



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي



كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان : العلوم والتكنولوجيا

شعبة : هندسة طرائق

تخصص : هندسة كيميائية

من إعداد الطلبة :

- عبد اللاوي عبد الله

- صحراوي بشير

- علاوة محمد

## إنتاج الديزل من زيوت المحركات المستعملة

نوقشت يوم: 13/06/2022

لجنة المناقشة

الاسم واللقب	الجامعة	الصفة
د. رواحنة نور الدين	جامعة الوادي	رئيسا
د. رغيوة عبدالله	جامعة الوادي	مناقشا
د. محمد الطيب وصيف خالد	جامعة الوادي	مؤطرا

السنة الجامعية: 2021/2022





الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي



كلية التكنولوجيا

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

ميدان : العلوم والتكنولوجيا

شعبة : هندسة طرائق

تخصص : هندسة كيميائية

من إعداد الطلبة :

- عبد اللاوي عبد الله

- صحراوي بشير

- علاوة محمد

## إنتاج الديزل من زيوت المحركات المستعملة

نوقشت يوم: 2022/06/13

لجنة المناقشة

الصفة	الجامعة	الاسم واللقب
رئيسا	جامعة الوادي	د. رواحنة نور الدين
مناقشا	جامعة الوادي	د. رغيوة عبدالله
مؤطرا	جامعة الوادي	د. محمد الطيب وصيف خالد

السنة الجامعية: 2022/2021

# إهداء 1

الحمد لله الذي لولاه ما جرى قلم وما نطق لسان وبن الله وكرمه ها انا اليوم أكمل مرحلة ومذكرة الماستر

أهدي تخرجي

إليك يا نبع العطاء ورمز العمل والصرامة إليك يا أعز مخلوق في الدنيا "أبي"

الى التي حملتني وهنا ووضعني وهنا إلى "أمي" التي سهرت الليالي لأنام في أمان

إلى أمي التي لو أعطيتها كل ما في الدنيا ما وفيت أجرها، إليك يا أمي يا أعز ما أملك

إلى الذي لم يبخل علي بشيء احتجته الي من سهر وتعب من أجل راحتي

ومهما قلت فلن أوفيكما حقكما مقابل الجهد الذي قدمتموه في رعايتي وتربيتي

أمي وأبي أتما المصباح الذي ينير طريقي بدعوتكما

الى من هو بمثابة الأخ وكان خير سند في مشواري الدراسي صديقي "توفيق"

والى من وقفو بجانبني وشجعوني الى من أشد بهم في الحياة

"أخواتي وإخواني الأعزاء"

إلى أسرتي إلى أصدقائي وزملائي إلى كل من ساهم في حياتي الدراسية

الى كل من ساهم قلبي ولم ينسأهم قلبي إلى كل زملائي أهدي هذا العمل الذي أسأل الله تعالى أن يتقبله خالص

عبد اللاوي عبد الله

## إهداء 2

بسم الله الرحمن الرحيم بعد قوله تعالى

"(وما توفيتني إلا بالله عليه توكلت وإليه أنيب)"

الحمد لله الذي لولاه ما جرى قلم وما نطق لسان وبمن الله وكرمه ها انا اليوم أكمل مرحلة ومذكرة الماستر

أهدي تخرجي

الى من جرع الكأس فارغا ليستقيني قطرة حب الى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم إلى الشمعة التي احترقت

لتنير لي طريق حياتي أبي الغالي،

الى من علمتني إن الحب ليس له عمر وإن العطاء ليس له حدود نبع الحنان أمي الغالية

ها أنا اليوم احقق حلمي وحلمكم حفظكم الله لي جميعاً وجمعني بكم في الدارين

اشكر جميع من كان سنداً لي طيلة المشوار الدراسي من أساتذة وزملاء الدراسة و إخوتي فاللهم احفظهم ويسر لهم درهم

صحراوي بشير

## إهداء 3

بسم الله الرحمن الرحيم بعد قوله تعالى

"وما توفيتي إلا بالله عليه توكلت وإليه أنيب)"

الحمد لله الذي لولاه ما جرى قلم وما نطق لسان وبن الله وكرمه ها انا اليوم أكمل مرحلة ومذكرة الماستر

أهدي تخرجي

الى من جرع الكأس فارغا ليستيني قطرة حب الى من حصد الاشواك عن دربي ليمهد لي طريق العلم الى الشمعة التي احترقت

لتنير لي طريق حياتي أبي الغالي،

الى من علمتني إن الحب ليس له عمر وإن العطاء ليس له حدود نبع الحنان أمي الغالية

ها أنا اليوم احقق حلمي وحلمكم حفظكم الله لي جميعاً وجمعني بكم في الدارين

اشكر جميع من كان سنداً لي طيلة المشوار الدراسي من أساتذة وزملاء الدراسة و إخوتي فاللهم احفظهم ويسر لهم دريهم

علاوة محمد

## شكر وتقدير

إن الحمد لله نحمده حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه كما ينبغي و جلاله و وجهه و عظيم سلطانه و نستعينه و نستغفره و نستهديه . من يهده الله فلا مضل له و من يضلل فلا هادي له و أشهد أن لا إله إلا الله وحده لا شريك له و أن محمدا عبده و رسوله صلى الله عليه و سلم .

