

## Use of Banana Peels as Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil

Dr. Baraa Siyo\*

(Received 21 / 12 / 2022. Accepted 9 / 5 /2023)

### □ ABSTRACT □

Biodiesel is a clean - burning alternative diesel fuel made from bio- renewable sources such as vegetable oils and animals fats. In this paper, an economical and efficient catalyst was prepared by calcination of the waste banana peels at 500 °C, where K<sub>2</sub>O-KCl are the main components of calcined banana peels. The prepared catalyst from banana peel showed better catalytic performance compared to the lab prepared K<sub>2</sub>O/KCl in the biodiesel synthesis from waste vegetable oil. The research also included the study of the optimum conditions of the reaction. The results showed the highest yield of biodiesel 91.4% at the reaction conditions : molar ratio of oil: methanol ( 1:8 mol), the amount of catalyst (1.5 wt% of the weight of the oil), reaction temperature 65 °C over 120 minutes. The prepared biodiesel was confirmed using FTIR Spectroscopy. In addition, the physical and chemical properties of the prepared biodiesel were studied , and they confirmed the American (ASTM) and European (EN) Standards.

**Keywords:** Biodiesel, banana peels.

**Copyright**



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

---

\* Assistant Professor, Department of Chemistry, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia-Syria. E-mail: [Baraa.siy@gmail.com](mailto:Baraa.siy@gmail.com)

## استخدام قشور الموز كحفاز غير متجانس لإنتاج وقود الديزل الحيوي من زيوت المطاعم المستعملة والمعدة للصرف

د. براءة سيو\*

(تاريخ الإيداع 21 / 12 / 2022. قُبِلَ للنشر في 9 / 5 / 2023)

### □ ملخص □

وقود الديزل الحيوي هو وقود الديزل البديل نظيف الحرق ، مصنوع من مصادر حيوية متجددة مثل الزيوت النباتية و الدهون الحيوانية. في هذا البحث تم تحضير حفاز بطريقة اقتصادية و فعالة من خلال تكليس نفايات قشور الموز عند الدرجة 500°C، حيث يعتبر  $K_2O - KCl$  المكون الأساسي لقشور الموز المكلسة. أظهر الحفاز المشتق من نفايات قشور الموز المكلس أداء حفزياً أفضل مقارنة مع الحفاز المحضر مخبرياً ( $K_2O/ KCl$ ) في تفاعل تحضير الديزل الحيوي من زيوت نباتية مستعملة (زيوت المطاعم المعدة للصرف). شمل البحث أيضاً دراسة الشروط المثلى للتفاعل، وقد سجلت النتائج أعلى مردود للديزل الحيوي 91.4% عند شروط التفاعل: النسبة المولية لكحول الميثانول إلى الزيت (1:8)، كمية الحفاز (1.5 w % من وزن الزيت)، عند درجة الحرارة 65 °C خلال زمن تفاعل 120 دقيقة. تم التأكد من الديزل الحيوي المحضر باستخدام مطيافية الأشعة تحت الحمراء FTIR. بالإضافة إلى ذلك تم دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المحضر وكانت مطابقة للمواصفات القياسية الأمريكية (ASTM) والأوروبية (EN).

الكلمات المفتاحية: الديزل الحيوي، الانتقال الاستيري، قشور الموز.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص

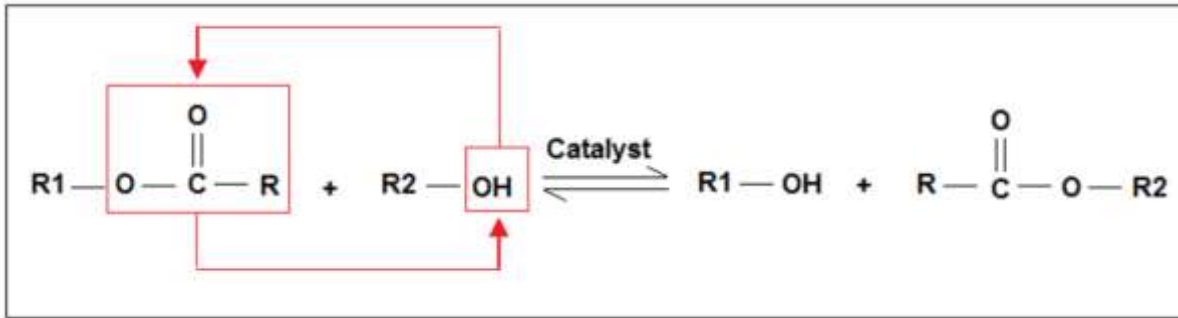


CC BY-NC-SA 04

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

**مقدمة:**

يمثل الاستهلاك المتزايد لوقود الديزل نتيجة النمو السكاني الكبير والاعتماد على محركات الاحتراق الداخلي في أغلب قطاعات الحياة مثل الصناعة و النقل واحدة من أهم المشاكل التي تواجه العالم حالياً . وكما هو معروف أن قطاع النقل و المواصلات يعتمد اعتماداً كلياً تقريباً على الوقود الأحفوري [1] . علاوة على ذلك، يواجه العالم اليوم ظاهرة احتباس حراري عالمي خطير و تلوث بيئي. إن الغاز الرئيسي الذي يساهم في ظاهرة الاحتباس الحراري هو ثاني أكسيد الكربون الذي ينبعث أساساً عن احتراق الوقود الأحفوري . ووفقاً للسياريو الحالي لزيادة انبعاثات ثاني أكسيد الكربون ، أصبحت السيطرة على هذه الظاهرة أكثر صعوبة و تكلفة مع مرور الوقت . وقد أبرزت الأزمات المزوجة لنضوب الوقود الأحفوري والتدهور البيئي التي نشأت في العقود الأخيرة أهمية تطوير مصادر بديلة للوقود السائل. وبالتالي، هناك حاجة ماسة إلى إيجاد مورد للطاقة البديلة يكون متجدداً و نظيفاً و موثوقاً و ممكناً من الناحية الاقتصادية . يعتبر الوقود الحيوي أحد مصادر الطاقة المتجددة و التي تمثل البديل الأكثر ملائمة للاستخدام لتشغيل محركات الاحتراق الداخلي بدل وقود الديزل [2]. إن تنوع مصادر الوقود الحيوي و توفرها من أهم العوامل التي شجعت على دراسة الوقود الحيوي على نطاق واسع في كافة أنحاء العالم. بالإضافة إلى خواص الوقود الحيوي مقارنة لخواص وقود الديزل مما يجعله البديل الأفضل لمحركات الديزل المستخدمة حالياً [3]. بناء عليه، يجب أن يكون الوقود البديل للديزل الأحفوري ممكناً من الناحية التقنية، ومنافساً اقتصادياً و مقبولاً بيئياً ، و متاحاً بسهولة . ويمكن تسمية الوقود الحيوي البيوديزل كبديل لوقود الديزل الحالي، و الذي يمكن استخدامه في محركات الديزل مع تعديل طفيف على المحرك أو بدون تعديل [4]. ينتج وقود الديزل الحيوي، من مصادر حيوية متجددة ، مثل الزيوت النباتية و الدهون الحيوانية أو من زيوت الطبخ المستخدمة والمعدة للصراف كنفائية ( زيوت المطاعم المستعملة والمعدة للصراف كنفائية) وتدعى العملية المستخدمة لتحويل الزيت إلى بيوديزل بعملية الانتقال الإستيري (Transesterification) [5,6]. وعليه يمكن تعريف الانتقال الإستيري بأنه عبارة عن تفاعل ثلاثي الغليسريد مع الكحول بوجود حفاز حمضي ، قاعدي أو إنزيمي لإنتاج إستر ألكيلي (الديزل الحيوي) [7,8,9,10,11] وبالتالي هو عملية استبدال المجموعة الألكيلية للكحول  $R_2$  بالمجموعة الألكيلية للأستر  $R_1$  كما هو موضح في الشكل (1).



