانكسار
d_4^{20}	الكثافة

مقدمة عامة

مقدمة

كلما توسع نشاط الإنسان كلما زادا طلبه على مصادر الطاقة وخاصة على مشتقات البترول لسهولة نقلها وتخزينها ولتعدد استخدامها، فظهرت أزمات أسعار الوقود، وتنبه الإنسان لمحدودية المصادر غير متجددة، والمشاكل البيئية التي حلت بالأرض بارتفاع حرارة سطحها تعرف بظاهرة الاحتباس الحراري، ظهور ثقب الأوزون، الامطار الحمضية وتلوث البيئة، وتراجع الغابات. (الخياط 2006)

فبدا يفكر الإنسان بعقلانية وكيفية التعامل مع ما تبقى من مصادر الطاقة الأحفوري وترشيد استخدامها وتشجيع الرجوع الاستعمال الطاقات المتجددة واعتماد على تقنيات متطورة وسريعة لتحويل المصادر المتجددة كالكتلة الحيوية إلى وقود حيوي، كهرباء، غاز ووقود حيوي. (الخياط 2006)

فالوقود الحيوي هو وقود سائل يمكن أن يحل محل الديزل التقليدي لمحركات الديزل الحيوي الذي كسب اهتماما كثير من الدول، واعتبر طاقة بديلة ومتجددة صديقة للبيئة بالدرجة الأولى، ويقلل من الانبعاث السامة وتكاليف صيانة المحرك يمكن إنتاجه من مواد أولية مختلفة (الزيوت الصالحة والغير صالحة للأكل بما في ذلك الدهون الحيوانية (Gude V.G. 2013)

و مزال مستقبل الوقود الحيوي والدور الذي سيلعبه في الزراعة وفي الأمن الغذائي غير مؤكد , إذ توجد دواعي القلق و تحديات الكثيرة يجب التغلب عليها, إذ كان للوقود الحيوي أن يساهم مساهمة ايجابية في تحسين البيئة , و كذلك في تحقيق التنمية الزراعية والريفية .و لكن , مثلما تسفر القرارات المتسرعة التي تقضي بتشجيع الوقود الحيوي عن عواقب سلبية غير مقصودة على الأمن الغذائي و على البيئة , فان اتخاذ القرار متسرع أيضا تقضي بتقيد الوقود الحيوي قد يحد من فرص تحقيق النمو الزراعي المستدام ,الذي يمكن أن يعود بالفائدة على الفقراء . (الاتصال 2008)

إن تراكم كمية كبيرة من المخلفات والتمور والمواد الغير قابلة للاستهلاك تؤثر سلبا على البيئة وصحة الإنسان، وهذا يجعلنا نفكر في طريقة لاستغلال والاستفادة منها حفاظا على البيئة وخلق فرص عمل.

كما تعرف اختبارات الجودة بأنها اختبارات قياسية عالمية متفق عليها، وهي تعتمد كثيرا على الدقة والملاحظة القائمة بعملية التحليل، حيث تؤدي هذه الاختبارات إلى استخدام المادة المختبرة أم لا حسب المواصفات العالمية لدراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية. (الجساس 2011)

تهدف هذه الدراسة '' **بتخليق الوقود الحيوي من نفايات زيت الطهي والكحول الحيوي (بيوايثانول) ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية**'' من خلال عمليات التحويل المختلفة لإنتاج استر الاثيل، والذي يتم إنتاجه عن طريق الدهون الثلاثية أو الأحماض الدهنية مع كحول بوجود محفز وتكون عملية الإنتاج بعدة مراحل إلى ان ينتج عنه المنتج لا مائي. ودراسة العمليات التي لها أكبر تأثير لزيت والوقود الحيوي ومقارنتها مع المعايير العالمية المختلفة (الكثافة، قرينة الانكسار، رقم الحامض، رقم التصبن، رقم الاستر ورقم البيروكسيد)، وقد ارتأينا في بحثنا بتخليق ودراسة الخصائص الفيزيائية وكيميائية لزيت والوقود الحيوي.

حيث تم تقسيم البحث إلى أربعة

- **الفصل الأول** عموميات حول تصنيف الزيوت وتقسيم القديم والحديث.
- **الفصل الثاني** الوقود الحيوي.
- **الفصل الثالث** قمنا فيه بالجانب العلمي طرق والوسائل لإنتاج وقود الحيوي.
- **الفصل الرابع** مناقشة النتائج الاختبارات الفيزيائية والكيميائية ومقارنتها بالدراسات السابقة ومع المواصفات العالمية.

الجانب النظري

الفصل الأول

1

الزيوت

مدخل

تعد الزيوت والمواد الدسمة في المركبات الطبيعية التي تدل في جميع الكائنات الحية والنبات والحيوان كما تلعب دورا هاما في حياة الإنسان تعتبر مادة غنية بالطاقة، فمنذ آلاف السنين يستخدمها لتلبية حاجياته مثل إعداد الطعام (ياسين 2010)

تستخدم بشكل متكرر في أمريكا الشمالية لإعداد الطعام وكمكونات تشمل :فول الصويا والكانوط والنخيل وبور القطن والزيتون وجوز الهند والفول السوداني وشحم البقر وعباد الشمس والذرة ونواة النخيل والقرطم (oil 2006)

I .1. الزيوت

هي عبارة عن كتل بناء تسمى بالدهون الثلاثية (الإسترات الثلاثية)، الغير قابلة لذوبان في الماء ولكنها قابلة لذوبان في معظم المذيبات العضوية وذات كثافة اقل من الماء وفي درجة حرارة الغرفة العادية إما صلبة ويشار إليها دهون أو سائلة وتسمى بالزيوت (الشيخ 1992)

I .2. التركيب الكيميائي لزيوت الطبيعية

الإسترات الثلاثية للأحماض الدهنية والجليسيرول وتسمى في العادة بالجليسريدات الثلاثية، تشمل مجموعة متنوعة من المواد الكيميائية بالإضافة إلى الدهون الأحادية والثنائية، الفوسفاتيدات والمخيات، السترول والتربينات، الكحول الدهنية والأحماض الدهنية والفيتامينات التي تذوب في الدهون(oil 2006)

I .3. أنواع الزيوت

من حيث الاستخدام فيمكن تقسيم الزيوت النباتية إلى ثلاثة أنواع حسب درجة النقاء والطعم والقيمة الغذائية:

I .1.3. زيوت غذائية : أي زيوت الطعام وتشمل زيت بذره القطن زيت الصويا وزيت جنين الذرة وزيت فول السوداني وزيت السمسم وزيت عباد الشمس (الدين 2016) (F.J.Hidag.R.Zamora 2016)

I .2.3. زيوت غذائية صناعية: أي زيوت يمكن استخدامها في بعض الصناعات كما يمكن استخدامها كزيوت الطعام وكذلك حسب درجه تكريرها وتشمل زيت بذره الكتان زيت حار ويدخل في صناعه الزيوت الدهانات زيت ذره بذور اللفت كوقود حيوي والطعام لأنواع خالي تماما من الحامض الدهني الايروسيك (F.J.Hidag.R.Zamora 2016) (ياسين 2010)

I .3.3. زيوت صناعية: تستخدم لأغراض صناعية فقط لأن طعمها غير مقبول أو لكونها غير صالحة للاستهلاك الآدمي وتشمل زيت جرمة الأرز وزيت الجريع المكون (هو عبارة جنين الأرز مختلط بالقشرة الداخلية للأرز) وينتج كمنتج ثانوي لصناعة تبغي الأرز ومن أهم الصناعات التي تعتمد على الزيوت الصناعية كمنتج خام وهي صناعة الحلويات وصناعة الصابون (ياسين 2010) (F.J.Hidag.R.Zamora 2016)

I .4.تصنيف الزيوت النباتية

I .1.4. قديما كانت الزيوت والدهون تقسم على حسب رقمها اليودي، أن عدد الروابط المضاعفة في جزيء الحمض الدسم وله تأثير كبير على الخواص الزيت حيث قسمت إلى :

I .1.1.4. الجافة : تتكون من جليسيريدات وتتميز بقابليتها للجفاف عند تعرضها لضوء أو تعرضها للهواء يمتص الأوكسجين ويتزنخ ويصبح سميكا وهذا النوع يستخدم للطلاء وأحبار الطباعة ومشمع الأرضي مثل زيت الكتان والقنب (oil 2006)

I .2.1.4. نصف الجافة : تختلف الزيوت نصف الجافة بكونها فقيرة من حمض القنب وعن الزيوت الغير جافة بغناها النسبي لحمض الكتان مثل عباد الشمس وزيت القطن (اللحام 1980-1981)

I .3.1.4. الغير الجافة : تنشأ من كمية كبيرة من ثلاثي الجلسريد وعند تعرضها للضوء تتفكك إلى الجليسرين والحموض مشبعة (السيتونات : مثل هبتسلون ذو رائحة زنخة) وغير مشبعة (الدهيدات مثل زيت الزيتون وزيت اللوز) (اللحام 1980-1981). وقد أخفق هذا التقسيم في حصر بعض الزيوت المتميزة الهامة في إطار هذه الأقسام العريضة الثلاثة ولهذا تم استخدام تقسيم أخر يعتمد على فائدتها الصناعية (الشيخ 1992)

I .2.4. الحديث : تقسيم الدهون والزيوت من ناحية فائدتها الصناعية إلى 10 مجموعات هي: (الزهراء 2018)

الحمض الدهني	الرمز	الصيغة
كابريك	C10 : 0	$CH_3-(CH_2)_8-COOH$
لوريك	C12 : 0	$CH_3-(CH_2)_{10}-COOH$
ميرستيك	C14 : 0	$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$
بالميتيك	C16 :0	$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$
ستياريك	C18 :0	$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$
اراشيديك	C20 : 0	$CH_3-(CH_2)_{18}-COOH$
بيهينيك	C22 :0	$CH_3-(CH_2)_{20}-COOH$
لوروليك	C12 : 1	$C_{11}H_{25}-COOH$
ميرستوليك	C14 :1	$C_{13}H_{25}-COOH$
بالميتوليك	C16 : 1	$C_{15}H_{29}-COOH$
أوليك	C18 : 1	$C_{17}H_{33}-COOH$
لينوليك	C18 : 2	$C_{17}H_{31}-COOH$
اراشيدونيك	C20 : 3	$C_{19}H_{31}-COOH$

I .5. الخصائص الفيزيائية للزيوت

- **الوزن النوعي (الكثافة النوعية):** يقدر الوزن النوعي للزيوت عند20°م، وتكون اقل من الواحد ولذلك هي تطفو على سطح الماء وقد يتأثر بعاملين

درجة عدم التشبع: تزداد الكثافة بزيادة عدم التشبع (وجود مجموعات الهيدروكسيل في الحامض الدهنية).

الوزن الجزيئي :تقل الكثافة بزيادة الوزن الجزيئي.