إن مما علمنا به ديننا الحنيف أن نذكر الفضل لأهله و أن نشكرهم على صنيعهم معنا و عرفانا بجميلهم علينا , يشرفني و يسرني أن أذكر بالثناء و جزيل الشكر و التقدير أستاذنا الكريم الدكتور محمد الطيب وصيف خالد على كل ما قدمه من عطاء و توجيهات و نصائح لإتمام هذه المذكرة .

كذلك أذكر بالثناء و الوفاء زملائي و أصدقائي الذين لم يدخروا جهدا في مساعدتنا و مساندتنا و حثهم على تجاوز المصاعب بكل عزيمة , فهي كلها عطاء صادق .

أريد هذه الشهادة كالبصمة التي لا تزول و ترافق مدى الحياة .

وختاما أسأل الله العلي القدير أن يبارك لهم في عمرهم و علمهم و أهاليهم و ما لهم و في طاعة الله عز وجل .

# الفهرس

## فهرس المحتويات

الإهداء

شكر وتقدير

الفهرس

قائمة الجداول

قائمة الأشكال

المقدمة العامة

3.....	الفصل الأول: الزيوت
4 .....	1.1 مقدمة
4 .....	2.1 الزيوت النباتية
5 .....	1.2.1 أنواع الزيوت النباتية
5 .....	2.2.1 تصنيف الزيوت النباتية
6 .....	3.2.1 خصائص الزيوت النباتية
6 .....	4.2.1 مكونات الزيوت النباتية
6 .....	3.1 الليبيدات
7 .....	1.3.1 تقسيم الليبيدات
7 .....	1.1.3.1 الليبيدات البسيطة
8 .....	2.1.3.1 الليبيدات المركبة

9	3.1.3.1	الليبيدات المشتقة.....
9	2.3.1	الخصائص الفيزيائية والكيميائية .....
9	1.2.3.1	الخصائص الفيزيائية .....
10	2.2.3.1	الخصائص الكيميائية .....
10	4.1	زيوت المحركات .....
10	1.4.1	نبذة تاريخية .....
11	2.4.1	زيوت التشحيم .....
12	3.4.1	عمليات الحصول على زيت التشحيم .....
13	4.4.1	تركيب زيت التشحيم .....
14	5.4.1	الإضافات .....
14	1.5.4.1	إضافات مقاومة للاحتكاك والتآكل .....
14	2.5.4.1	المواد المضافة المضادة للتآكل والصدأ.....
14	3.5.4.1	إضافات المنظفات .....
15	4.5.4.1	إضافات مضادات الأكسدة .....
15	5.5.4.1	المشتتات .....
15	6.5.4.1	إضافات مزيل الرغوة.....
15	7.5.4.1	إضافات الضغط الشديد .....
15	8.5.4.1	إضافات تعمل على تحسين نقطة الصب .....
15	9.5.4.1	إضافات محسن لمؤشر اللزوجة.....
16	10.5.4.1	إضافات معدل الاحتكاك.....

16	11.5.4.1 المواد المضافة الأساسية.....
16	12.5.4.1 الإضافات المضادة للاستحلاب.....
16	6.4.1 دور مواد التشحيم.....
17	7.4.1 طبيعة الزيوت.....
17	1.7.4.1 الزيت المعدني Minéral.....
19	2.7.4.1 الزيت الاصطناعي Synthétique.....
20	3.7.4.1 الزيت شبه الاصطناعي Semi-synthétiques.....
20	8.4.1 مقارنة بين الزيوت المعدنية والاصطناعية.....
20	1.8.4.1 الزيوت المعدنية.....
21	2.8.4.1 الزيوت الاصطناعية.....
21	9.4.1 تركيب زيوت المحركات.....
22	10.4.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية.....
22	1.10.4.1 اللزوجة.....
23	2.10.4.1 مؤشر اللزوجة.....
23	3.10.4.1 الكثافة.....
24	4.10.4.1 معامل الانكسار.....
24	5.10.4.1 نقطة الوميض.....
24	6.10.4.1 نقطة الصب.....
24	7.10.4.1 مؤشر الحموضة أو جرعة الحموضة الكلية (TAN).....
25	8.10.4.1 مؤشر الأساسيات أو الجرعة الأساسية الكلية (TBN).....

25	9.10.4.1 محتوى الماء
25	10.10.4.1 التزليق
25	11.10.4.1 اللون
25	11.4.1 الزيوت المستعملة في الجزائر
26	12.4.1 زيوت التشحيم المستعملة
26	1.12.4.1 الزيوت المستعملة النظيفة
27	2.12.4.1 الزيوت المستعملة السوداء
29	13.4.1 تأثير زيوت المحركات المستعملة على البيئة والصحة
29	1.13.4.1 تأثيرها على البيئة
30	2.13.4.1 تأثيرها على الصحة
31	14.4.1 إعادة تدوير الزيوت المستعملة
31	1.14.4.1 طرق استعادة الزيوت المستعملة
32	2.14.4.1 خطوات استعادة الزيت المستخدم
32	3.14.4.1 عملية استعادة الزيت المستعمل:
<b>35</b>	<b>الفصل الثاني: الديزل</b>
36	1.11 المقدمة
36	2.11 الديزل
36	1.2.11 مكونات الديزل
37	2.2.11 الخصائص الفيزيائية والكيميائية
37	1.2.2.11 الكثافة