الشكل 1: معادلة تفاعل الانتقال الإستيري .

يعتبر الجليسرين المنتج الثانوي الرئيسي الذي يرافق تفاعل تحضير الديزل الحيوي. ومن الكحولات التي يمكن استخدامها في تحضير الديزل الحيوي نذكر الميثانول، الإيثانول، البروبانول والبيوتانول [12]. يعتبر الميثانول أكثر أنواع الكحولات شيوعاً المستخدمة في إنتاج الديزل الحيوي بسبب مزاياه الفيزيائية والكيميائية الى جانب أن تفاعله مع الدهون الثلاثية يكون سريعاً ويعطي معدل تحول أفضل وسريع بسبب قصر السلسلة [13] .

اعتماداً على الدراسات المرجعية، استخدمت حفازات عديدة لتسريع عملية التفاعل في تفاعل الانتقال الاستيري لتحضير وقود الديزل الحيوي منها ذات خواص قلوية مثل (NaOH, KOH, NaOCH<sub>3</sub>) [14] ومنها ذات خواص حمضية مثل حمض الكبريت، بارا تولوين حمض السلفونيك [15]. ومع ذلك فإن هذه الحفازات المتجانسة التقليدية لها بعض العيوب لذلك، تم تكريس العديد من الجهود لتصميم حفازات جديدة غير متجانسة فعالة لزيادة مردود الديزل الحيوي مثل  $CaO$ ,  $K_2O$  و الهيدروكسيدات، راتنج التبادل الأيوني الأساسي وحفازات صلبة أخرى فعالة لإنتاج الديزل الحيوي بسبب قابليتها لإعادة الاستخدام كما أنها تفسح المجال لفصل أسهل للمنتج [16]. مع تصاعد الوعي، جذبت المخلفات الزراعية اهتماماً كبيراً نظراً لمزاياها البارزة الناتجة عن المصدر الواسع و التكلفة المنخفضة [17,18,19]. تم استخدام العديد من الحفازات الغير متجانسة الصديقة للبيئة من النفايات الزراعية لإنتاج وقود الديزل الحيوي مثل قشور البيض [20]، و قشور الأرز، ونفايات قشور الموز [21, 22] الخ. باعتبار الموز هو الفاكه الاستوائية الأكثر استهلاكاً، وبالتالي قشور الموز واسعة الانتشار [23]، حيث درس *J. Osma* و زملاؤه امكانات قشرة الموز كركيزة داعمة لإنتاج اللاكاز خارج الخلية بواسطة فطر العفن الأبيض *Trametes punescens* [24]، كما قدم *M. Lopez Garcia* و زملاؤه أدلة تجريبية لنموذج جديد في وصف الاختزال المقترن بالامتزاز لـ  $Cr(VI)$  بواسطة قشرة الموز المبرتة [23].

### أهمية البحث وأهدافه:

تتمثل أهمية البحث بما يلي:

- **أهمية بيئية** : تسبب فضلات المطاعم، وخاصة ما يتعلق منها بزيوت وشحوم ودهون الطبخ والقلي وما شابهها، مشكلة كبيرة لشبكة مياه الصرف الصحي والمسطحات المائية. فالمواد المستخدمة من شحوم وزيوت ودهون وسمن تشكل طبقة متماسكة القوام نسبياً يزداد سمكها مع الزمن عند تراكمها في الأنابيب والمضخات وغيرها من التجهيزات المرافقة مؤديةً إلى مشاكل كبيرة تعيق عملية الجريان في خطوط التصريف (البلايغ) ومجاري الصرف الصحي ومحطات الضخ وحقول ومجمعات الصرف وكافة أعمال المعالجة اللاحقة. وعادةً ما تكون كلفة حل هذه المشاكل عاليةً جداً. وبالتالي تتمثل الأهمية من خلال إعادة تدوير الزيوت المستعملة و المعدة للصرف لإنتاج وقود ديزل حيوي نظيف الحرق.
- **أهمية اقتصادية**: تتمثل في الاستفادة من نفايات قشور الموز وذلك من خلال تحويلها الى حفاز فعال منخفض التكاليف يستخدم في تحضير وقود الديزل الحيوي.

### أهداف البحث

- ✓ تحضير حفاز غير متجانس فعال ومنخفض التكاليف من نفايات قشور الموز.
- ✓ استخدام الحفاز المحضر في تحضير الديزل الحيوي من زيوت المطاعم المستعملة والمعدة للصرف.
- ✓ دراسة الشروط المثلى لتفاعل تحضير الديزل الحيوي.

## طرائق البحث ومواده:

1- **المواد المستخدمة:** نفايات زيوت المطاعم المستعملة و المعدة للصراف، نفايات قشور الموز من السوق المحلي، ميثانول  $CH_3OH$  بنقاوة 99.6%، هيدروكسيد البوتاسيوم  $KOH$  ، كلوريد البوتاسيوم  $KCl$  ، كلوريد الكالسيوم  $Ca(Cl)_2$  ، و كبريتات المغنيزيوم  $Mg(SO_4)_2$  .

## 2- الأجهزة المستخدمة:

- 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 (IR، Prestige-21)، شركة مرفأ اللاذقية.
- جهاز الكروماتوغرافيا الغازية المزود بكاشف مطيافية الكتلة (GC/MS) هيئة الطاقة الذرية.
- جهاز الطرد المركزي (مثقلة) إنتاج شركة ANTOMED نموذج AM-8، المعهد العالي للبحوث البيئية.
- مقياس اللزوجة - شركة مصفاة بانياس، مقياس الكثافة - شركة مصفاة بانياس، جهاز نقطة الوميض - شركة مصفاة بانياس

## 3- تحضير الحفاز

3 - 1 **تحضير حفاز من نفايات قشور الموز** تم الحصول على قشور الموز من سوق الفاكهه المحلي. غسلت القشور جيداً بماء الصنبور لتنظيفها من الأوساخ ومن ثم غسلت ثلاث مرات بالماء المقطر. ثم جففت القشور لمدة 48 ساعة عند  $80^\circ C$  في الفرن. بعد التجفيف، طحنت القشور وكلست عند الدرجة  $500^\circ C$  لمدة ساعتين في المرمدة.

## 3 - 2 تحضير حفاز $K_2O / KCl$ مخبرياً:

تم تحضير الحفاز وفق للخطوات الآتية

- يؤخذ 10 g من هيدروكسيد البوتاسيوم  $KOH$
- يذاب 2 g من كلوريد البوتاسيوم  $KCl$  في أقل كمية ممكنة من الماء المقطر. ثم يضاف لـ  $KOH$  بحيث يتم تشكيل بودره رطبه.
- يترك المحلول لمدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر.
- يجفف الراسب عند درجة حرارة  $90^\circ C$  لمدة 3 ساعات،
- بعد ذلك يتم التكليل عند درجة حرارة  $700^\circ C$  لمدة 4 ساعات.