يحسب الوزن النوعي بالعلاقة التالية:

$$\text{وزن النوعي للزيت} = \frac{\text{وزن حجم معين من الزيت عند درجة حرارة°م20}}{\text{وزن نفس الحجم من الماء المقطر عند 20م}}$$

تتراوح كثافة الزيت النباتي ما بين 0.915% - 0.965%

- **المؤشر الانكسار: '' يقيس المؤشر الانكسار الضوء عند انتقاله من الهواء للمرور داخل الزيت ''**يعتبر من أهم الاختبارات الهامة والسريعة
  - يزداد معامل الانكسار بزيادة طول السلاسل الكربون.
  - يزداد معامل الانكسار بزيادة رقم اليودي أي زيادة عدد روابط المزدوجة. (الشيخ 1992)
- **الذوبانية:** المواد الدسمة لا تذوب في الماء في بعض المذيبات العضوية مثل الايثر العادي، الايثر البترولي، البنزين، الأسيتون وهي شحيحة الذوبان في الكحول اثيلي البارد لكن نذوب فيه على الساخن.
- **اللزوجة: '' تقيس الاحتكاك الداخلي بين الجزيئات inter fraction''** (الشيخ 1992) هي مقاومة الداخلية بين الجزيئات السائلة المتحركة ومقدار مقاومته لضغط يجبره التحرك والسيلان.
- **درجة الانصهار:** هي درجة الحرارة التي يتحول عندها الدهن من حالة صلبة إلى سائلة، عندما تكون الزيوت نقية فان مدى درجة الانصهار لا تزيد عن 0.5°م إلى 1°م
  - تزداد درجة الانصهار الأحماض الدهنية عند زيادة طول السلسلة. (الشيخ 1992)
  - تقل درجة الانصهار عند زيادة درجة عدم التشبع. (الشيخ 1992)

I .6. الخصائص الكيميائية للزيوت

من الخواص الكيميائية يمكن التنبؤ بنوع المادة الدسمة وتفاعلات التي تخضع لها:

I .1.6. التفاعلات المتعلقة بالمجموعة كربوكسيلية

- **التحلل المائي:** تحت ظروف مناسبة تتحلل الجليسريدات الثلاثية للزيوت والدهون وتنتج أحماض دهنية والجليسيرول. (الشيخ 1992)

$$C_3H_5(COOR)_3 + 3\,H_2O \xrightarrow[\text{تحلل مائي}]{} C_3H_5\,(OH)_3 + (HCOOR)_3$$

وجود مواد مساعدة للتحلل كالإنزيمات الدهنية تسمح بإجراء تحلل سريع، تزداد سرعة التحلل المائي بالحرارة العالية والضغط.

- **الاسترة:** الاسترة الأحماض الدهنية هي عكس التحلل، وقد تجري بكفاءة تامة بإزالة المستمرة للماء من منطقة التفاعل (الشيخ 1992)

$$\mathbf{C_3H_5\,(OH)_{3+}\,(HCOOR)_3} \xrightarrow{Esterification} \mathbf{C_3H_5 + 3H_2O}$$

التفكك الكحولي (الاسترة المتعدية) تكون مباشرة بين الكحولات المنخفضة (*MeOH*، *EtOH*) ليحل محل الجليسيرول في وجود قلوي.

$$C_3H_5(COOR)_3 + 3\,CH_3OH \xrightarrow[\text{Interestrificatin}]{} 3CH_3\,COOR + C_3H_5OH$$

- **تصبن:** عندما يغلي الدهن مع المحفز القلوي KOH فانه ينشطر إلى الجليسيرول وملح القلوي للحمض الدهني، وتعرف هذه العملية بالتصبن والملح الناتج يسمى صابون.

$$C_3H_5(COOR)_3 + 3KOH \xrightarrow[\text{تصبن}]{} C_3\,H_5\,(OH)_3 + 3RCOOK$$

I .2.6. التفاعلات المتعلقة بالسلسلة الحمض الدسم

اغلب التفاعلات التي تحدث في سلاسل الأحماض الدهنية تنطوي على الإضافة عند روابط المزدوجة للأحماض الدهنية .

- **الهدرجة :**في وجود عامل مساعد مثل النيكل أو البلاتين أو البلاديوم يضاف غاز الهيدروجين بسهولة إلى روابط المزدوجة للأحماض الدهنية الغير مشبعة وتتحول إلى أحماض مشبعة أو تقلل درجة عدم التشبع.
- **الهلجنة:** تحت ظروف خاصة، يضاف ذرتين من الهالوجين **I_2. Br_2. Cl_2** إلى روابط المضاعفة في الأحماض الغير مشبعة بسبب ميل الهالوجين إلى الإضافة الغير كاملة أو لتحل محل الهيدروجين.

الفصل الثاني

2

الوقود الحيوي

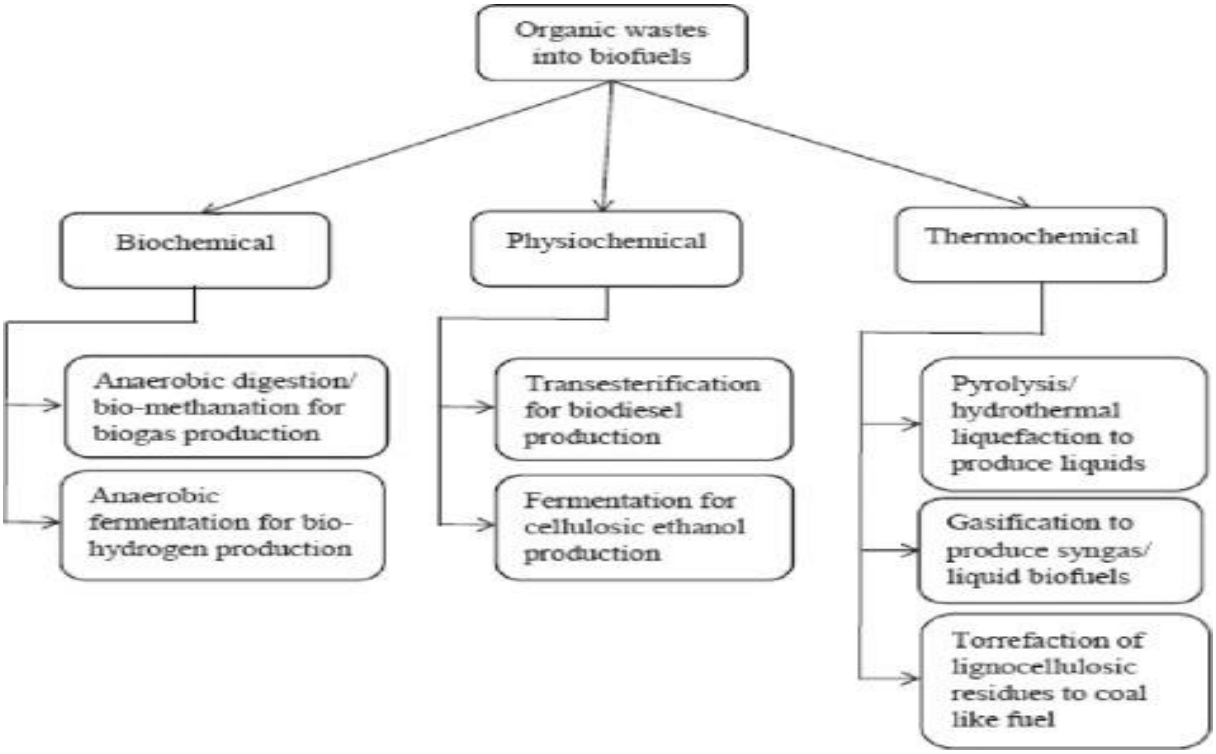
مدخل

جذبت الادارة الفاعلة للنفايات واعتبارها واحد من التقنيات الحيوية المتقدمة لبيئة مستدامة ونظيفة، يمكن تحقيق استدامة من خلال تحويل النفايات العضوية إلى الطاقة حيوية ومواد حيوية، بدورها تؤدي إلى بيئة صحية.

كما يظهر إنتاج الوقود الحيوي من موارد متجددة والعمليات الغير عدوانية بيئيا مثل الزيوت النباتية أو الدهون الحيوانية، والتي تشبه خواصها الكيميائية والفيزيائية إلى حد كبير خصائص وقود الديزل ويتم إنتاجه في هذه الدراسة من زيت النفايات (wco)بشكل أساسي عن طريق التحويل التحفيزي إلى وقود حيوي وتستخدم هذه العملية على نطاق واسع لتقليل اللزوجة العالية للدهون الثلاثية. (الاتصال 2008)

كان الزيت النباتي واحد من الأوائل الوقود الذي استعمل في محركات الاحتراق الداخلي. واليوم، فان أكثر الزيت النباتي المستهلك على شكل ديزل حيوي سواء كان نقيا خالصا، أو مستعملا، والذي يعمل بالضبط مثل وقود الديزل المصنوع من النفط والذي يدعى بالديزل النفطي، فأصبح من اهتمام الشركات الكبيرة لصفاته وخصائصه الهامة والمميزة، يمكن أن يستعمل بمفرده أو مخلوط مع الديزل النفطي.

إن الايثانول الذي يمكن أن يصنع بسهولة من الذرة والحبوب أو قصب السكر أو مواد نباتية أخرى، يمكن أن يخلط بالجازولين لتشغيل محركات احتراق الداخلي.