38	2.2.2. اللزوجة
38	3.2.2. نوع الاشتعال
38	4.2.2. رقم السيتان
39	5.2.2. محتوى الكبريت
39	6.2.2. مقدار الرماد
39	7.2.2. مقدار الماء و الشوائب
39	8.2.2. درجة الوميض
40	9.2.2. درجة التدفق
42	3.2. إضافات وقود الديزل
42	1.3.2. إضافات لتحسين رقم السيتان
42	2.3.2. إضافات منظفات الديزل
43	3.3.2. مواد المضافة لتحسين الاحتراق وتقليل انبعاث الدخان
43	4.2. الملوثات المنبعثة من الديزل
44	5.2. مخاطر الديزل
44	1.5.2. التسمم بالهيدروكربونات
45	2.5.2. خطر نشوب حريق / انفجار
45	3.5.2. المخاطر البيئية
45	3. الديزل الحيوي
45	1.3. لمحة تاريخية
46	2.3. تعريف الديزل الحيوي

47	3.3.ii التعريف التقني لكلمة بيو ديزل
48	4.3.ii التركيبة الكيميائية للديزل الحيوي
48	5.3.ii اصطلاحات عامة للبيو ديزل
48	6.3.ii مزايا الديزل الحيوي
49	7.3.ii العيوب الديزل الحيوي
49	8.3.ii خصائص الديزل الحيوي
50	9.3.ii مميزات الديزل الحيوي
52	10.3.ii استخدام الديزل الحيوي
54	<b>الفصل الثالث: إنتاج الديزل من زيوت المحركات المستعملة</b>
55	1.iii المقدمة
55	2.iii طرق إنتاج الديزل من الزيوت
56	1.2.iii التخفيف
57	2.2.iii المستحلب
58	3.2.iii الانحلال الحراري
59	4.2.iii الأسترة الانتقالية
59	1.4.2.iii نبذة تاريخية
59	2.4.2.iii تعريف الانتقال الإستيري
59	3.4.2.iii الأسترة الانتقالية
60	4.4.2.iii الهدف من تفاعل الأسترة
60	5.4.2.iii المواد الخام الرئيسية المستخدمة في الأسترة

6.4.2.III العائلات الرئيسية للمحفزات المستخدمة في عملية الأسترة ..... 61

7.4.2.III العوامل المؤثرة على تفاعل الأسترة ..... 61

8.4.2.III مراحل إنتاج الديزل ..... 62

**الخاتمة**

**قائمة المصادر والمراجع**

**الملخص**

## قائمة الجداول

## قائمة الجداول

- الجدول ا. 1 عائلات الزيوت الاصطناعية..... 20
- الجدول ا. 2 الزيوت المنتجة من نفايات الزيوت النظيفة..... 27
- الجدول ا. 3 الزيوت المنتجة من نفايات الزيوت السوداء..... 28
- الجدول ا. 4 المركبات الملوثة للزيوت المستعملة..... 31
- الجدول ا. 1.1 الخصائص الكيميائية والفيزيائية لوقود الديزل ..... 41
- الجدول ا. 1.1.1 عمليات الانحلال الحراري حسب ظروف التشغيل..... 58

## قائمة الأشكال

## قائمة الأشكال

- الشكل 1.1 الصيغة الكيميائية للدهون الثلاثية. .... 4
- الشكل 1.2 صيغة الليبيدات. .... 7
- الشكل 1.3 صيغة الجليسيريدات. .... 7
- الشكل 1.4 صيغة الشموع. .... 8
- الشكل 1.5 صيغة الستيرويدات. .... 8
- الشكل 1.6 مؤشر الدول المنتجة لزيوت التشحيم. .... 12
- الشكل 1.7 تصنيع الزيت الأساسي المعدني من البترول. .... 13
- الشكل 1.8 تركيب زيت التشحيم. .... 13
- الشكل 1.9 تصنيف الزيوت المعدنية وفقا لأساس التراكيب الجزيئية. .... 18
- الشكل 1.10 تركيب زيوت المحركات. .... 22
- الشكل 1.11 تأثير الزيوت المستعملة على البيئة. .... 30
- الشكل 1.12 عملية استعادة نفايات الزيوت. .... 34
- الشكل 1.1 مكونات وقود الديزل. .... 37
- الشكل 1.2 صيغة سكسنميد succins imides. .... 43
- الشكل 1.3 إحصائيات الإنتاج العالمي للديزل الحيوي سنة 2022. .... 47
- الشكل 1.4 دورة وقود الديزل الحيوي. .... 53
- الشكل 1.1 طرق إنتاج الديزل. .... 56
- الشكل 1.2 معادلة توضح التفاعل الكيميائي العام لإنتاج الديزل. .... 53
- الشكل 1.3 إحصائيات الإنتاج العالمي للديزل سنة 2022. .... 63