4- **تحضير الديزل الحيوي (FAME):** تم تحضير الديزل الحيوي بطريقة الانتقال الإستيري انطلاقاً من زيوت المطاعم المستعملة و المعدة للصراف وفق للخطوات الآتية:

- المعالجة الأولية للزيت المستعمل والتي تتضمن: فلتره عينات الزيت المستخدم بهدف إزالة أية مادة عالقة و تسخين الزيت بهدف تخليصه من الماء.
- البدء بالتفاعل ( خلط المواد) وذلك على النحو الآتي: وضعت كمية مناسبة من الزيت المستعمل في هذه الدراسة في دورق ثلاثي العنق سعة 250 مل مزود بمكثف وترك على حمام مائي للوصول إلى درجة الحرارة المطلوبة للتفاعل، وفي الوقت نفسه تم اذابه الحفاز في الكحول (الميثانول) ثم أضيف المزيج إلى دورق التفاعل. بعدها أجري

التسخين عند درجات حرارة مختلفة لاختيار الدرجة الحرارية الأمثل ولفترات زمنية متباينة مع التحريك المستمر باستعمال محرك مغناطيسي Magnetic Stirrer ، وبعد انتهاء التفاعل تم نقل المزيج إلى قمع الفصل و ترك لمدة 24 ساعة ، لوحظ تكون طبقتين : الطبقة العليا تمثل طبقة الميتيل استر Methyl ester والطبقة السفلى تمثل الغليسول Glycerol . تم فصل طبقة الميتيل استر والتي تمثل وقود الديزل الحيوي ووضعت في جهاز المبخر الدور Rotary evaporator لاسترجاع الميتانول غير المتفاعل ، بعد ذلك تم غسلها بالماء المقطر الدافئ لعدة مرات للتخلص من آثار الحفاز . في النهاية ينقى ميتيل الاستر ويجفف باستعمال كبريتات المغنيزيوم أو كلوريد الكالسيوم وبعد ذلك يرشح ويحفظ. بعدها يتم حساب المردود وفق العلاقة الآتية [26]:

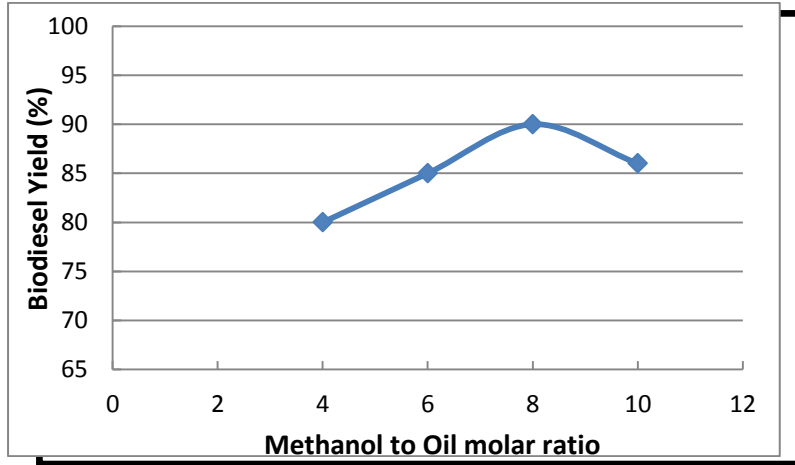
$$\text{Yield of Biodiesel(\%)} = \frac{\text{Grams of biodiesel Produced}}{\text{Grams of used Oil}} * 100$$

**5- 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 ( $4500 \text{ cm}^{-1}$  -  $350 \text{ cm}^{-1}$ )، حيث تم تحليل عينة زيوت المطاعم المستعملة وعينة ديزل حيوي محضر بواسطة حفاز مشتق من نفايات قشور الموز لتأكيد تحويل نفايات زيوت المطاعم الى ديزل حيوي.

### النتائج والمناقشة:

**1- تحديد الشروط المثلى لتفاعل تحضير الديزل الحيوي من زيوت المطاعم المستعملة** تم دراسة العديد من العوامل والتي تؤثر على مردود التفاعل ومنها النسبة المولية لكحول الميتانول إلى الزيت، كمية الحفاز ، درجة الحرارة بالإضافة إلى زمن التفاعل. لابد من الإشارة إلى أن الحفاز المستخدم لدراسة شروط التفاعل هو الحفاز المشتق من نفايات قشور الموز و المكلس عند الدرجة  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**1-1- دراسة تأثير النسبة المولية للكحول (الميتانول) إلى الزيت على مردود الديزل الحيوي ( Oil to Methanol molar ratio )** تعتبر كمية الكحول المضافة في تفاعل الانتقال الإستيري من أهم العوامل التي تؤثر على مردود الديزل الحيوي. في هذا البحث، تم دراسة تأثير نسب مولية مختلفة من الميتانول إلى الزيت من 1:2 ، 1:4 ، 1:8 و 1:10 عند درجة حرارة  $60^\circ\text{C}$  ، كمية الحفاز (2% من وزن الزيت) خلال زمن تفاعل قدره 180 دقيقة.

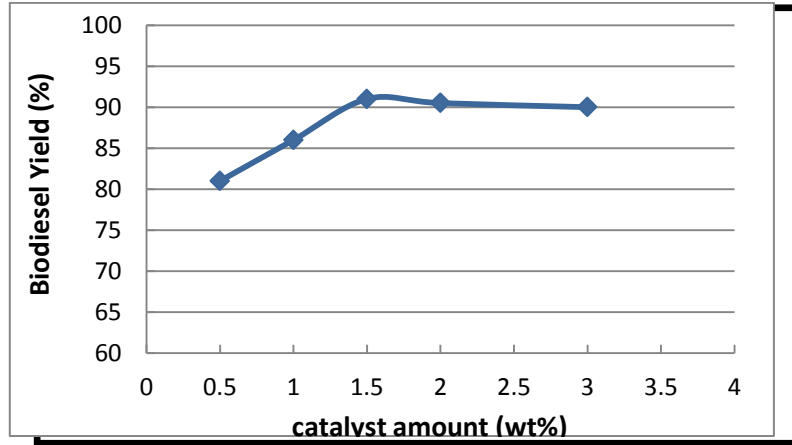


تأثير نسبة الميثانول إلى الزيت على مردود الديزل الحيوي

الشكل 2:

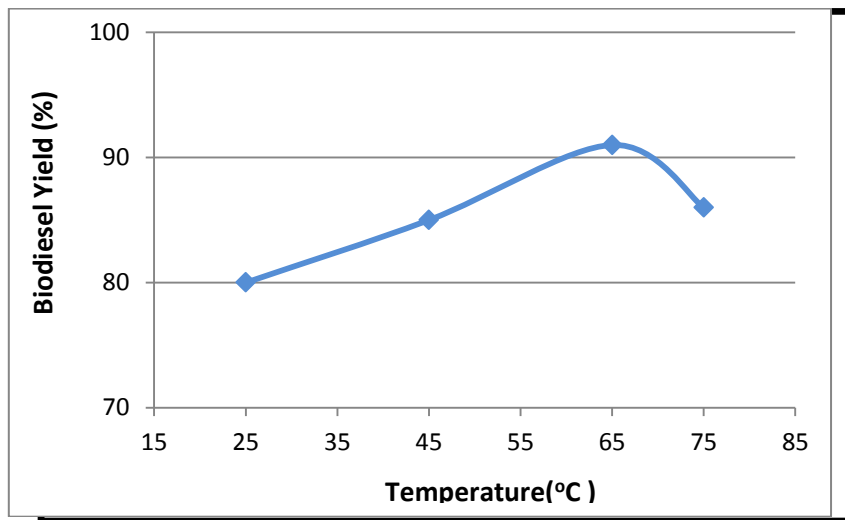
دللت النتائج كما هو موضح في الشكل (2) إلى ازدياد في مردود الديزل الحيوي مع زيادة النسبة المولية للكحول (الميثانول) إلى الزيت المستخدم أي من 1:2 إلى 1:8 لتسجل 90.4 % عند النسبة 1:8 حيث تعتبر كمية الميثانول عند هذه النسبة كافية لتحويل الزيت إلى ديزل حيوي. أما عند زيادة نسبة الميثانول إلى النسبة 1:10 لاحظنا انخفاضاً في مردود الديزل الحيوي وهذا دليل حدوث إعاقة للتفاعل من خلال زيادة انحلالية الجليسرين في محلول التفاعل مما يجعل فصل الجليسرين عن محلول التفاعل صعباً، كما أن وجود الجليسرين في محلول التفاعل يزيح التفاعل بالإتجاه العكسي (باتجاه المواد المتفاعلة) وبذلك ينخفض مردود الديزل الحيوي [27]. وعليه تعد النسبة المولية (1:8) هي النسبة الأمثل لإنتاج الديزل الحيوي من زيوت المطاعم وهذا ماتم إثباته على معظم الزيوت المستعملة في الدراسات السابقة [28].

**1-2- دراسة تأثير كمية الحفاز على مردود الديزل الحيوي من العوامل التي يمكن أن تؤثر على مردود التفاعل**  
نذكر كمية الحفاز، في هذا البحث تم دراسة تأثير كمية الحفاز على مردود التفاعل بنسب وزنية مختلفة % 0.5, 1, 2, 3 من وزن الزيت، عند درجة حرارة 60 °C ، النسبة المولية للميثانول إلى الزيت 1:8 mol خلال زمن تفاعل 180 دقيقة. دللت النتائج كما هو موضح في الشكل (3) إزدياد مردود التفاعل مع زيادة كمية الحفاز من 0.5% إلى 1.5% ويعزى ذلك إلى أن زيادة كمية الحفاز تؤدي إلى زيادة عدد المراكز الفعالة والتي تؤدي إلى تحسين مساحة السطح النشطة للعامل الحفاز الذي يشارك في تفاعل الانتقال الإستيري وبالتالي تعزيز مردود وقود الديزل الحيوي. كما دللت النتائج إلى إنخفاض المردود عند زيادة الكمية عن 1.5% ويعود ذلك إلى أن الكمية الزائدة من الحفاز تزيد من لزوجة النظام إلى الحد الذي لا يتم فيه الوصول إلى الخلط المناسب حيث يلعب معامل الانتشار دوراً كبيراً على المردود [29,30]. وكذلك عند استخدام النسب الأقل من 2% يلاحظ انخفاض في المردود ويعود ذلك إلى أن كمية المراكز الفعالة للحفاز غير كافية لإنجاز التفاعل بشكل تام وعليه، تم تثبيت كمية الحفاز (1.5% من وزن الزيت) كأفضل نسبة للحفاز في تفاعل الانتقال الإستيري لنفايات زيوت المطاعم المعدة للصراف لإنتاج أعلى مردود للديزل الحيوي 91%.



الشكل 3: تأثير كمية الحفاز على مردود الديزل الحيوي.

**1-3-دراسة تأثير درجة الحرارة على مردود الديزل الحيوي** تم دراسة تأثير درجة الحرارة على مردود التفاعل عند درجات الحرارة متباينة  $25^{\circ}\text{C}$ ،  $45^{\circ}\text{C}$ ،  $65^{\circ}\text{C}$  و  $75^{\circ}\text{C}$  عند النسبة المولية للكحول إلى الزيت (1:8)mol، كمية حفاز (1.5 % من وزن الزيت) خلال زمن تفاعل قدره 180 دقيقة. أظهرت النتائج كما موضح في الشكل (4) ازدياد مردود التفاعل مع زيادة درجة الحرارة إلى  $65^{\circ}\text{C}$  ويرجع ذلك إلى زيادة سرعة تفاعل الانتقال الإستيري بسبب انخفاض لزوجة الزيت وتحسين عملية الامتزاج بين المواد الأولية وزيادة حركية الجزيئات المتفاعلة وبالتالي ازدياد مردود الديزل الحيوي ليصل إلى 91 % [31].

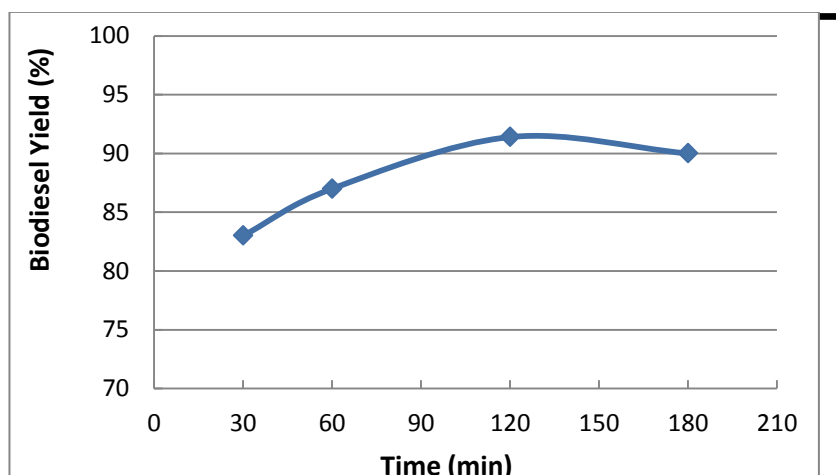


الشكل 4: تأثير درجة الحرارة على مردود الديزل الحيوي

و عند رفع درجة الحرارة إلى  $75^{\circ}\text{C}$  نلاحظ إنخفاض ملموس في مردود الديزل الحيوي و قد يعود السبب إلى تجاوز نقطة غليان الميثانول والذي بدوره أدى إلى إنخفاض في المردود وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [29،32]. ولذلك اعتبرت درجة حرارة  $65^{\circ}\text{C}$  هي درجة الحرارة المثلى للتفاعل.

**1-4-دراسة تأثير زمن التفاعل على مردود الديزل الحيوي** تم دراسة تأثير زمن التفاعل على المردود عند الفترات الزمنية (30. 60. 90. 120. 180) دقيقة، عند ثبات المتغيرات الأخرى من درجة حرارة  $65^{\circ}\text{C}$  و النسبة المولية للميثانول إلى الزيت (1:8 mol) وكمية حفاز (1.5% من وزن الزيت).