الشكل (II.01) يمثل مخطط توضيحي لتحويل النفايات العضوية إلى وقود حيوي.(Hamdan 2022)

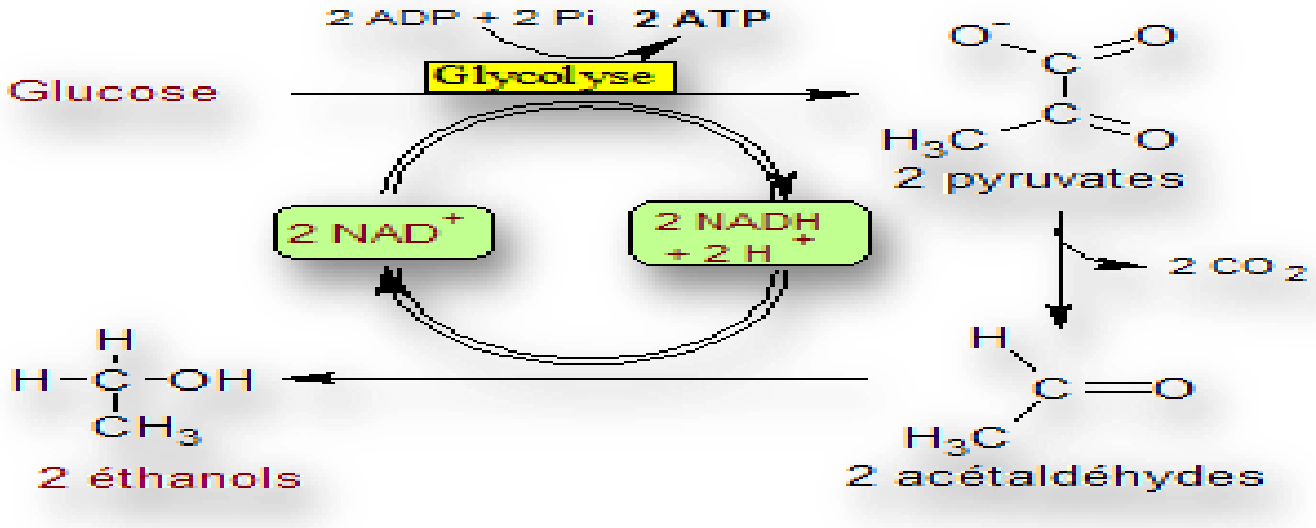
II .1. الوقود الحيوي (الديزل الحيوي)

هو وقود نظيف يعتمد إنتاجه في الأساس على تحويل الكتلة الحيوية سواء كانت متمثلة في صورة حبوب ومحاصيل زراعية مثل الذرة وقصب السكر أو في صورة زيوت مثل زيت فول الصويا وزيت النخيل وشحوم الحيوانية إلى ايثانول أو الديزل الحيوي (الاتصال 2008)

II .1.1. الايثانول الحيوي

هو وقود حيوي يتم إنتاجه من الكتلة الحيوية عن طريق التخمير المواد السكرية مثل سكر والنشاء أو النفايات الزراعية والعضوية، تعتبر من أهم الطرق لتقليل من استهلاك الخام والتلوث البيئي2018)، يمكن استخدامه كبديل للبنزين في المحركات. (خليل 2009)

يتحول الجلوكوز بشكل طبيعي مباشر إلى الايثانول من خلال مجموعة متنوعة من الكائنات الحية الدقيقة فهي سلسلة من التفاعلات الكيميائية كما هو موضح في الشكل 02



الشكل (II.02) معادلة توضيحية لتخمر المواد السكرية

II .2.1. زيت الوقود الحيوي (زيت الديزل الحيوي)

يتم إنتاج زيت الوقود الحيوي بمزج الزيت النباتي أو الدهن النباتي بكحول وبعامل مساعدة من خلال عملية كيميائية تعرف باسم الاسترة المعتدلة (تفاعل الاستيري) (الاتصال 2008). كما في هذه الدراسة زيت نفايات الطهي من اجل إنتاج زيت الديزل الحيوي، يمكن أن يقوم إنتاجه على طائفة واسعة من الزيوت، فالوقود الذي ينتج عن ذلك يتميز بعدة خصائص فيزيائية متنوعة. مثل اللزوجة وقابلية للاحتراق، تفوق خصائص الايثانول. (سليان 2018)

من الممكن مزج زيت الديزل الحيوي بوقود الديزل التقليدي، أو حرقه بشكله النقي في محركات الإشعال بالضغط. ومحتواه من الطاقة يمثل نسبة تتراوح من 88 إلى 95 في المائة من محتوى زيت الديزل من الطاقة، ولكنه يؤدي إلى تحسين تشحيمه زيت الديزل ويرفع قيمة الستين، وهو ما يجعل اقتصاد الوقود الخاص النوعين مماثلا بوجه عام. ويساعد ارتفاع محتوى الزيت الديزل الحيوي من

الأوكسجين في إتمام حرق الوقود، مما يقلل من انبعاث ملوثات جسيمات الهواء، وأحادي أكسيد الكربون، لا يحتوي زيت الديزل أيضا سوى على كمية لا تذكر من الكبريت، مما يقلل من انبعاث أحادي الكبريت من المركبات. (الاتصال 2008) (خليل 2009)

II .2. طرق إنتاج الوقود الحيوي

- ✓ التمديد
- ✓ الاستحلاب
- ✓ الانحلال الحراري
- ✓ الاسترة

II .3. أجيال الوقود الحيوي

01 الجيل الأول

يعتمد إنتاج الوقود الحيوي على الزيوت النباتية ; أو من تخمر قصب السكر.

02 الجيل الثاني

يعتمد إنتاج الوقود الحيوي على المخلفات والبقايا النباتية ; أو من السيولوز والميثانول والايثانول الحيوي.

03 الجيل الثالث

يعتمد إنتاج الوقود الحيوي على الخلايا النباتية (الطحالب) فهي مصدر لتوليد الطاقة وغير صالحة للاستعمال البشري تعيش في المياه المالحة والساحلية تتميز بسرعة نموها ونسبتها العالية لزيت حوالي 51%.

04 الجيل الرابع

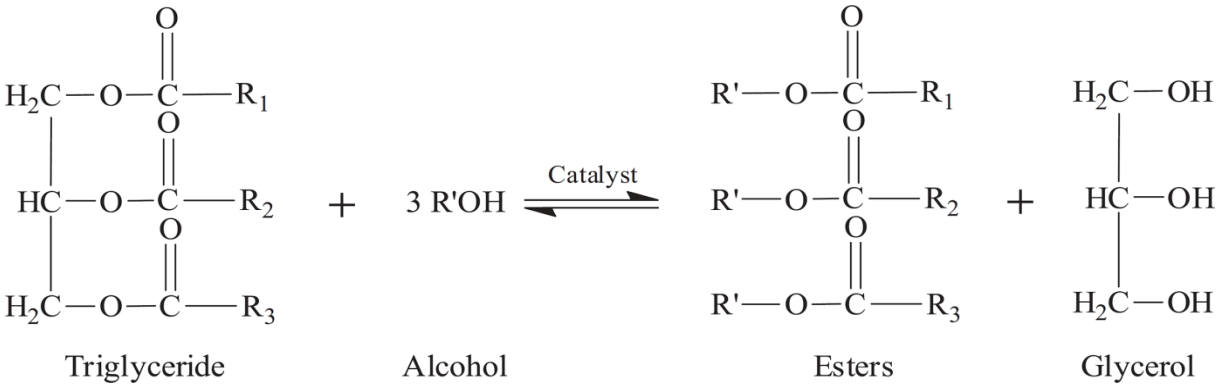
يعتمد إنتاج الوقود الحيوي على تحويل الزيوت والديزل الحيوي إلى بنزين.
(سليان 2018)

II .4. مراحل إنتاج الوقود بتفاعل الانتقال الاستيري

- **تفاعل الاستيري**

هو عملية قطع وعبور وصنع روابط استر هو إحدى التفاعلات القابلة للعكس وتستمر بشكل أساسي عن طريق خلط المواد المتفاعلة. ومع ذلك، فان وجود محفز (حمضي أو قاعدة قوية) يسرع التحول ويستخدم زيت مع القليل من الكحول لتحويل التوازن نحو تكوين استرات الكيل الأحماض وثنائي الجلسريد، تليها أحادي الجلسريد بترتيب تسلسلي، وتستقر طبقة الجليسرين في قاع وعاء التفاعل هي وسيطة في هذه العملية، تم وصف تفاعل الاستيري بثلاثة مراحل:

أولا يتفاعل ثلاثي الجلسريد مع الكحول لإنتاج ثنائي الجلسريد واستر الأحماض الدهنية، ثم يتفاعل ثنائي الجلسريد المتكون في التفاعل الأول بشكل أكبر مع الكحول لتشكيل جزء أخر من استر الأحماض الدهنية وأحادي الجلسريد، ثم يتفاعل هذا الأخير مع الكحول للحصول على جليسرين واستر الأحماض الدهنية (وقود الديزل الحيوي).



- **الفصل**

ينتج عن عملية الاسترة الناجحة طورين سائلان هما الاسترة (الديزل الحيوي) والجليسيرول الخام، الذي يكون أثقل فيتجمع في الأسفل عملية انفصال الأطوار يكمن أن تبدأ ملاحظتها في غصون 10 دقائق.

- **الغسل**

يغسل الديزل الحيوي بالماء الفاتر من الكحول والجليسيرول المتبقي في الأخير نحصل على سائل لزج يوافق وقود الديزل الحيوي.

- **التجفيف** بعد الغسل يتم تجفيفه من الماء المتبقي عن طريق قمع الفصل ثم يضاف إليه 1% من Na_2SO_4.

II .5. العوامل المؤثرة على تفاعل الاستيري

- حجم الايثانول على الزيت
- نوع وكمية المحفز
- مدة ودرجة التفاعل
- وجود الماء في الزيت
- زمن التفاعل
- درجة الحرارة
- سرعة الخلط لتحسين سطح الاتصال

II .6. خصائص الوقود الحيوي

- **الكثافة:** إن المواصفات المعيارية الأوروبية تنص على كثافة الوقود الحيوي ما بين **0.900-0.860** g/cm^2 هذه الصفة هامة إلى حد بعيد أنظمة احتراق خالية من هواء الطلق. (chemat 2012)
- **اللزوجة:** تعتبر اللزوجة الحركية من الخصائص المهمة للوقود، فهي تؤثر بشكل مباشر على احتراق وعلى أداء المحرك وانبعاث الملوثة، فاللزوجة العالية تؤدي ضعف الترذيذ الوقود إلى احتراق الغير الكامل في المحرك بحيث يكون أداءه متدهور، حسب المواصفات المعيارية الأوروبية لوقود الديزل الحيوي[**05 – 3.5** mm^2/s**]**

- **رقم الحامض:** قيمة الحامض تحدد حموضة الزيت فهي تعرف بعدد مليجرامات KOH اللازمة لمعادلة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة في واحد جرام زيت، فهي تبين لنا أكسدة الزيت والذي يؤدي إلى تكوين مواد حمضية 0.5 mg_{KOH}/gمن العينة.
- **رقم التصبن :**هي قيمة لكمية هيدروكسيد البوتاسيوم اللازمة لتصبن واحد جرام من المادة الدهنية، من خلاله نعرف سلوك الزيت إذ كان قابل لتصبن بسهولة أم يتشكل المزيد من الإسترات.
- **رقم اليود:** قيمة اليود مهمة نعرف من خلالها درجة عدم التشبع في الزيت أو الوقود، أي يشير إلى قدرته على التأكسد أو تكوين رواسب في المحركات أو البوليمرات أثناء فترة التخزين الطويلة طبقا للواصفات المعيارية الأوروبية.
- **رقم الستين:** عدد الستين يعبر على نوعية الاشتعال الوقود، هو خاصية مميزة للديزل ويستخدم لبيان نوعية والأداء في محرك الضغط والاحتراق.
- **نقطة الوميض:** هي أدنى درجة حرارة التي يتصاعد عندها أبخرة كافية من الزيت لتكوين خليط مع الهواء (مواد متطايرة) قابلة للاشتعال حيث يشتعل في حال اقتراب اللهب منها، كل ما كانت نقطة الوميض اقل تكون خطيرة وشديدة الاشتعال، حسب مواصفات أوروبية للديزل الحيوي يجب أن تكون أعلى من 120م° ومحتوى الايثانول يؤثر عليها.
- **نقطة الصب:** هي درجة الحرارة التي عندها يبدأ الزيت بتوقف عن التدفق تسمى نقطة الصب، وهي تعين درجة الحرارة التي دونها لاين استخدامه كمزحلق.
- **نقطة التغيم :عند** تبريد الزيت بمعدل معين فان درجة حرارة التي يصبح عندها مغيما أو مضبب تسمى نقطة التغيم للزيت، هذا التغيم الضبابي يرجع إلى فصل البلورات الشمع أو زيادة اللزوجة عند درجة حرارة منخفضة.
- **الرطوبة:** وجود الماء الغير مرغوب فيه في الزيت الوقود يمكن أن يسبب حدا للمحرك أو يتفاعل مع الشحوم الثلاثية منتجا صابون أو جليسرين أو يعيق اللهب، فبحسب المواصفات المعيارية الأوروبية نسبة الماء في الزيت ضعيفة جدا من 0.05 % -0.5 %.