## المقدمة العامة

### المقدمة العامة

إن توفير مصادر متجددة للطاقة أحد أهم التحديات التي تواجه البشرية في القرن الحادي والعشرين، فقد واكب التقدم العلمي والتكنولوجي والصناعي إزدياد الطلب بشكل حاد على كافة مصادر الطاقة، وبالرغم من الأبحاث التي يتم إجراؤها لتطوير مصادر متجددة للطاقة من أجل ضمان الاكتفاء الذاتي وأمن الطاقة، إلا أن حجم التحديات والصعوبات الفنية والتقنية والهندسية ما زالت تشكل عائقاً أمام هذه الأبحاث المستمرة، ومن أبرز هذه التحديات العمل على توفير الكم الهائل من الطاقة مع وجوب الحفاظ على البيئة حيث يعيش عالمنا بعض العضلات البيئية والتي يتحداها الإبداع البشري لإيجاد حلول مستدامة لحماية البيئة التي نعيش فيها، ومن هذه التحديات حماية المياه والأراضي الزراعية إضافة إلى مكافحة ظاهرة الإحتباس الحراري وإنتاج الطاقة من مصادر مختلفة غير المصادر الأحفورية، ولهذا تم التوجه في الدراسات والأبحاث إلى الديزل الحيوي المنتج من مصادر نباتية أو حيوانية والذي أصبح معتمداً في كثير من الدول وعلى رأسها الولايات المتحدة الأمريكية حيث يعتبر هذا الديزل صديقاً للبيئة لأنه يتحلل بسهولة وغير سام وينتج عند حرقه غازات أقل من الديزل النفطي وبالتالي أقل ضرراً على البيئة.

من أبرز العضلات البيئية أو الملوثات نجد زيوت المحركات المستعملة التي تؤثر بصورة سلبية على البيئة وخاصة إذا علمنا بأن لتر واحد من المشتقات النفطية يمكن أن تلوث مليون لتر من الماء ( اللجنة العالمية للبيئة والتنمية 1989 ) وهذا بفعل الملوثات التي تتراكم نتيجة لتدهور هذه الزيوت خلال دورة حياتها واستخدامها تحت ظروف الحرارة والاحتكاك، لكنها في نفس الوقت ما تزال مصدراً لهيدروكربونياً يجب المحافظة عليه بأكبر قدر من الناحية العملية لتقليل الإحتياج إلى النفط الخام ومشتقاته ولكون زيوت المحركات المستعملة من المخلفات الخطرة لذا لا بد من إيجاد وسائل فعالة يمكن من خلالها التخلص منها بطرق علمية سليمة لا تؤثر على بيئتنا.

تهتم هذه الدراسة بـتثمين زيوت المحركات المستعملة وجعلها مصدرا لطاقة، حيث إرتأينا أن نستغل هذه المخلفات نظرا للكميات الكبيرة منها والتي تؤثر بشكل خطير على البيئة، وإستخدامها في إنتاج وقود الديزل ومن هنا نكون قد ساهمنا في التخلص من هذه الزيوت الخطيرة على البيئة و إنتاج الطاقة، وقد قمنا بتقسيم هذا العمل إلى تقديم للموضوع في ثلاثة فصول كالتالي:

الفصل الأول : تطرقنا في هذا الفصل إلى الزيوت النباتية و الحيوانية و الزيوت المعدنية المنتجة من تكرير النفط و التي تضم زيوت المحركات، وقمنا بذكر مصادر هذه الزيوت و خصائصها و تركيبها.

الفصل الثاني : يحتوي هذا الفصل عموميات حول الديزل البترولي والحيوي .

الفصل الثالث : تناولنا في هذا الفصل طرق إنتاج الديزل من الزيوت المستعملة وتطرقنا إلى أربعة طرق وهي التخفيف والمستحلب والانحلال الحراري والأسترة و هي الأكثر استخداما.

# الفصل الأول: الزيوت

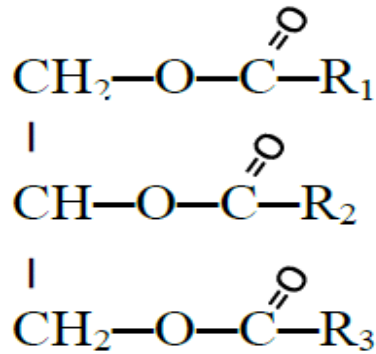
## 1.1 مقدمة

تعتبر الزيوت بأنواعها مادة مهمة في العديد من المجالات حيث تستخدم في الحياة اليومية للتغذية وصناعة مواد التجميل والعلاج، كما تعتبر مادة مهمة لتشحيم المعدات، وتنقسم هذه الزيوت إلى عدة أنواع حسب مصدرها: النباتية، الحيوانية والصناعية (المنتجة من النفط).

## 2.1 الزيوت النباتية

الزيوت النباتية هي مواد غير قابلة للذوبان في الماء، تستخرج من بذور النباتات مثل فول الصويا وبذور اللفت (الكانولا) أو جوز الهند وغيرها [1] تحتوي الغالبية العظمى من الزيوت على الدهون الثلاثية [2] بنسبة لا تقل عن 95% من وزن الزيت [3].