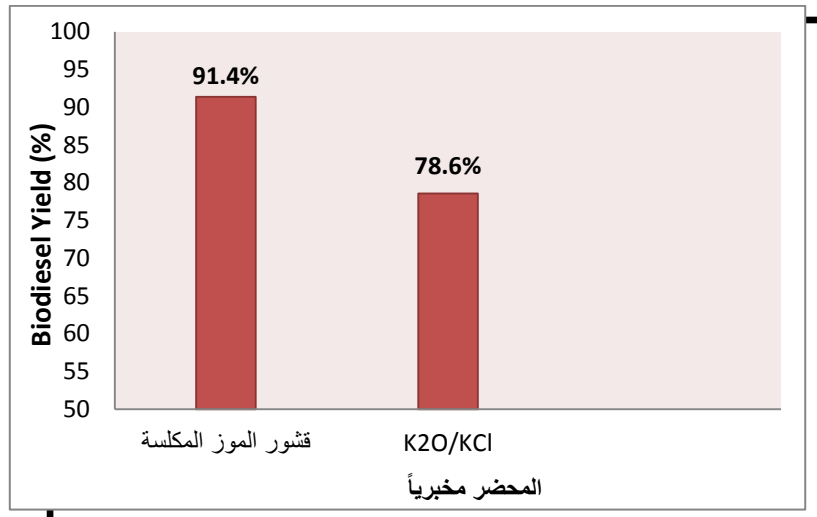




الشكل 5: تأثير زمن التفاعل على مردود الديزل الحيوي.

نلاحظ كما هو موضح في الشكل (5)، إن زيادة زمن التفاعل من 30 إلى 120 دقيقة أدى إلى زيادة في مردود التفاعل و إن الزمن 120 دقيقة كان هو زمن التفاعل الأمثل إذ فيه أعلى مردود للديزل الحيوي 91.4%. عند العمل عند زمن تفاعل أعلى من 120 دقيقة لاحظنا انخفاضاً ملموساً على مردود الديزل الحيوي ويعزى سبب ذلك الى احتمالية تحلل الديزل الحيوي الناتج مع زيادة زمن التفاعل وإزاحة التفاعل بالإتجاه العكسي مما يؤثر على مردود التفاعل [29]. وبناء عليه، تم تثبيت زمن التفاعل على 120 دقيقة كأفضل زمن لإجراء تفاعل الانتقال الإستيري وبالتالي الحصول على مردود عال للمنتج، وهذا يتوافق مع الدراسات السابقة [33].

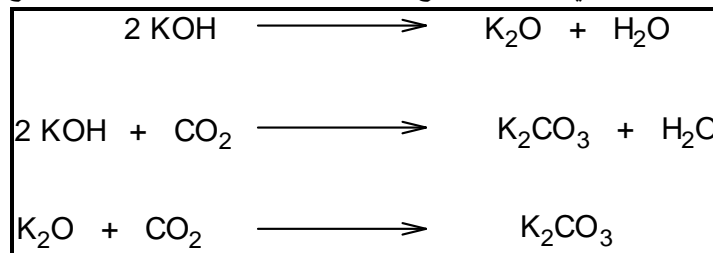
**2- دراسة تأثير نوع الحفاز على مردود تفاعل الديزل الحيوي المحضر من زيوت المطاعم المستعملة و المعدة للصرف**  
يؤدي وجود الحفاز إلى زيادة معدل التفاعل وبالتالي زيادة مردود المنتج [34]. في هذا البحث، تم دراسة تأثير نوعين من الحفازات (الأول - حفاز مشتق من نفايات قشور الموز والتي تم تكلسيها عند الدرجة 500 °C، والثاني - حفاز محضر مخبرياً (K<sub>2</sub>O/KCl) على مردود التفاعل عند الشروط المثلى للتفاعل من النسبة المولية للميتانول إلى الزيت وهي 1:8 mol، كمية الحفاز 1.5% من وزن الزيت، و درجة حرارة التفاعل 65 °C خلال زمن تفاعل ساعتين. وقد سجلت النتائج أعلى مردود للديزل الحيوي 91.4% باستخدام نفايات قشور الموز المكلسة كحفاز فعال منخفض التكاليف (الشكل 6).



الشكل 6: دراسة تأثير الحفازات المحضرة على مردود تحضير الديزل الحيوي

اعتماداً على الدراسات المرجعية [35]، بينت أنماط XRD لحفاز قشور الموز التي تم تكليسها عند الدرجة 500 °C و الدرجة 600 °C إلى وجود قمم مميزة تقع أو تم تخصيصها لطور أكسيد البوتاسيوم و قمم أخرى لكلوريد البوتاسيوم وبالتالي يمكن القول بان أكسيد البوتاسيوم K<sub>2</sub>O و كلوريد البوتاسيوم KCl يعتبران المكونين الرئيسيين لقشور الموز المكلسة. بالإضافة إلى ذلك، إن نمط XRD عند الدرجة 500 °C مشابه لنمط التكليس عند الدرجة 600 °C ما يعني أن نظام أكسيد البوتاسيوم و كلوريد البوتاسيوم تم تشكيله بالفعل بتكليس قشور الموز تحت درجة حرارة التكليس 600 °C و البالغة 500 °C. وعليه تم اعتماد الدرجة 500 °C كدرجة حرارة لتكليس قشور الموز في الدراسة الحالية و المستخدمة كحفاز في تفاعل تحضير الديزل الحيوي. أما بخصوص الحفاز K<sub>2</sub>O/KCl و الذي تم تحضيره مخبرياً بحيث يشابه الحفاز المشتق من قشور الموز المكلسة من حيث التركيب الكيميائي. اعتماداً على الدراسات المرجعية [36]. تبين أن درجة تكليس الحفاز KOH يؤثر على التركيب الكيميائي فمثلاً، عند الدرجة 300°C تحول KOH إلى K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, O<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub> و عند الدرجة 400°C سيبدأ بتحويل K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. عند درجة الحرارة أكبر من 700 °C يتم تحويل K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> إلى K<sub>2</sub>O

(الشكل 7). وفيما يلي معادلات توضح تشكل K<sub>2</sub>O بخصائص قلبية أقل مقارنة مع K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> يتميز



الشكل 7: تأثير درجة التكليس على تحولات هيدروكسيد البوتاسيوم.

وعليه، إن الحفاز المحضر مخبرياً K<sub>2</sub>O/KCl أظهر أداءً حفيظاً مختلفاً في تفاعل تحضير الديزل الحيوي على الرغم من تشابه التركيب الكيميائي مع الحفاز الأول المشتق من نفايات قشور الموز المكلسة عند الدرجة 500 °C. تعزى هذه الاختلافات إلى البنية المجهرية الخاصة لحفاز نفايات قشور الموز المكلسة [35].