II .7. مميزات إنتاج الوقود الحيوي من الزيوت والدهون

- صديق البيئة وقابل لتحلل.
- انخفاض للمواد العطرية والمركبات الكبريتية.
- حالة الفيزيائية السائلة مما يسهل تواجدها والتعامل معها.
- سهولة نقلة وتخزينه.
- ارتفاع احتواها الحراري حوالي 88% إلى 95 %من الطاقة.
- استخدامه بطرق متعدد وهو مصدر نظيف.

II .8. استخدام وقود الحيوي

على الرغم من إمكانية استخدام الديزل بشكل نقي أو ممزوج بنسبة مئوية معينة، يشير لها ب '' B2 , B5 , B6 , B20 ,B100 ''

- 100% ديزل الحيوي يشار إليه B100.
- 20% ديزل الحيوي 80% بترو ديزل. يشار إليه B20.
- 5%ديزل الحيوي 95% بترو ديزل، يشار إليه B5.
- 2% ديزل الحيوي 98% بترو ديزل، يشار إليه B2.

لذلك فان دمج الوقود الحيوي هو الطريقة لتحسين بعض الخصائص الأولية للديزل الحيوي التي تم تغيرها جزئيا أثناء عملية إزالة الكبريت وتستخدم هذه العملية في العديد ن الدول بشكل ممزوج أو نقي.

II .9. آفاق مستقبلية

- يشهد العالم إنتاج الوقود الحيوي للتقليل الاعتماد على الوقود الاحفوري بشكل متزايد وأصبح اهتمام الكثير من الدول وهذا لحد من التلوث ومعالجة البيئة.
- إن الخطط الطموحة والأبحاث العلمية تفرض علينا جميعا ضرورة تشجيع مثل هذه الأفكار الخلاقة كما تهدف إلى بيئة نظيفة وصحية.
- في بعض الدول وضعت خطط لاستغلال مصدر طاقوي جديد واعتماد استخدامه شبه مطلق في وسائل النقل بشكل نقي أو ممزوج ففي الاتحاد الأوربي يستخدم بنسبة 5.75 %في حلول 2010 وتتم الزيادة بشكل تدريجي في السنوات القادمة أما في الولايات المتحدة الأمريكية يتم خلطه بنسبة 5 إلى 8 % من الديزل الحيوي إلى الديزل الاحفوري.
- وبهذه العملية الثمينة تساعدنا في توفير مصادر نظيفة ومتجددة لطاقة وتقليل من الرسوم والضرائب المفروضة على وقود الاحفوري.
- وفي هذه الدراسة ندعو إلى إتمام دراسات أخرى خاصة في الجزائر تستهلك على نسبة عالية من الوقود الاحفوري بتوجه إلى القطاع الحيوي خصوصا إن منطقتنا تتميز بمقومات النجاح مثل هذه الصناعة.

الجانب التطبيقي

الفصل الثالث

3

طرق والوسائل

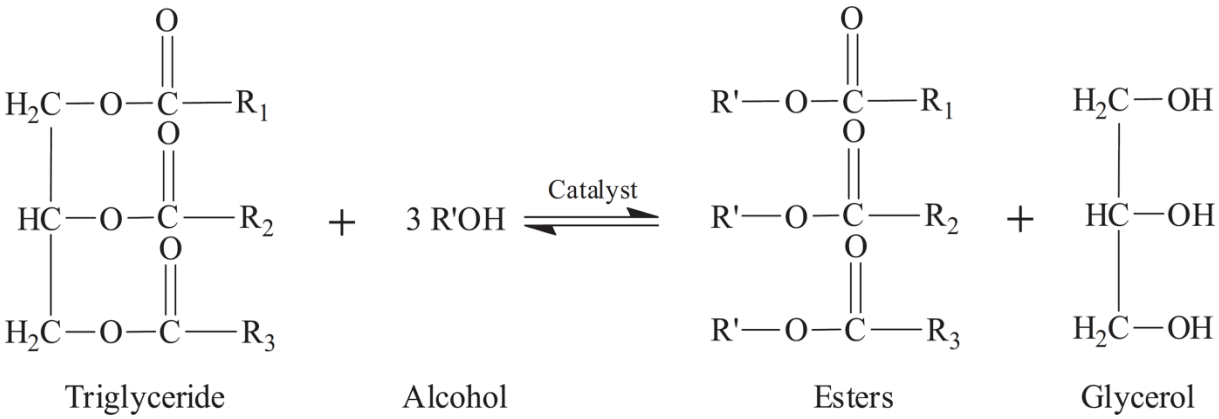
مدخل

لقد أصبح من المؤكد لدى العلماء أن مصادر الوقود التقليدية أو ما يعرف بالوقود الاحفوري ستنضب عاجلا أم آجلا، فانبرى العلماء والباحثون خاصة في العالم المتقدم صناعيا، بالبحث الدؤوب عن بدائل لهذه الطاقة الائلة للنضوب (الاتصال 2008). لقد أدلت الدراسات المتعلقة بالطاقة، والتوجه الباحثون لتطوير تقنيات جديدة للاستفادة من عدة مصادر للوصول إلى الوقود الحيوي.

تشير العديد من المنشورات إلى استخدام زيت نفايات الطهي نقي أو ممزوج مع الديزل الاحفوري ويتم تحويله بشكل أساسي إلى استرات الايثيل (وقود الديزل الحيوي) والجليسرين بالاسترة المتعدية للوصول إلى المنتج النهائي بواسطة الايثانول ومحفز قلوي.

III .1. الطريقة المستعملة

استخدامنا في هذه التجربة طريقة الانتقال الاستيري (Transesterification) بالمحفز القاعدي، كونها الطريقة الأمثل لإنتاج الديزل الحيوي كما توضح المعادلة التالية:

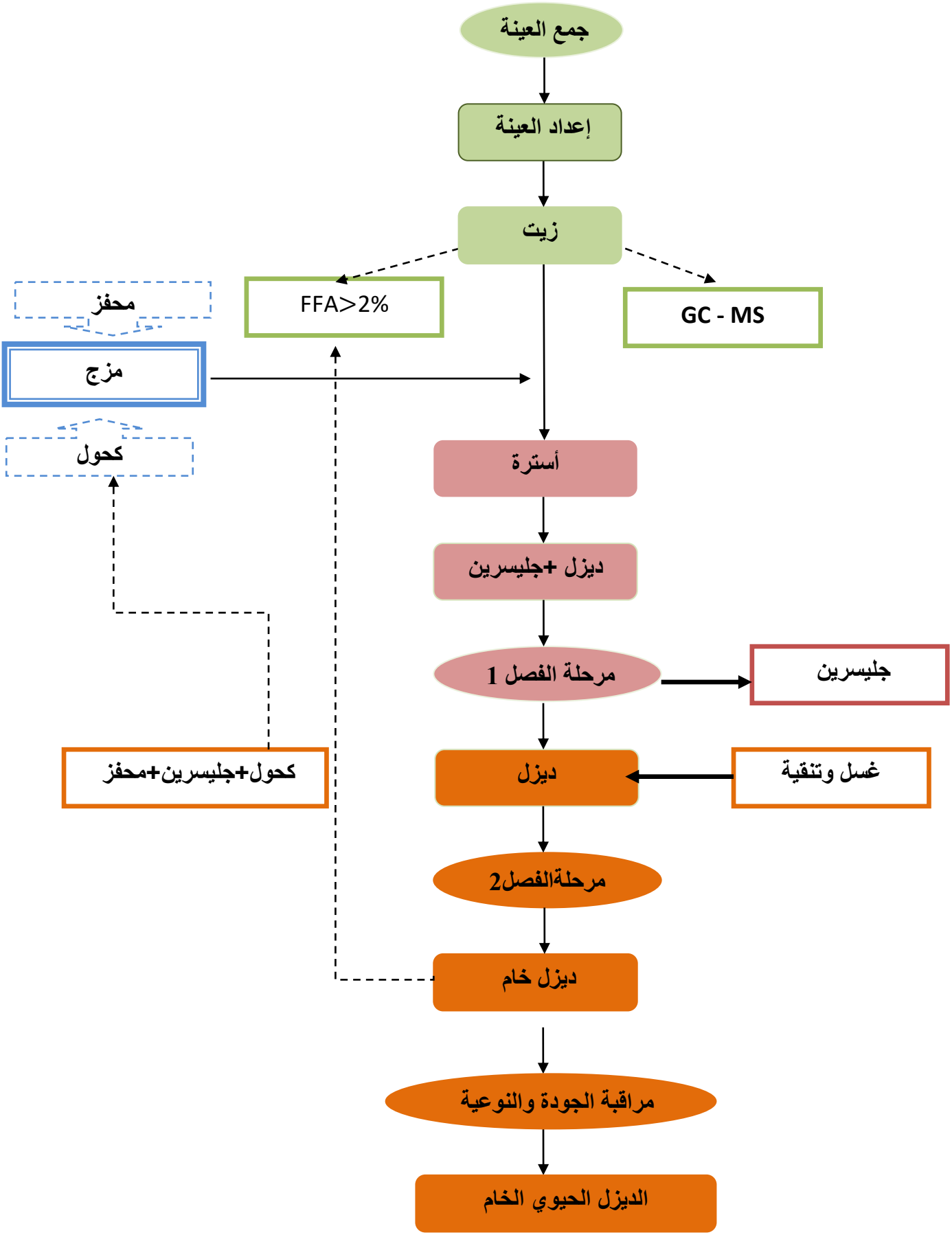


III .2. الأجهزة والأدوات المستعملة والمواد اللازمة :

جدول II يمثل أجهزة ومختلف الأدوات المستعملة والمواد اللازمة.