تتكون الزيوت النباتية والدهون مهما كان مصدرها من مزيج مختلف الغليسيريدات الثلاثية Triacylglycerols ويأتي الاختلاف بين هذه الأخيرة حسب الأحماض الدسمة المرتبطة وليس بالصيغة العامة، فمن خصائص الدسم والزيوت أن بعض الأحماض الدسمة تميل إلى الغالب والبعض الآخر يغيب أو يوجد بكميات قليلة، وفي الواقع كل الجزئيات تكون غليسيريدات ثلاثية [4].



الشكل 1.I : الصيغة الكيميائية للدهون الثلاثية [5].

### 1.2.1 أنواع الزيوت النباتية

تنقسم الزيوت النباتية إلى ثلاثة أنواع [6] :

• **الزيوت الغذائية** : كزيت بذور القطن، زيت الفول السوداني، زيت عباد الشمس، زيت السمسم، وزيت الذرة... الخ وتعتبر أكثر الزيوت شيوعاً، ومن الملاحظ أن هناك تنوعاً في الزيوت النباتية المنتجة من مختلف الدول فبينما تعتمد صناعة الزيوت النباتية في الولايات المتحدة الأمريكية على فول الصويا وبذرة القطن وغيرها، أما شرق أوروبا والاتحاد السوفياتي وفي آسيا تعتمد على بذور الفول السوداني وفول الصويا وبذور الخردل.

• **الزيوت النخيلية** : مثل زيت جوز الهند، زيت نوى البلح وزيت البلح.

• **الزيوت المستخدمة في الأغراض الصناعية** : غالباً ما تكون رخيصة الثمن مثل زيت الكتان والخروع.

### 2.2.1 تصنيف الزيوت النباتية

كانت الزيوت والدهون قديماً تقسم على حسب رقمها اليودي، حيث أن لعدد الروابط المضاعفة في جزيئة

الحمض الدسم تأثير كبير على خواص الزيت، حيث قسمت الزيوت السائلة إلى ثلاث أنواع : [7]

✓ الزيوت الجافة .

✓ الزيوت الغير الجافة.

✓ الزيوت نصف جافة .

### 3.2.1 خصائص الزيوت النباتية

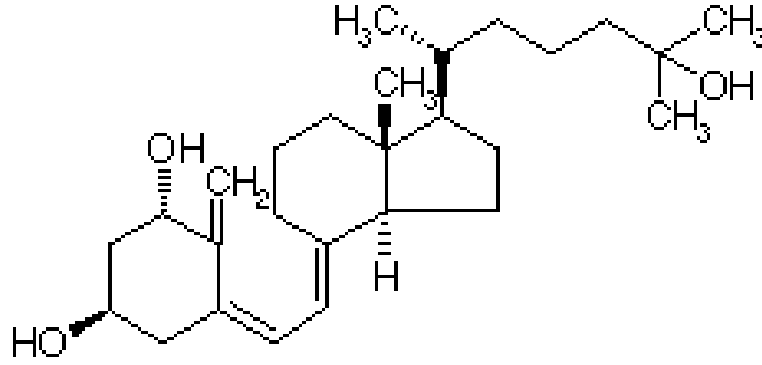
تختلف الزيوت النباتية في مكوناتها من الأحماض الدهنية ونوعيتها، فبعض الزيوت تحتوي على نسبة عالية من الأحماض الدهنية الأحادية غير المشبعة ومنخفضة في درجة اللاتشبع، وتؤدي هذه النوعية إلى خفض نسبة الكوليسترول الضار ورفع نسبة الكوليسترول الجيد ويعد زيت الزيتون من هذه النوعية [8].

### 4.2.1 مكونات الزيوت النباتية

الدهون النباتية هي أساسا الجلسريد (98-99%) ويدعى الجزء القابل للتصبن وهناك جزء صغير كمي يسمى الجزء غير قابل للتصبن وهو موجود أيضا في هذه الدهون، قد تكون مركبات أخرى لا تنتمي إلى هاتين الفئتين موجودة بنسب صغيرة : فسفوليبيدات، شموع، كلوروفيل ومنتجات التغيير الناتجة عن تدهور ثلاثي الجليسريد [9].

### 3.1 الليبيدات

وهي مركبات عضوية لا قطبية غير متجانسة تختلف عن بعضها في صيغها الجزيئية ووظائفها البيوكيميائية، تمتاز بعدم ذوبانها في الماء وتذوب في المذيبات العضوية غير القطبية مثل (الأثير والكلوروفورم والبنزين) [11,10] وتعتبر الدهون من الجزيئات الحياتية الكبيرة وتنتشر في جميع الكائنات الحية وتكثر في البذور الزيتية مثل : القطن والكتان والسمن وكذلك في المصادر الحيوانية مثل الحليب، المخ وصفار البيض، تمتاز الدهون بكونها مركبات عضوية تحتوي على عناصر الكربون والأكسجين والهيدروجين وأحيانا على عناصر مثل الفسفور والنيتروجين والكبريت، وتتميز جزيئاتها بسلاسل هيدروكربونية طويلة، ومعظم الليبيدات إما أن تكون جوامد لينة أو سوائل عند درجة حرارة الغرفة حيث يصعب تبلورها [12, 11, 10].