**3- التحليل الطيفي باستخدام الأشعة تحت الحمراء** تم استخدام مطياف FTIR لمراقبة تفاعل الانتقال الإستيري والتأكد من نجاح سير التفاعل. بما أن الزيت عبارة عن ثلاثي استر و الديزل الحيوي المحضر عبارة عن مثيل الاستر وبالتالي لا نلاحظ فرق كبير بين طيف IR للزيت المستخدم (الشكل 8 ، الجدول 1) و طيف IR للديزل الحيوي (الشكل 9، الجدول 2). الاختلاف الذي يمكن ملاحظته هو القمم التي تتراوح بين  $1500\text{cm}^{-1}$ – $1000\text{cm}^{-1}$ ، وبالتحديد، قمم  $1163\text{cm}^{-1}$  و  $1097\text{cm}^{-1}$  في عينة الزيت المستخدم. تتوافق القمة عند  $1163\text{cm}^{-1}$  في عينة الزيت المستخدم مع إهتزاز التمديد لمجموعة (C-O) المرتبطة بـ  $\text{CH}_2$  والتي تتحول الى القمة عند  $1168\text{cm}^{-1}$  في طيف وقود الديزل الحيوي. لوحظت القمم عند  $1195\text{cm}^{-1}$  و  $1436\text{cm}^{-1}$  في عينة الديزل الحيوي المرتبطة باهتزازات الإنحناء والتذبذب لمجموعة (CH<sub>3</sub>-O) والتي لم تتواجد في طيف الزيت المستخدم. تعود القمم بين  $1435\text{cm}^{-1}$  إلى  $1460\text{cm}^{-1}$  في طيف الديزل الحيوي للإنحناء غير المتمائل للميثان (CH<sub>3</sub>-) والتي تثبت بوضوح تحول الزيت المستخدم الى وقود الديزل الحيوي وهذا يتوافق مع دراسات سابقة والتي تبين تحول مجاميع الأستر في الجلسريد الثلاثي  $\text{R}_1\text{-CO-OR}$  إلى مجموعات مثيل الأستر  $\text{R}_1\text{-CO-(OCH}_3\text{)}$  و بالتالي يعتبر الدليل الواضح على تحول الغليسريد الثلاثي إلى الديزل الحيوي FAME [37].

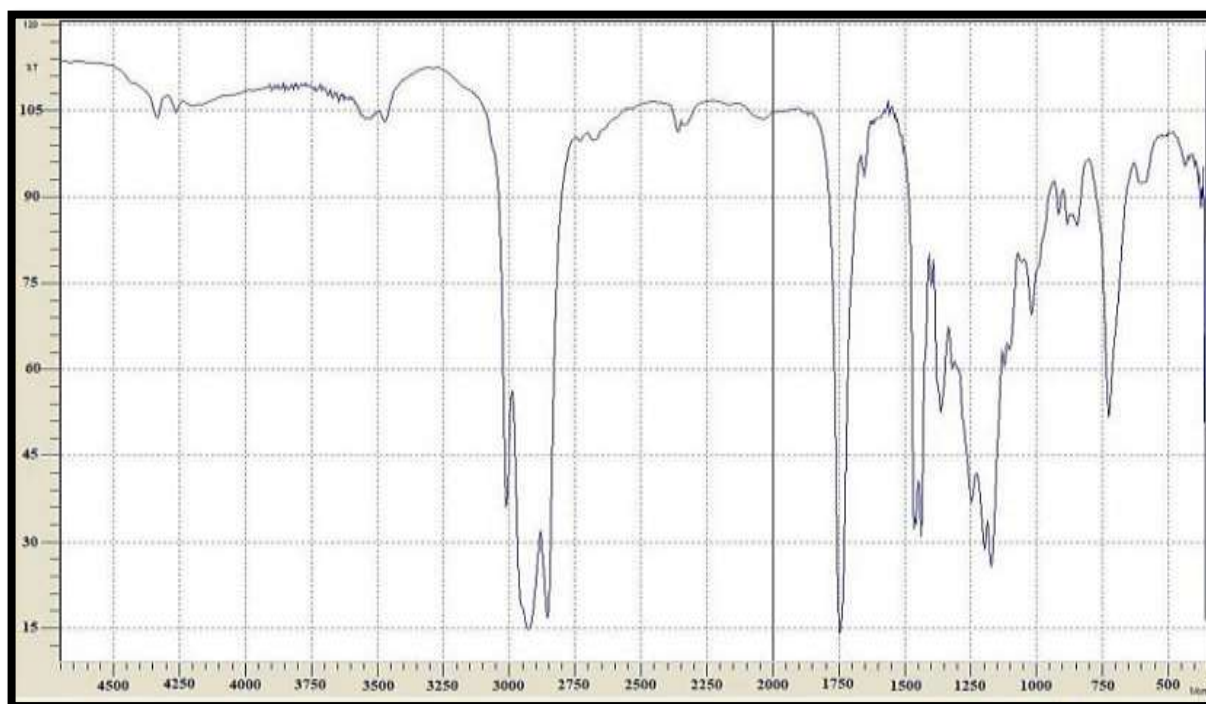


الشكل 8: طيف IR لعينة زيوت المطاعم المستعملة والمعدة للصرف.

الجدول 1: طيف الأشعة تحت الحمراء لعينة زيت المطاعم المستعملة و المعدة للصرف

الامتصاص الموافق $\text{Cm}^{-1}$	الزمرة الوظيفية
721	$\text{CH}_2$ - rocking
1375	Bending vibration of $\text{CH}_2$ group
1750	C=O ester stretch

1163	C–O stretching
1456	Bending vibration of the CH <sub>2</sub>
2925	stretching CH <sub>2</sub>



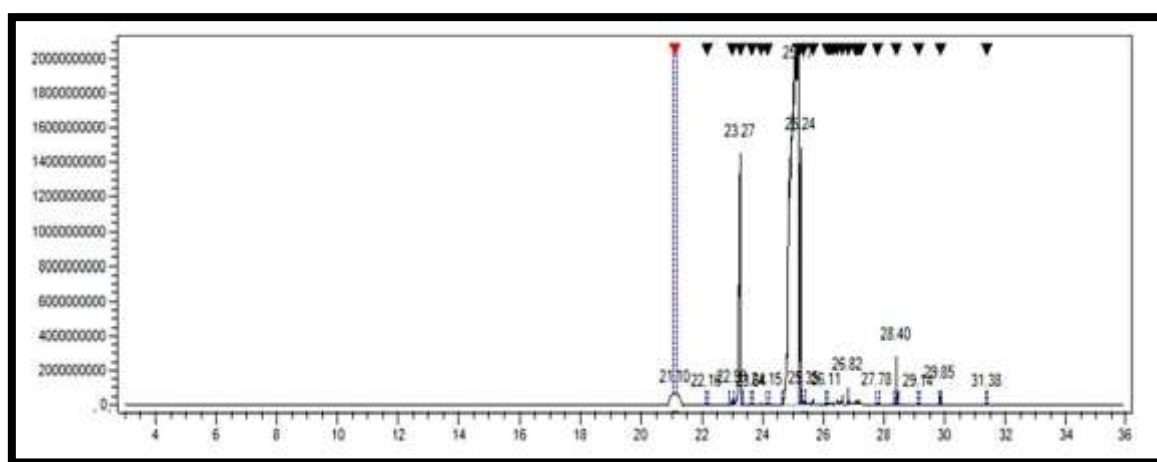
الشكل 9: طيف IR لعينة الديزل الحيوي المحضر.