الأدوات	الأجهزة	المواد
- صفيحة زجاجية - دورق 250 مل - ارلين 250مل - بشر 250 مل - مخبار مدرج - قمع زجاجي - قمع فصل - ورق ترشيح - ضماد – ماصة	ميزان حساس -محرار - حجر الخفان - خلاط مغناطيسي - حامل - PH متر - مسخن كهربائي	- زيت نفايات الطهي - ايثانول الحيوي - هيدروكسيد البوتاسيوم KOH - ماء مقطر

III .3. خطوات العمل : نلخص تدفق العملية في مخطط توضيحي لإنتاج وقود الديزل الحيوي



الشكلII يوضح مخطط تدفق عملية إنتاج الوقود الحيوي.

III .1.3. جمع العينة

تم اختيار زيت نفايات الطهي الذي استعمل في الطبخ ولم يعد بإمكاننا استعماله ثانية لنفس الغرض، تم جمعه من محلات الحلويات ورقلة تنتج كميات ضخمة من نفايات الزيوت النباتية، بهذه الدراسة يكمن أن يجمع وينقى ويستعمل مرة ثانية كوقود حيوي.

III .2.3. إعداد العينة

1. نقوم بتصفية العينة من الشوائب وغسلها بالماء ثم ترشيحها بقطعة قماش.
2. تسخين الزيت عند درجة حرارة معينة لإزالة بقايا الماء المتبقية.
3. بعد أن يبرد يضاف $MgSO_4$ ثم ترشح بورقة الترشيح.

III .3.3. تفاعل الاستيري[TRANSESTERIFCATIO] :

على الرغم من أن عملية تفاعل الاستيري واضح تماما والأكثر استخداما لإنتاج وقود الديزل الحيوي , إلا إن حجم الزيت يكون مناسب مع حجم الكحول ونسبة المحفز للكحول , بإضافة إلى التعديلات على درجة الحرارة وتوزيع الحراري و على وقت التفاعل وسرعت الخلط , من اجل الوصول إلى إنتاج امثل للديزل الحيوي الناتج , تم التفاعل الاستيري لإنتاج الوقود الحيوي في ثلاثة مراحل الاسترة , الفصل , الغسل ,والتجفيف , مع مراعاة العوامل المؤثرة على الوقود الحيوي المذكورة في الفقرات 4 و5 في الفصل الثالث إنتاج الوقود الحيوي على التوالي , أما فيا يلي سنذكر الطرق والبرتوكولات الحسابية و المخبرية الكل حسب الحاجة , وهي كالتالي :

- **حساب حجم الايثانول مقابل الزيت:** تم اخذ النسبة 10: 1 **(بيوايثانول – زيت) من** هذه المعطيات نستطيع حساب حجم الفعلي للإيثانول اللازم في هذه التجربة.

1 → 10 (بيوايثانول / زيت)

50 ml → 500 ml

- **حساب كمية المحفز مقابل البيوايثانول:**

نحسب كمية المحفز بنسبة 1 %من كتلة البيوايثانول.

$50\ g_{Bio\text{-}EtOH} \rightarrow 100\ \%$ $\Rightarrow$ $\mathbf{X = \frac{1 \times 50}{100} = 0.50}$

$X_{KOH} \rightarrow 1\ \%$

$m_{KOH} = 0.50$

جدول III يلخص النسبة وكمية المواد المستخدمة في تفاعل الاسترة.

المواد	النسبة الكتلية %	حجم الايثانول	كتلة الزيت	كتلة هيدروكسيد الصوديوم KOH
الكمية	1 :10 1 % KOH	500 ml	50 g	**0.50 g**

في هذه الدراسة، طبقنا الطريقة التقليدية في ظل الشروط التجريبية:

- ✓ تأثير النسبة المولية (ايثانول / زيت) على التفاعل.
- ✓ تأثير نوع وتأثير المحفز.
- ✓ تأثير درجة الحرارة على التفاعل.
- ✓ تأثير زمن رد الفعل على التفاعل.

III .4.3. بروتوكول تصنيع وقود الديزل الحيوي :

يتكون بروتوكول تصنيع الديزل الحيوي من الخطوات التالية:

❖ رد فعل:

1. استخدمنا النسبة الحجمية (بيوايثانول / زيت) 10 :1 و(1% محفز)KOH .
2. يذوب الزيت من خليط (بيوايثانول مع هيدروكسيد البوتاسيوم) ايثوكسيد البوتاسيوم في تفاعل عند درجة حرارة معينة , 800 دورة في الدقيقة.
3. نترك تفاعل لمدة كافية التشكيل استرات الاثيل والجلسرين.

❖ مرحلة الفصل:

4. نترك الجليسرين والديزل الحيوي ينفصلان إلى طورين لمدة 24 ساعة في قمع الفصل.
5. نفصل الجليسرين في بشر عن الإسترات في قمع الفصل.

❖ الغسل

6. نضيف إليه الماء لتخلص من الكحول المتبقي والمحفز.
7. نسترجع الوقود الحيوي ونضيف 1% من $Mg\ SO_4$ لامتصاص الرطوبة المتبقية.
8. أخيرا، نقوم بتصفية ونستعيد وقود الديزل الخام.
9. مراقبة الجودة والنوعية

❖ نلخص بروتوكول تصنيع وقود الديزل في المخطط التالي (الشكل III).

الشكل (III.03) يوضح بروتكول تصنيع وقود الديزل

III .4. دراسة الخواص الفيزيائية والكيميائية:

III .1.4. الخواص الفيزيائية:

III .1.1.4. الكثافة : توفر لنا معلومات عن المجموعة التي ينتمي إليها الزيت

جهاز ANTON-PAAR يستعمل لقياس **الكثافة** و**اللزوجة** لزيت علما أن اللزوجة هي مقاومة السائل للجريان ويتم القياس آليا وبسرعة ودقة كبيرة جدا

نشغل الجهاز، أوتوماتيكيا يقوم بتنظيف بالإيثانول-أستون، يحسب لزوجة وكثافة الهواء كفحص له ليكون مهيأ للعمل.

نقوم بتسجيل البيانات (اسم ومكان العينة. درجة الحرارة)، توضع العينة في أنابيب اختبار لتأكد من سلامة الغطاء بعدها مباشرا في حامل الأنابيب يوفقه رقم وترقيم المكان في الجهاز وضغط على أبدا.

باستخدام أنبوب يتأرجح على شكل حرف **U** يمتلئ الأنبوب بالعينة (عادة 1مل)، فتقوم الأداة بإثارة الخلية قياسا الكترونيا لتذبذب في نفس الوقت عند تردد رنين أساسي.

بواسطة مذبذب مرجعي يعطي معدل القياس نستنتج منه الكثافة ويتم تصحيح تأثير اللزوجة.

المذبذب المرجعي يكون على اتصال حراري مع أنبوب التذبذب، يسمح هذا الوضع للمذيب بتعويض جميع الانحرافات. عند انتهاء من القياس يعرض مباشرة النتائج. (chemat 2012)

علاقة الكثافة النوعية في حالة استخدام درجة حرارة θ اعلى من درجة الحرارة القياسية نستخدم العلاقة التالية:

$$[\mathbf{0.00068} \times (\mathbf{20} - \boldsymbol{\theta})] + \boldsymbol{d_4^{\theta}} = \boldsymbol{d_4^{20}}$$

حيث:

$\boldsymbol{d_4^{20}}$: الكثافة عند درجة حرارة 20م°

$\boldsymbol{d_4^{\theta}}$: الكثافة عند درجة حرارة المخبر

θ : درجة حرارة المخبر

0.68 : معامل تغير الكثافة عند درجة الحرارة بمقدار 1م°

III .2.1.4. قرينة الانكسار :

يتم إجراء هذه القياسات باستخدام **جهاز Bellingham + Stanley** مقياس انكسار وتكون القراءة مباشرة عند درجة حرارة القياسية

- ننظف الجهاز بواسطة قطن والأستون بعد ذلك نضع الماء المقطر كفحص للجهاز لكي يكون مهيئ للعمل.
- نضع العينة ونضغط على ابدأ، يقوم بانحناء مسار الضوء عند عبور الحد الفاصل بين وسطين مختلفين، عند انتهاء من القراءة مباشرة يعرض النتيجة.
- في حال استخدام درجة حرارة θ اعلى من درجة الحرارة القياسية نستند العلاقة التالية:

علاقة قرينة الانكسار

$$[0.0035 \times (20 - \theta)] + n_D^{\theta} = n_D^{20}$$

حيث:

n_D^{20}: قرينة الانكسار عند 20م°.

n_D^{θ} : قرينة الانكسار عند درجة حرارة المخبر.

θ : درجة حرارة المخبر.

0.35 : معامل تغير قرينة الانكسار عند تغير درجة الحرارة بمقدار 1م°.

III .2.4. الخواص الكيميائية:

III .1.2.4. رقم الحامض AN: تم قياس قيمة الحمض ونسبة الأحماض الدهنية الحرة لزيت **ASTMD974:2014**فيما يلي طريقة العمل بالتفاصيل:

- نزن بدقة **0.5 g** من الزيت في دورق مخروطي سعته **250 ml**
- بواسطة ماصة نأخذ **5ml** من الايثانول النقي **96%**
- نسخن حتى إذابة الزيت ثم يبرد نضيف قطرات فينول النفتالين
- نعاير بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي **(KOH)** مع التحريك فيتغير اللون إلى الوردي وعندها نسجل حجم محلول هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي.
- في نفس الظروف نجري المعايرة وهي فارغة.

تم التعبير عن قيمة الحمض والحمض الدهني الحر، كما هو موضح بالمعادلات التالية:

حيث:

$$AN = \frac{56.1 \times N \times V}{m}$$

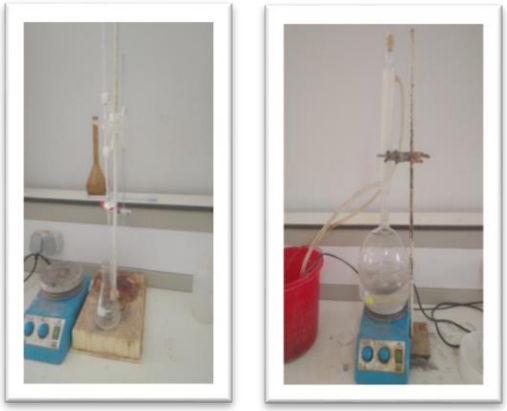
AN : رقم الحامض

V : حجم KOH ml في السحاحة.

N : عياريه المحلول **(0.1N).**

m : كتلة عينة الزيت بالغرام (g0.4)

56.11 : الوزن الجزئي هيدروكسيد البوتاسيوم.



الشكل (III.04) يمثل معايرة رقم الحامض وفق العيار ASTMD974 :2014

III .2.2.4. نسبة الأحماض الدهنية الحرة :

حيث:

$$\frac{M \times N \times V}{m \times 1000} = FFA\%$$

V : حجم KOH ml .

N : عياريه المحلول **KOH.**

m : كتلة عينة بالغرام.