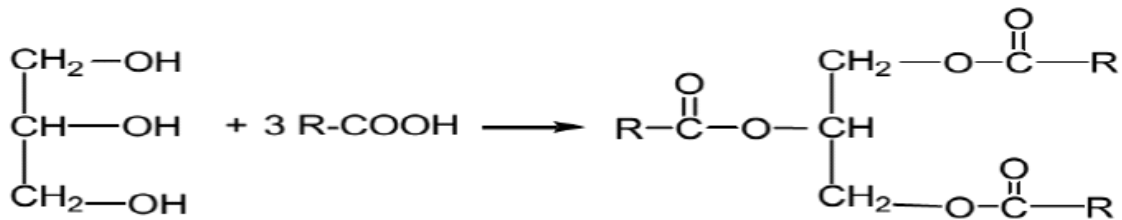
الشكل I.2 : صيغة الليبيدات [13] .

### 1.3.1 تقسيم الليبيدات

تعتبر عملية تقسيم الليبيدات صعبة نظرا لأنها كيميائيا تعطي تركيبات متعددة، فمن سلاسل كربونية بسيطة، إلى أستيرولات ودهون معقدة و يمكن تصنيف الليبيدات كما يلي [14] :

#### 1.1.3.1 الليبيدات البسيطة

• الجليسيريدات : عبارة عن أسترات الجليسرول مع أحماض التي تحتوي على مجموعة كربوكسيلية واحدة (أحماض دهنية) [15] .



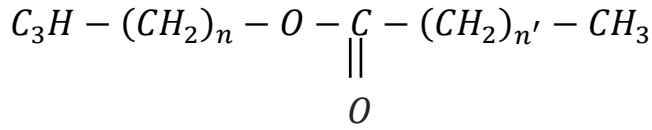
جليسرول

أحماض دهنية

جليسيريد ثلاثي

الشكل I.3 : صيغة الجليسيريدات.

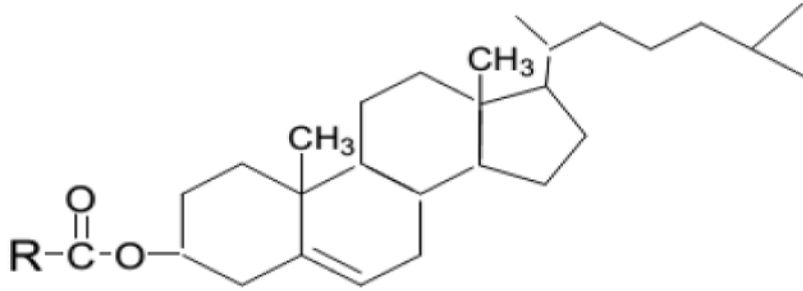
- الشموع : عبارة عن أسترات الأحماض الدهنية مع الكحولات طويلة السلسلة (أحادية الهيدروكسيل) .



الشكل I.4 : صيغة الشموع .

- الستيرويدات (أسترات الستيروولات) : عبارة عن أسترات الكحولات متعددة الحلقات بناؤها الأساسي

نواة ستيرويد [15] .



الشكل I.5 : صيغة الستيرويدات .

### 2.1.3.1 الليبيدات المركبة

وهي عبارة عن أسترات للحوامض الشحمية مع الكحولات المختلفة ترتبط بها جزيئة غير دهنية من أهمها

- الدهون الفوسفاتية.
- الدهون السكرية.
- الدهون البروتينية [12,10] .

### 3.1.3.1 الليبيدات المشتقة

وهي عبارة عن المواد الناتجة عن تحلل الدهون (كوليسترول، حوامض شحمية) والمواد غير القابلة للتصبن.

- الأحماض الدهنية الحرة.
- الكحولات الدهنية.
- الهرمونات.
- الهيدروكربونات مثل السكوالينات و الكاروتينات.
- الفيتامينات الذائبة في الدهون A.D.E.K. [12,10]

### 2.3.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية

#### 1.2.3.1 الخصائص الفيزيائية

- **الحالة الطبيعية والمظهر:** من المعروف أن المواد الدهنية تكون سائلة أو صلبة في درجة حرارة الغرفة حسب تركيبها الكيميائي [16].
- **الذوبانية:** جميع الأحماض الدهنية ذات الأعداد الكربونية الأكبر من 8 غير قابلة للذوبان في الماء وهي قابلة للذوبان بصفة عامة في المذيبات العضوية غير القطبية مثل الإيثر والكلوروفورم والبنزين [16].
- **الكثافة:** هي كتلة وحدة الحجم المعبر عنها بالغمات عند درجة الحرارة وتختلف كثافة الزيوت النباتية من (0,964 إلى 0,915) و كثافة الدهون الحيوانية تتراوح ما بين (0,93 إلى 0,866) [17].
- **نقطة الانصهار ونقطة التجمد:** تسمح لتقدير درجة نقاء المادة الدهنية.

- **اللزوجة**: ترتبط لزوجة الأحماض الدهنية والدهون الثلاثية بتركيباتها وطول السلسلة وتشعبها وتزيد مع الوزن الجزيئي وتقل مع زيادة عدم التشبع، اللزوجة في الزيوت عالية [18].