الجدول 2: طيف الأشعة تحت الحمراء للديزل الحيوي المحضر

الامتصاص الموافق $\text{Cm}^{-1}$	الزمرة الوظيفية
721	CH <sub>2</sub> - rocking
1195	Split C–O stretching
1168	
1245	CH <sub>3</sub> -O stretching
1363	Bending vibration of CH <sub>2</sub> group
1434	CO–O–CH <sub>3</sub> Methyl ester group
1463	CH <sub>2</sub> -In-plane bend
1750	C=O ester stretch
2933	CH <sub>2</sub> - Stretching

## 4- نتائج التحليل باستخدام تقنية Gc-MS

تم تحديد التركيب الكيميائي لعينة لديزل الحيوي المحضر من زيوت المطاعم المستعملة و المعدة للصراف باستخدام جهاز الكروماتوغرافية الغازية المزود بمطيافية الكتلة Gc-MS المتوفر في هيئة الطاقة الذرية بدمشق، نلاحظ من الشكل (10) كروماتوغرام للديزل الحيوي المحضر من زيوت المطاعم المستعملة والمعدة للصراف بوجود حفاز مشتق من نفايات قشور الموز والتي تم تكلسيها عند الدرجة 500 °C، عند الشروط المثلثي للتفاعل من النسبة المولية للميتانول إلى الزيت وهي 1:8 mol، كمية الحفاز 1.5% من وزن الزيت، و درجة حرارة التفاعل 65 °C خلال زمن تفاعل ساعتين. إذ تظهر القيم أنواع ميتيلات الإسترات المقابلة ونسبها المئوية، وهذا يدل على تحول الزيت إلى الديزل الحيوي ونجاح عملية الانتقال الإستيري.



الشكل 10: كروماتوغرام الديزل الحيوي المحضر من زيوت المطاعم المستعملة و المعدة للصراف.

ويوضح الجدول (3) التركيب الكيميائي الديزل الحيوي المحضر Fatty Acid Methyl Ester FAME.

الجدول 3: التركيب الكيميائي لعينة الديزل الحيوي المحضر.

RT (min)	Compound	Molecular Formula	MW(g/mol)	Area %
21.10	Tridecanoic acid, methyl ester	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228.37	0.1
22.99	Hexadecenoic acid, methyl ester, (Z)-7	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	268.44	0.1
23.27	Hexadecanoic acid, methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.45	12.1
25.17	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296.49	78.1
25.24	Methyl stearate	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298.50	7.4
25.35	9,12-Octadecadienoic acid, methyl ester,(E,E)-	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294.47	0.1

25.65	11,14-Eicosadienoic acid, methyl ester	C <sub>21</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	322.53	0.1
26.22	Z,Z,Z-4,6,9-Nonadecatriene	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub>	266.51	0.1
26.45	9,12,15-Octadecatrienoic acid, methyl ester,(Z,ZZ)-	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292.46	0.2
26.62	9-Octadecenoic acid (Z)-, methyl ester	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296.49	0.2
26.82	Pentadecanoic acid, 14-methyl-, methyl ester	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.45	0.3
28.40	Tridecanoic acid, methyl ester	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228.37	0.8
29.14	Decanoic acid, methyl ester	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186.29	0.2
29.85	Decanoic acid, methyl ester	C <sub>11</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	186.29	0.2

RT= Retention Time (min) , MW = Molecular Weight (g/mol)

##### 5- توصيف الديزل الحيوي المحضر تم قياس معظم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للديزل الحيوي المحضر

ومقارنتها مع مواصفات القياسية الأمريكية (ASTM)، والمنظمة الأوروبية (EN) ومنها:

- الكثافة و الوزن النوعي Density and Specific Gravity ،
- اللزوجة الحركية Kinematic Viscosity.
- مقياس الكثافة حسب معهد النفط الأمريكي API gravity ،
- نقطة الوميض Flash Point
- درجة الإنسكاب Pour Point
- نقطة الأنيلين Aniline Point
- معامل الديزل Diesel Index
- رقم السيتان Cetane Number
- محتوى الماء Water Content%
- قرينة الحموضة Acid Index .

الجدول 4 الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المحضر بالمقارنة مع (EN) و (ASTM)

الديزل الحيوي Biodiesel	الديزل الحيوي Biodiesel	الديزل البترولي 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 <sup>3</sup> )، 15.5 °C
3.5- 5.0	1.9- 6.0	1.9- 4.5	5.5	اللزوجة الحركية، 40°C
.....	0.88	0.850	0.89	الوزن النوعي، 15.5 °C
.....	29.2	34.97	27.4	API gravity
.....	.....	69	87	نقطة الأنيلين (°C)
.....	.....	51	51.67	معامل الديزل
51mini.	47mini.	46	47.4	رقم السيتان
< 0.5	< 0.8	.....	0.5	قرينة الحموضة mg KOH/g
101mini.	130mini.	60-80	186	نقطة الوميض (°C)
.....	-15 to -16	-35 to -15	-2	درجة الإنسكاب (°C)
500mg/kg	0.03	0.05max	0.01	محتوى الماء (%)

دلت النتائج الموضحة في الجدول (4) أن الخصائص الفيزيائية والكيميائية للديزل الحيوي المحضر في هذا البحث كانت مطابقة للمواصفات المثبتة عالمياً [38،39].

### الاستنتاجات والتوصيات:

#### الاستنتاجات

- ✓ إمكانية تحضير حفاز فعال ، منخفض التكاليف مشتق من نفايات زراعية ( نفايات قشور الموز ) لإنتاج وقود الديزل الحيوي من زيوت المطاعم المستعملة والمعدة للصرف.
- ✓ إن مردود الديزل الحيوي تأثر بشكل كبير بنوع الحفاز المستخدم و بتغير شروط التفاعل حيث لوحظ تسجيل مردود عال 91.4 % باستخدام الحفاز المشتق من نفايات قشور الموز تحت شروط التفاعل المثلى وهي: النسبة المولية للميثانول إلى الزيت ( 1:8 mol )، كمية الحفاز (1.5 % من وزن الزيت)، خلال زمن تفاعل قدره 120 دقيقة وعند درجة حرارة التفاعل 65°C.
- ✓ الديزل الحيوي المنتج من زيوت المطاعم المستعملة والمعدة للصرف مطابق للمواصفات القياسية العالمية.

#### التوصيات

- السعي لإيجاد محفزات أخرى مشتقة من نفايات زراعية تكون فعالة ومنخفضة التكاليف لتطبيقها في إنتاج وقود الديزل الحيوي وبالتالي تكون صديقة للبيئة.

- تنمية المزروعات المنتجة للزيوت غير الصالحة للأكل مثل نبتة الجاتروفا والاستفادة منها في إنتاج الديزل الحيوي، وتجدر الإشارة إلى أن الجاتروفا من المحاصيل غير الغذائية، تزرع في الأراضي شبة القاحلة وتروى بمياه الصرف الصحي.