III .3.2.4. رقم تصبن SN :

تم حساب مؤشر التصبن وفق لعيار **NBR14854-1 :2014** على النحو التالي:

- نزن بدقة g0.4 من الزيت في دورق دائري سعته 250 ml .
- باستخدام ماصة نضيف 20 mlمن هيدروكسيد البوتاسيوم الكحولي (N0.2).
- نضعه على حمام مائي مع مكثف هواء لمدة 30 دقيقة من الغليان.
- بعد التبريد يتم معايرته بمحلول حمض هيدروكسيد كلوريد المائي (1M HCL) في وجود كاشف فينول النفتالين مع تحريك يتحول اللون من الوردي إلى عديم اللون.
- وفي نفس الظروف يتم إجراء معايرة فارغة.

ويحسب رقم تصبن من العلاقة التالية:

حيث:

$$\frac{56.1 \times N \times (v_0 - v_1)}{m} = SN$$

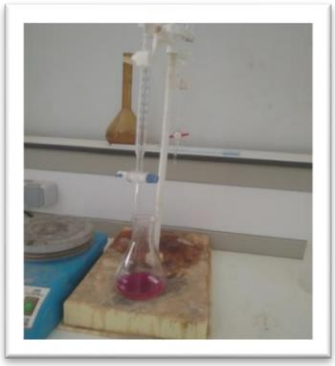
V_0: حجم *HCl* المستعمل في التجربة الفارغة.

V : حجم HCl ml .

N : عياريه المحلول **(N0.2) .**

m : كتلة عينة الزيت بالغرام (g0.4).

56.11**:** الوزن الجزئي لهيدروكسيد البوتاسيوم.



الشكل (III.05) يمثل معايرة رقم التصبن وفق لعيار NBR14854-1 :2014

III .4.2.4.رقم الاستر EN : ويحسب رقم الاستر من العلاقة :

علاقة رقم الاستر

$$EN = SN - AN$$

حيث:

EN: رقم الاستر.

AN : رقم الحامض.

SN : رقم التصبن

III .5.2.4.رقم البيروكسيد IP :

تم إعطاء مؤشر البيروكسيد IP وفق **ISO 3961 :2018** على النحو التالي:

- نزن 2.5 gومن الزيت في دورق مخروط ذو سعة 250 ml.
- بواسطة ماصة نضيف 6 mlكلوروفورم و9ml من حمض الاستيك.
  ثم KI (0.5 gفي 1 mlماء مقطر)
- نحرك المحلول لمدة دقيقة من الزمن، نتركه في الظلام 5 دقائق.
- نضيف 35.5 ml الماء مقطر
- نضيف قطرات من كاشف النشاء.
- نعاير بالمحلول وسلفات الصوديوم Na_2SO_3 (N0.01) حتى يتغير اللون إلى الأصفر الباهت.

ويحسب رقم اليود من العلاقة التالية

$$IP = \frac{1000 \times N \times (V_0 - V_1)}{m}$$

حيث:

$\mathbf{V_0}$: حجم Na_2SO_3المستعمل في التجربة الفارغة.

V : حجم Na_2SO_3 ml .

N : عيارية المحلول **(0.01N).**

m : كتلة عينة بالغرام

الشكل (III.06) يمثل معايرة البيروكسيد IP وفق ISO 3961 :2018

الفصل الرابع

4

مناقشة النتائج

مدخل

بعد البحث والدراسة النظرية وما تعرفنا عليه من التعريف ومصادر ومميزات الوقود الحيوي وكيفية الحصول عليه من الزيوت والدهون (الدهون الثلاثية) النتيجة إلى استرات الأكيل وجليسرين، قمنا بإنتاجه من زيت القلي مخبريا على مستوى مخابر CRAPC ومخابر الكيمياء بكلية علوم المادة بالجامعة قاصدي مرباح ورقلة.

IV .1. زيت القلي:

IV .1.1. نتائج الخواص الفيزيائية والكيميائية لزيت:

✓ **الخواص الفيزيائية:**

الجدول (IV.04) يلخص الخواص الفيزيائية لزيت.

	اللزوجة mm^2 /s	الكثافة النوعية d_4^{20} :	قرينة الانكسار	PH
الزيت القلي (°25)	**72.892**	**0.92603**	**1.4699**	**7.70**
زيت قبل القلي	**56.079**	**0.91699**	**1.4727**	**-**

- **مناقشة النتائج:**

بعد تنقية الزيت فكانت النتيجة بالنسبة لكثافة النوعية واللزوجة الحركية وقرينة الانكسار كانت النتائج المتحصل عليها قبل وبعد القلي في الجدول IV، نلاحظ الكثافة النوعية واللزوجة لزيت أكثر من الوزن النوعي الجديد (قبل القلي) انخفض قليلا وهذا بسبب درجة الحرارة والملوثات. أما قرينة الانكسار فكان التغير القليل نسبيا مع درجة الحرارة فهو مؤشر يقيس مدى نقاوة للزيت.

✓ **الخواص الكيميائية:**

الجدول (IV.05) يلخص الخواص الكيميائية لزيت.

	رقم الاستر EN	رقم البيروكسيد IP	رقم الحامض AN	رقم التصبن SN	رقم اليود
زيت	**235.1009**	**43.6**	**3.3666**	**238.4675**	**-**
زيت قبل القلي	**-**	**6**	**0.20 -0.10**	**202.0000**	**2.77**

- **مناقشة النتائج:**

من خلال رقم الحامض وتصبن ومقارنتها بالزيت قبل القلي فكانت في مجال الدراسة، إما بالنسبة رقم البيروكسيد فقيمته بعيدة عن مجال المدروس، ومن خلالها نعرف إن الزيت يحتوي على مركبات أروماتية وقدرته على التأكسد وتكوين رواسب الموضحة في الجدول V.

IV .2. الوقود الحيوي:

لتحديد جودة ونقاوة الوقود الحيوي قمنا بدراسة وتحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية لكل منها والنسبة المئوية الوزنية أي مردود العينة.

IV .1.2. الخواص الفيزيائية والكيميائية للوقود الحيوي :

✓ مردود العينة:

$$\%\ \text{مردود} = \frac{\text{كتلة العينة بعد الاستخلاص}}{\text{كتلة العينة قبل الاستخلاص}} \times 100$$

✓ **الخواص الفيزيائية:**

الجدول (IV.06) يلخص الخواص الفيزيائية للوقود الحيوي (الديزل الحيوي).

المردود %	اللزوجة mm^2/s	الكثافة النوعية : d_4^{20}	قرينة الانكسار	PH
% 97	5.4273	0.9443	1.3721	8.71

- **مناقشة النتائج:**

أظهرت النتائج الموضحة في جدول VI إن وقود الديزل الحيوي في ضل ظروف المثلى لدراسة وان مردود التفاعل المحضر البيوايثانول (97 %) وهذا يدل على نقاوة الزيت.

✓ **خواص الكيميائية:**

جدول (IV.07) يلخص الخواص الكيميائية الديزل الحيوي (البيو ديزل).

رقم الستين	رقم اليود	رقم الاستر EN	رقم البيروكسيد IP	رقم الحامض AN	رق التصبن SN
55	282.24	18.5163	3.5	1.1222	75.7485

- **مناقشة النتائج:**

تشير النتائج إلى أن رقم التصبن ورقم الاستر وكذلك الايبوكسيد في مجال الدراسة ومقارنتها مع التجارب السابقة، أما رقم الحمض فهو مرتفع بعض الشيء فيبين لنا أكسدة الزيت وتكوين ومواد دهنية، أما بالنسبة لرقم اليود فيعود إلى درجة عد التشبع.

✓ **مقارنة خواص الوقود الحيوي المحضر بالمواصفات العالمية والديزل البترولي:**

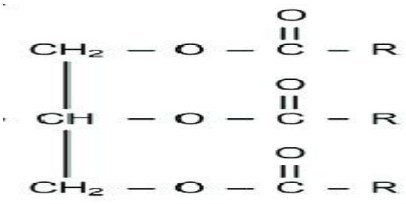
الجدول (IV.08) يوضح مقارنة بعض الخواص الوقود المحضر الديزل البترولي والديزل الحيوي.

	الديزل البترولي	الديزل الحيوي	ASTM B100	الوقود المحضر
الكثافة	0.85 - 0.82	0.91	860 -900	0.9443
اللزوجة	3.80- 1.90	5.97 – 4.18	1.9 -6.0	5.4273
الحامض	0.50	0.50	0.50	1.1222
رقم التصبن	-	90.18	-	75.7485
نقطة اللهب°C	60 - 70	140	100 - 170	99
نقطة الصب °C	(-15) - (-35)	- 16	(-15) – (-16)	-17
نقطة التجمد °C	(-5) – (-15)	- 10	(-3) – (-12)	-16
نقطة التضبب	-5	(-5) – (-10)	-	-7
رقم الستين	46	50	على الأقل 47	55

IV .3. الخصائص الطيفية للزيت والوقود الحيوي

IV .1.3. طيف الأشعة ما تحت الحمراء The Infrared Spectrum

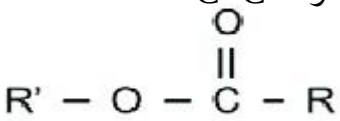
الأشعة تحت الحمراء IRغير مرئية بالعين المجردة حيث تقع في نطاق الطول الموجي أكبر من 800 نانومتر، فعند مرور العينة بواسطة شعاع ضوئي IR يتم امتصاص جزء من الضوء، وبفضل الامتصاص سنتمكن من اكتشاف وجود مجموعات مميزة من الذرات، تخضع الجزيئات عند مرور الأشعة IR لحركات اهتزاز داخلية (استطالة وتشوه)، هذه الاهتزازات هي أصل القمم ونطاقات الامتصاص التي نلاحظها على الطيف.