### 2.2.3.1 الخصائص الكيميائية

- **التحلل المائي و التصبن**: إن التحلل المائي للدهون الثلاثية يؤدي إلى إطلاق واحد أو أكثر من حمض دهني مشبع يمكن أن يكون التفاعل عن طريق حمض الكبريتيك، إن التصبن هو التحلل المائي القلوي بواسطة هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) أو هيدروكسيد الصوديوم (NaOH).
- **الأسطرة**: تهدف إلى تعديل هيكل الغليسيريد من الدهون عن طريق إعادة ترتيب الجزيئات داخل وبين الحمض الدهني على الجليسرول [18].
- **الهدرجة**: تتحول الغليسيريدات غير المشبعة إلى غليسيريدات مشبعة بتفاعلها مع الهيدروجين تحت ضغط ودرجة حرارة مناسبين باستعمال عنصر النيكل كحفاز ويطلق على هذا التفاعل اسم التجميد، حيث تتحول الزيوت النباتية السائلة إلى دهون نباتية صلبة [19].

## 4.1 زيوت المحركات

### 1.4.1 نبذة تاريخية

كان الناس قد طوروا واستخدموا مواد التشحيم في الماضي مع ولادة الحضارة حوالي 1400 قبل الميلاد عندما استخدموا الدهون الحيوانية لتقليل احتكاك محور عجلة العربة، استمرت التحسينات والتطورات خلال العصور الوسطى (450-1450م).

خلال الثورة الصناعية (1850-1750 م)، تمت زيادة التحسينات على مواد التشحيم من أجل حماية الآلات من التآكل والاحتكاك، بعد عام 1850م أدى اكتشاف صناعة البترول إلى إنتاج المنتجات

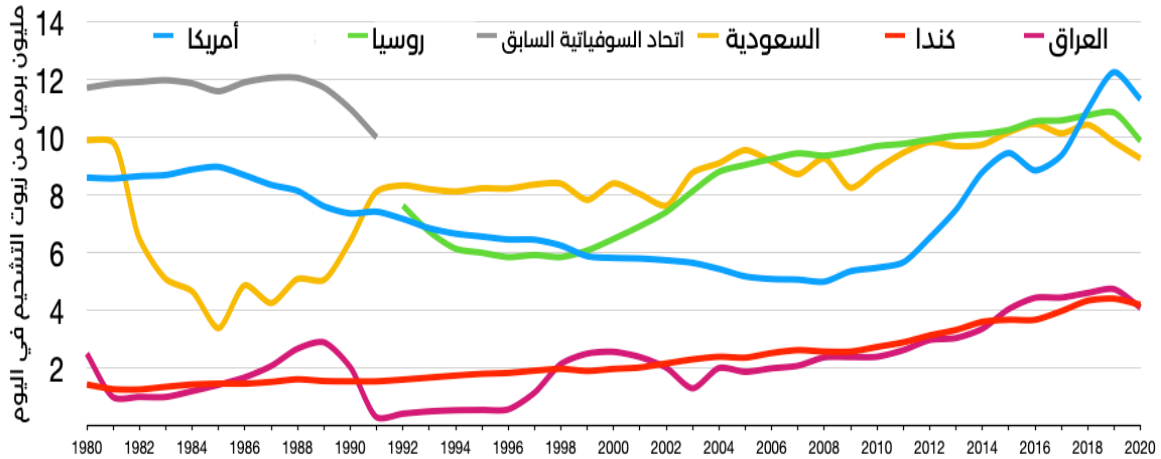
البتروولية، وخلال عشرينيات القرن الماضي تم إنتاج الزيوت المعدنية نتيجة لتكرير النفط الخام، في عام 1923م صنفت جمعية المهندسين الأمريكيين (SAE) زيت المحرك حسب اللزوجة الخفيفة والمتوسطة والثقيلة [20].

تم تطوير مواد كيميائية مختلفة من أجل زيادة الأداء و كفاءة زيوت المحرك، وتسمى هذه المواد الكيميائية إضافات زيوت التشحيم، شجعت الحرب العالمية الثانية على تطوير مواد التشحيم المضافة خاصة للجيش، بلغ استهلاك مواد التشحيم المضافة في الولايات المتحدة 127000 طن متري في عام 1950م، وزاد إلى 710000 طن متري في عام 1978 م [21].

زيوت التشحيم الشائعة اليوم هي زيوت معدنية يتم إنتاجها من مصفاة البترول، وزيوت اصطناعية منتجة من بولي ألفا أوليفينات (poly alpha oléfines).

#### 2.4.1 زيوت التشحيم

تتم صياغة زيوت التشحيم بزيت قاعدي معدني مشتق من الزيت الخام بعد المعالجة، مخدر بحزمة من الإضافات المختارة بشكل مناسب لتأهيل مادة التشحيم لضمان وظيفتها المطلوبة على الرغم من القيود [22] الشكل 6.I الموالى يوضح أهم الدول المنتجة لزيوت التشحيم، وتعتبر الولايات المتحدة الأمريكية أكبر دولة منتجة فمن المتوقع أن ينمو سوق زيت التشحيم في الولايات المتحدة الأمريكية بسبب الطلب المتزايد من صناعة البناء وتوليد الطاقة.