## References:

- [1] Mohammed, L. J., Richard, J. B., Wiljitha, S., Ian, M. O. H., and Zoran, D. R., The use of artificial neural networks for identifying sustainable biodiesel feedstocks Energies, 2013, 6,3764–806.
- [2] Muthusamy, B., Subramaniapillai, N., *Banana peduncle – A green and renewable heterogeneous base catalyst for biodiesel production from Ceiba pentandra oil*. Renewable Energy, 2020,146, 2255–2269.
- [3] Abdallah, S., Elgharbawy, Sadik, W . A., Olfat, M. S., Mosaad, A. K., A Review on Biodiesel Feedstocks and Production Technologies, Journal of the Chilean Chemical Society, 2021, 6, 12-27.
- [4] Vonorate , A., Papayannakos, N., Comparative Analysis of biodiesel Versus Green Diesel, Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment,2014, 3, 3 -23.
- [5] Yuanhao, Z., Yan, H., *Converting waste cooking oil to biodiesel in China: Environmental impacts and economic feasibility*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 140, 1016-1020.
- [6] Borges, M. E., Daz, L., *Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012, 16, 2839–2849.
- [7] Mufsir, K., Mohammed, Siddiqui, R. H., Production of biodiesel from waste cooking oil using ZnCuO/N-doped graphene nanocomposite as an efficient heterogeneous catalyst. Arabian Journal of Chemistry, 2021, 14, 102982.
- [8] Wenle, X., Haitao, L., *Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil*. Molecular Catalysis, 2006, 1,1–9.
- [9] Kibazohi, O., Sangwan, R. S., *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, 35,1352–1356.
- [10] Herliana, I., Simanjuntak, W., Pandiangan, K. D., *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, 2021, 10,1742-1749.
- [11] Kalyani, R., Lalthazuala, R., 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, 839-848.
- [12] Puneet, V., Gaurar, D., Effect of Short Chain Alcohols on Yield of Biodiesel Produced from Pongamia, Materials Today, 2018, 5 22916-22921.
- [13] Sang, H. P., Neelam, K., Seungin, L., Kathryn, Y., Matthew, D. R., Lennox, H., Whitney, H., Syed, H., Marlyne, S., Evan, S., Anirudh, V. and David, P. P., Biodiesel Production From Locally Sourced Restaurant Wase Cooking Oil and Grease Synthesis, Characteriyation, and Performance Evaluation, American Chemical Society, 2019, 4, 7775 - 7754.



- [14] Pak, J. B., Muhammad, W. M., Ahmad, A., Zahed, M., Biodiesel Production Using Eruca Sativa Oil: Optimization and Characterization, *Pakistan Journal of Botany*, 2012, 1111-44,1120.
- [15] Kaniz, F., Mohammad, R. U., Sukanata, K. M., Maksudur, R., Preparation of Biodiesel using Sulfuric Acid as a Catalysts, *International Conference on Engineering Research, Innovation and Education*, 2013, 10, 1141-1155.
- [16] Marimuthu, P., Marimuthu, M., Prabu, K., Kalaivani, P. R., Nagappan, R., and Thirumalais, W. R., Synthesis of Biodiesel using the Mg/Al/Zn Hydrotalcite/ SBA- 15 Nanocomposite Catalyst, 2019, 4, 3500-3507.
- [17] Mohsen, A., Seyed, M., Safieddin, A., Mohammad, R., Biomass Conversion and Biorefinery, A Study on Biodiesel Production using A agricultural Wastes and Animals Fats, 2012, 4, 96-114
- [18] Yie, H. T., Mohammad, O. A., Cirilo, N. H., Yun, H. T., Waste Ostrich and Chicken-Eggshells as Heterogeneous Base Catalyst for Biodiesel Production from Used Cooking Oil, Catalyst Characterization and Biodiesel Yield Performance. *Applied Energy*, 2015, 160, 58–70.
- [19] Sanjay, B., Biswajit, N., and Pranjali, K., Application of agro-waste derived material as heterogenous base catalysts for biodiesel synthesis, *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 2018, 10, 5135-3197
- [20] Subramania, P. N., Meera, S. B., 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, 248-254.
- [21] Eriola, B., Aramide, M. A., Tunde, V. O., Banana peels as a biobase catalyst for fatty acid methyl esters production using Napoleon's plume ( Bauhinia monandra) seed oil: A process parameters optimization study, *Energy*, 2016, 103, 797-806.
- [22] Ismail, J. M., Yusufu, A. C. J., Thomas Kivevele, Fast rate production of biodiesel from Neem seed oil using a catalyst made from banana peel ash loaded with metal oxide (Li-CaO/Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020, 1,1 -11
- [23] Matham, A. S., Houghton, J. A., Lucas, T. C., Moreno, A., *Green Chemistry*, 2016, 18, 5280 - 5287.
- [24] Johann, F. O., Susana, R. C., Banana Skin, A Novel Waste for Laccase Production by Trametes Pubescens under Solid State Condition. Application to Synthetic Dye Decolouration, *Dyes and Pigments*, 2007, 75, 32 -43.
- [25] Marita, L. G., Mannel, E. S., Experimental Evidences for a new Model in the description of the Adsorption - Coupled Reduction of Cr (VI) by Protonated Banana Skin, *Bioresource Technology* 2013, 139, 181 - 189.
- [26] Mohades, M. 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, 1177-1196.
- [27] Idris, A. M., *The effects of alcohol to oil molar ratios and the type of alcohol on biodiesel production using transesterification process*. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2016, 2, 21-31.
- [28] Puneet, V., Sharma, M. P., *Review of process parameters for biodiesel production from different feedstocks*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2016, 62, 1063–1071.
- [29] Wuttichai, R., Theeranun, S., Yoosuk, B., Promarak, V., *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.

- [30] Özlem, B., Tuba, H. D., *Use of sugar industry waste catalyst for biodiesel production*. Fuel, 2021, 286, 119-127.
- [31] Xing, X. Y., Gui, R. B., *Catalytic transesterification to biodiesel at room temperature over several solid bases*. Energy Conversion and Management, 2018, 164, 112-121.
- [32] Saima, N., Arif, N., *Eco-benign approach to produce biodiesel from neem oil using heterogeneous nano-catalysts and process optimization*. Environmental Technology & Innovation, 2021, 22, 101-110.
- [33] Feviz, Y., *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, 115-128.
- [34] Baskar, T., Pravin, R. S., Bagavathi, M., Sirinvasan, R. and Lin, L., *Catalysis in biodiesel production - a review*, 2018, 2, 1 -22.
- [35] Mingming, F., Hao, W., Min, S., Pingb, Z., Pingpin, J., *Well - dispersive K<sub>2</sub>O- KCl alkaline catalyst derived from waste banana peel for biodiesel synthesis*, 2019, 4, 322 - 327.
- [36] Maulidiyah, M., Abdul, H. W., Nur, M., Irwan, I., La Ode, A. S., Muhammad, N., *Biointerface Research in Applied Chemistry, Biodiesel Production from crude plam oil using sulfuric acid and K<sub>2</sub>O catalysts through a Two- Stage reaction*. 2022, 12, 3150 - 3160>
- [37] Özlem, B., Tuba, H. D., *Comparison of catalytic activities of Ca-based catalysts from waste in biodiesel production*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 2021, 5, 1-18.
- [38] Sakthivel, R., Mohamed, S. P., *A review on the properties, performance and emission aspects of the third generation biodiesels*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 82, 2970-2992.
- [39] Navdeep, D., Goindi, S., Singh, G., Ajay, S., *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, 424-436.