❖ الزيت

بما أن الزيت عبارة عن ثلاثي استر وكذلك الوقود الحيوي عبارة عن استر وبالتالي لا نلاحظ فرق كبير بين طيف IR للزيت وطيف IRللوقود الحيوي

- عصابة قوية1747.4 ومحددة عند المقابلة لذبذبات الاستطالة اهتزاز لمجموعة كربونيل C=O
- عصابة عند 1461.9 المقابلة لذبذبات الاستطالة اهتزاز للمجموعة C-O-C
- عصابة عند 1647.1المقابلة لذبذبات الاستطالة اهتزاز لمجموعة C=C



❖ الوقود الحيوي

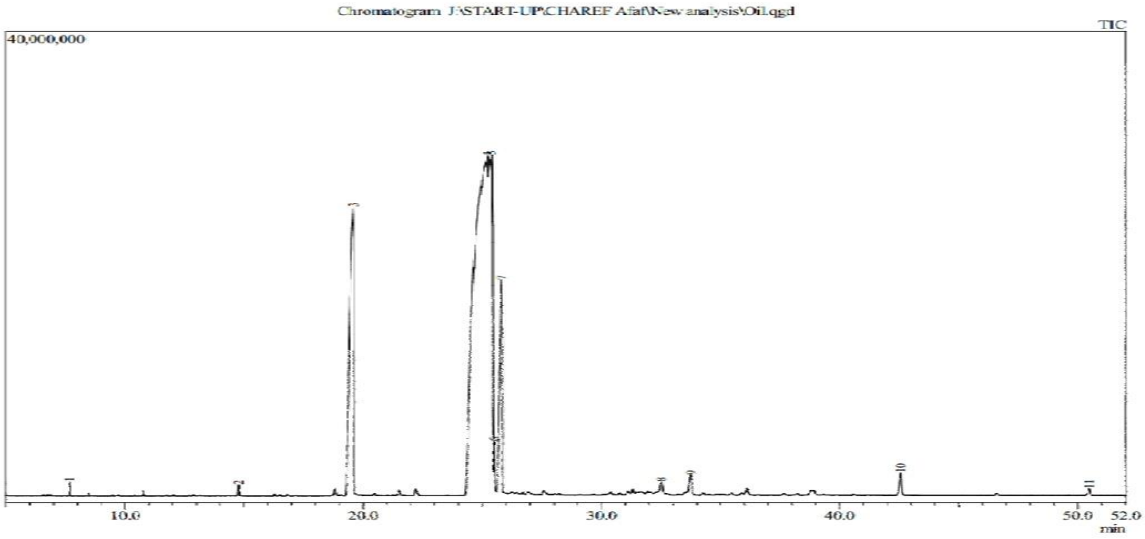
- عصابة قوية 1743.5ومحددة عند المقابلة لذبذبات الاستطالة اهتزاز ل مجموعةC=O
- عصابة عند 1415.7المقابلة لذبذبات الاستطالة اهتزاز للمجموعة C-O-C
- عصابة عند 1643.2المقابلة لذبذبات الاستطالة اهتزاز للمجموعة C=C

IV 2.3. كرواتوغرافيا الغاز_مطياف الكتلة GC_MS

هي أداة تجمع بين استخدام كروماتوغرافيا الغاز وقياس مطياف الكتلي. يمكن لقياس طيف الكتلي اجراء تحليل نوعي فعال ,ولكنه غير قادر على تحليل المركبات العضوية المعقدة ,في حين ان كروماتوغرافيا هي طريقة فصل وتحليل فعالة للمركبات العضوية وهي مناسبة بشكل خاص لإجراء التحليلات الكمية للمركبات الكيميائية العضوية ,الا ان التحليلات النوعية اكثر صعوبة .لذلك,فان المزيج الفعال لهذين الاثنين سيوفر بالتأكيد للكيميائيين أداة تحليل نوعية كية فعالة للمركبات العضوية المعقدة .يطلق على الجمع بين الطريقتين او اكثر مثل هذه تقنية الاقتران , والاداة التي تجمع بين كروماتوغرام الغاز والكتلة مطياف يسمى **مطياف كتلة والغاز.**

❖ الزيت

أدت نتائج التحليل **GC_MS** الى تحديد (11) مركبات موضحة في الشكل (**VII**) مخطط يمثل كروماتوغرام **GC_MS** يظهر القمم الرئيسية والتركيب التحليل مع زمن الاحتجاز في الجدول (**VIII**)



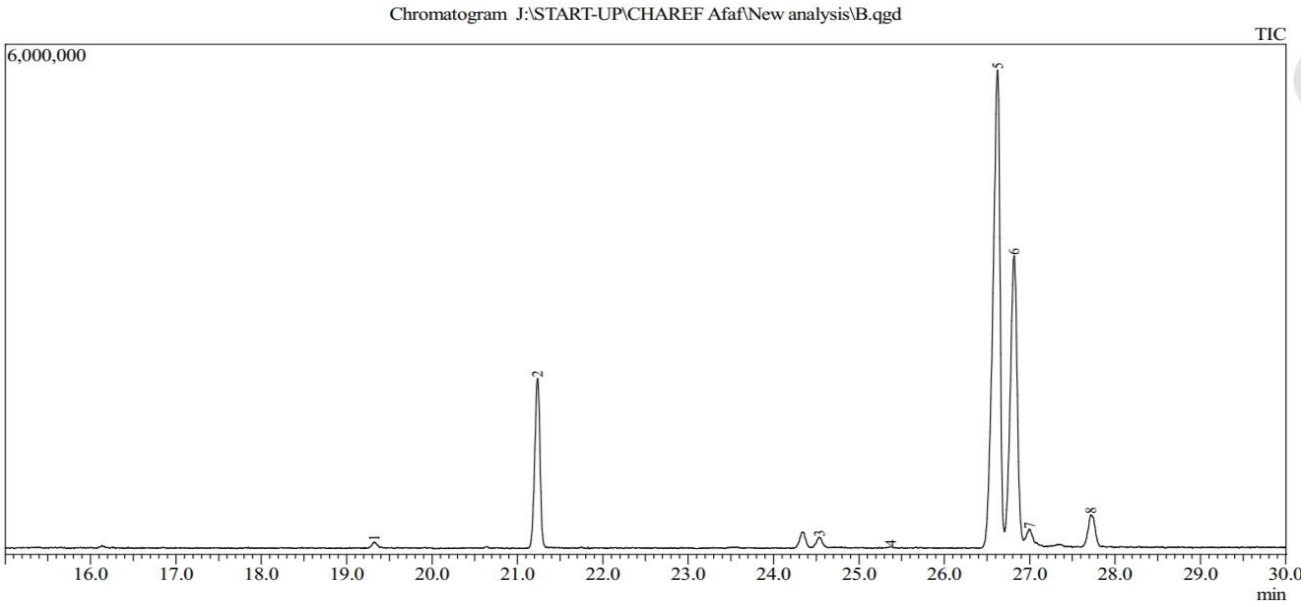
الشكل (IV.07) مخطط يمثل كروماتوغرام GC_MS

الجدول(IV.09) يمثل التركيب الكيميائي للزيت القلي

Name	Height %	R Time	Peak
Octanoic acid, methyl ester	1.04	7.688	**01**
Pentadecanoic acid, methyl ester	0.82	14.770	**02**
Hexadecanoic acid, methyl ester	21.74	19.592	**03**
Methyl 10-trans, 12-cis-octadecadienoate	25.66	25.209	**04**
9-Octadecenoic acid (Z)-، methyl ester	25.76	25.377	**05**
-3,6Octadecadienoic acid، methyl ester	4.05	25.502	**06**
Methyl stearate	16.32	25.811	**07**
Cyclopropaneoctanoic acid, 2-octyl-, methyl ester	0.92	32.514	**08**
Eicosanoic acid, methyl ester	1.50	33.748	**09**
Docosanoic acid, methyl ester	1.67	42.571	**10**
Tetracosanoic acid, methyl ester	0.52	50.453	**11**

❖ الديزل الحيوي

أدت نتائج التحليل **GC_MS** الى تحديد (8) مركبات موضحة في الشكل (**VIII**) مخطط يمثل كروماتوغرام **GC_MS** يظهر القمم الرئيسية والتركيب التحليل مع زمن الاحتجاز في الجدول (**IX**)



الشكل (IV.08) مخطط يمثل كروماتوغرام GC_MS

الجدول (IV.10) يمثل التركيب الكيميائي للديزل الحيوي

Name	Height %	R Time	Peak
Myristic acid, methyl ester	0.61	19.325	**01**
Hexadecanoic acid, ethyl ester	16.83	21.234	**02**
Methyl 9,10-dideutero-9-octadecenoate	1.07	24.535	**03**
Tridecanoic acid, methyl ester	0.18	25.370	**04**
9,12-Octadecadien-1-ol، (Z، Z)-	47.37	26.623	**05**
(Z)-Ethyl heptadec-9-enoate	28.94	26.816	**06**
Ethyl Oleate	1.79	26.999	**07**
Heptadecanoic acid, ethyl ester	3.21	27.718	**08**

خلاصة عامة

خلاصة

في الأخير، كان الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو إيجاد صادر بديلة لإنتاج الديزل غير قابل لنضوب على مدى البعيد، ومن مصدر متجددة الزيوت والدهن، بالرغم من هذا فانه يؤدي إلى غلاء كتلة الحيوية بالخصوص الكتلة النباتية، فتوجهنا إلى المخلفات الحيوانية والزراعية بالأخص التي تراكمت عبر الزمن وكونها كتلة حيوية كزيوت النفايات الطهي من بقايا إلى وقود حيوي، انه موضوع حساس جدا لمعرفة الوقود الحيوي وكيفية تصنيعه والتحسين منه وتفيض ن تكلفة الإنتاج وعد المساس بالأمن الغذائي

حيث استخدمنا في دراستنا زيت نفايات الطهي مع البيوايثانول فهو صديق للبيئة وسهل تحلله ومع ذلك فان مردود كان أعلى وتم تحديد جودته من خلال التحليلات الفيزيائية والكيميائية الكثافة، نقطة الوميض، اللزوجة، رقم الستين، رقم اليود، رقم الحامض وبالاعتماد على التفاعل الاستيري لإنتاجه ونسبة المحفز ووقت التفاعل ودرجة الحرارة التفاعل تؤثر على وقود الحيوي، كما استدنا في دراستنا النسبة الحجمية لإعطاء مردود أعلى.

قائمة الملاحق

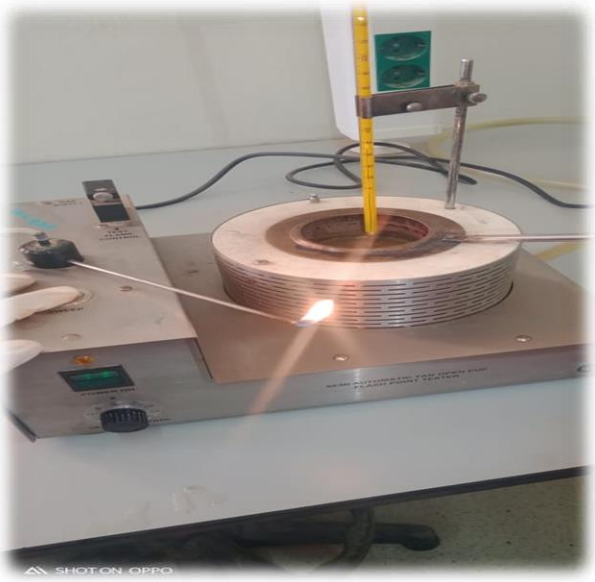
01- جهاز قياس اللزوجة والكثافة

02- جهاز قياس قرينة الانكسار

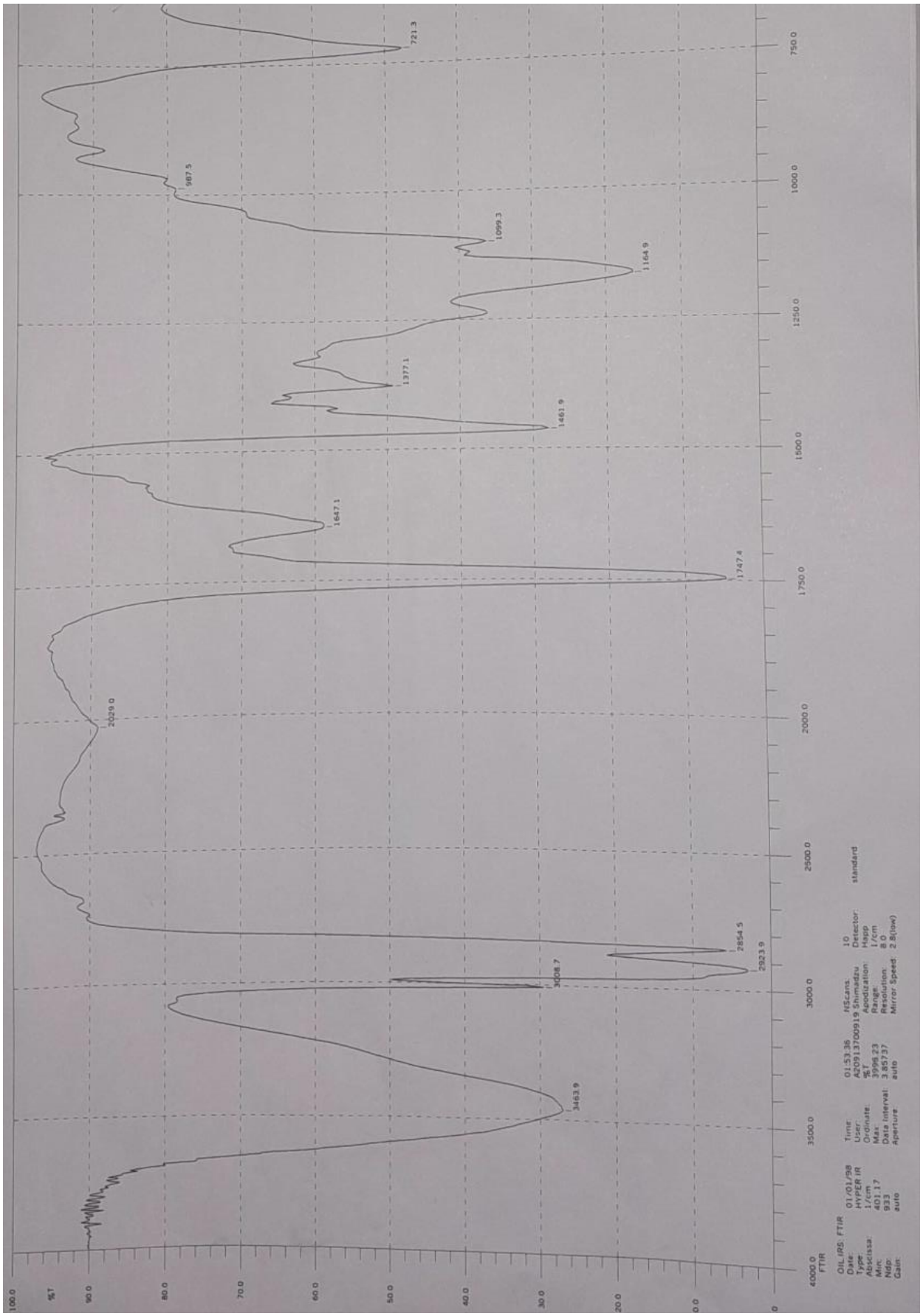
03-ميزان الحساس

04-جهاز pHمتر

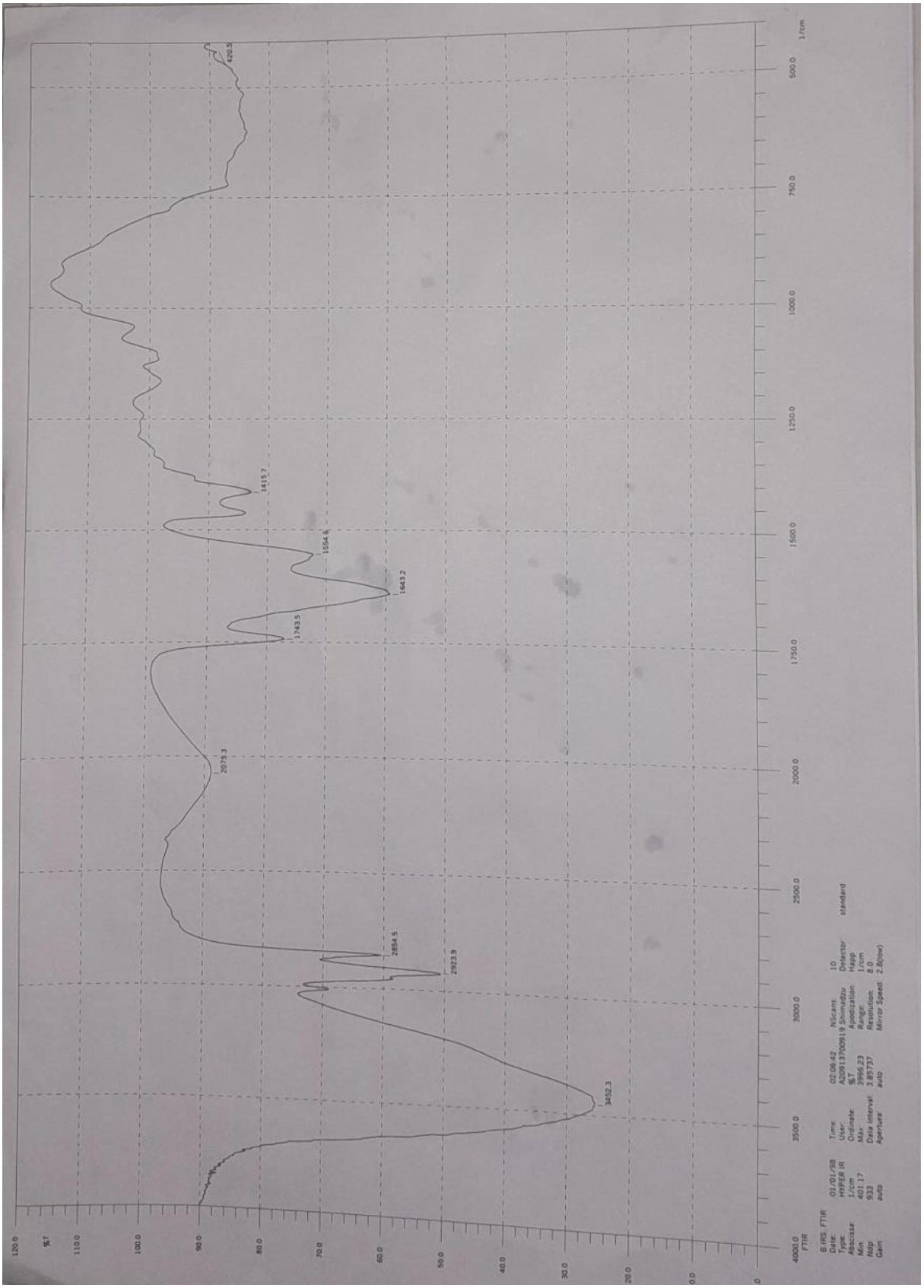
05- جهاز لقياس نقطة الاشتعال الذاتي



06- طيف الأشعة ما تحت الحمراء لزيت



07- طيف الأشعة ما تحت الحمراء للوقود الحيوي



قائمة المراجع باللاتينية

Amani al ohman ,Nasser M Hamdan" .envirronmenttechgies for wastewater treatment and sustainable devepment - ".Integrated biopolymer and bioenergy production from organic wastes: Recent advances and future outlook.283-261, 2022.

britannca .com /science/organic_compound3#ref354918.2023 ,01 01 .

F.J.Hidag.R.Zamora" .amino acide degradations produced by lipid oxidation products ".1242-1252,2016.

georgiana ileana .carboxylic acidee. edited key role in lifs .2018.

Grant G.F., Ptil P.D., Deng S. Gude V.G" .Biodiesel production from low cost and renewable feedstock ".Cent EurJ Eng-595 ,2013. 605

HelemZbidem Hambert .huie de massage ayurvedique.2007 .

http://dx.doi.rg/10.1051/06/2004.0454.2004 ,04 06 .

institut national de la recherch et securiti .fiche sevont .ED4227،2020.

junzo otera joji .esterification .methods .rection and applications . NISHIKIDS.2009.

M.fingas and fideltldra .encyclpedia of fooand heath .iedited.2015.

Nurhan Onar Camlibel .polyester prduction characterzution and appicaion and innvative cmibe .intechopen2018

the technical committee of the institue of shortening and edibe oil . food fats and oil .INC NINTH EDITION.2006.

tzi -bun Ng .sybean biochemistry ,chemistryband physiology . intech.2011.

xavier fernandez et farid chemat .la chimie des huies essentiees . viber.2012.

قائمة المراجع بالعربية

الجازي ابراهيم العفالق. الشامل في الكيمياء العضوية. الرياض: العبيكان، 1428ه .

الصناعة تتاقلم -تلبية -الحاجيات-وسدالنقص . 13 06, 2021.

بكري القربي خالد اسماعيل عصام الصهيون محمد جمال اللحام. هدرجة الزيوت مشروع تخرج لنيل الاجازة في الاكيمياء التطبيقية. دمشق: جامعة دشق، 1980-1981.

بن قسوم خنساء لبوز فاطمة الزهراء. دراسة الخصائص الفيزيوكيميائية لزيوت غذائية محلية وتجارية . ورقلة: مذكرة ماستر اكاديمي ، 2018.

خليل ياسين. هدرجة الجزيئات لزيت بذرة القطن باستخدام حفار من بعض المعادن الانتقالية الحملة على فحم الكوك النفطي السوري . مذكرة قدمت لنيل درجة الماجستير في الكيمياء الفيزياء ، 2010.

د.فهد محمد الجساس. "الزيوت و الدهون." مجلة العلوم والتقنية . العدد(97)، افريل, 8-5،2011.

رموند تشانغ. الكيمياء العامة. الرياض: العبيكان، 2014.

سمير سعدون مصطفى بلال عبد الله ناصر محمود ضر سليمان. الطاقة البديلة . ، 2018.

فرع سياسات الالكتروني ودعمه شعب الاتصال. حالة الاغدية والزراعة. روما: منظمة الاغدية والزراعة للامم المتحدة، 2008.

فؤاد عبد العزيز احمد الشيخ. زيوت والدهون النباتية . الجامعة المصرية ، 1992.

كاتال كون. التوصيف والاداء التحفيزي لاسترة حض الليفونيك .2021.

محمد احمد السيد خليل. كيمياء الوقود الاحفوري . القاهرة : دار الكتب العلمية، 2009.

محمد مصطفى محمد الخياط. الطاقة . القاهرة، 2006.

نادر نور الدين. الانتاج العالمي. مكتبة غات الورد، 2016.

نين بلانك. الغذاء الحقيقي . الرياض: العبيكان، 2008.