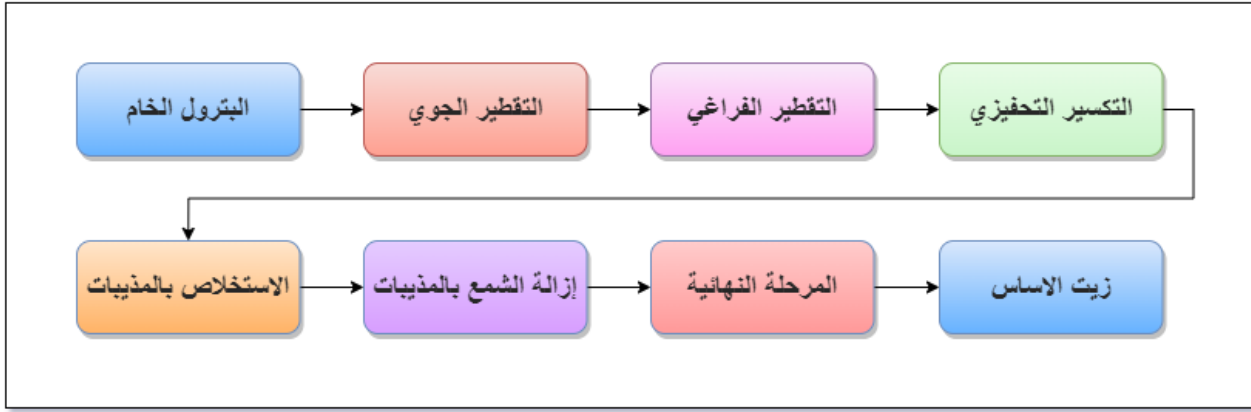
الشكل 6.I : مؤشر الدول المنتجة لزيوت التشحيم .

### 3.4.1 عمليات الحصول على زيت التشحيم

الزيت الخام هو المنتج الأساسي لجميع مواد التشحيم، بغض النظر عما إذا كانت ذات أساس زيتي معدني أو صناعي يتطلب تصنيع مواد التشحيم الصناعية عدة معالجات تكرير. تشمل المرحلة الأولى على التقطير الجوي للزيت الخام عند درجة حرارة (350 °C) ، ينتج عن ذلك بقايا في الغلاف الجوي تتكون من منتجات ثقيلة والتي سيتم استخدامها جزئياً لاستعادة زيوت التشحيم بعد التقطير الفراغي عمليات التكرير الأخرى ضرورية أيضاً للتمكن من فصل الأجزاء المختلفة من المخلفات.

التكسير التحفيزي هو أول معالجة حرارية تخضع لها البقايا للحصول على جزيئات هيدروكربونية قصيرة السلسلة وبالتالي منتجات خفيفة، تتكون المعالجة الثانية للزيوت من استخلاص جزئي للتركيبات العطرية عن طريق الذوبان، يخضع المنتج لعملية تكرير ثالثة وهي إزالة شمع بالمذيبات باستخدام ميثيل إيثيل سيتون (Le méthyle éthyle cétone) .

عملية المعالجة النهائية هي المعالجة بالهيدروجين والتي يمكن أن تزيل ما يقرب من 90% من الملوثات بما في ذلك النيتروجين والكبريت والمعادن والهيدروكربونات غير المشبعة [23] .



الشكل 7.I : تصنيع الزيت الأساسي المعدني من البترول [23] .

#### 4.4.1 تركيب زيت التشحيم

زيت التشحيم الأساسي هو زيت سيارات أو صناعي له الخصائص المطلوبة لاستخدام معين ويتكون من زيت أساسي معدني أو صناعي ومجموعة من المواد المضافة يضيف كل منها خاصية معينة

لتحسين دور هذه الزيوت [22,24,25] .



الشكل 8.I : تركيب زيت التشحيم [26] .

## 5.4.1 الإضافات

هي المواد التي تضاف إلى الزيت إما لتعزيز خصائص معينة للزيت الأساسي، أو لإعطاء خصائص زيت الأساس التي لا يمتلكها بشكل طبيعي. الإضافات موجودة بنسبة 10% إلى 20% في الزيوت النهائية [27] يمكن تصنيف المواد المضافة كإضافات وقائية أو إضافات لتحسين الأداء [28].

## 1.5.4.1 إضافات مقاومة للاحتكاك والتآكل

إنها تقلل من التآكل والاحتكاك الميكانيكي للأسطح المعدنية عن طريق إنشاء طبقة واقية شديدة المقاومة على سطح الأجزاء، ينخفض معامل الاحتكاك ويقل التآكل [28].

## 2.5.4.1 المواد المضافة المضادة للتآكل والصدأ

هي مركبات كيميائية قد تحتوي على الكالسيوم والمغنيسيوم، الفوسفور والنيتروجين مع الكبريت أو بدونه [29] إنها تمنع هجوم المعادن الحديدية، بسبب العمل المشترك للماء والأكسجين في الهواء وأكاسيد معينة تتشكل أثناء الاحتراق، من خلال نشر طبقة واقية على الأسطح المعدنية للمحرك، ومعادلة العوامل المسببة للتآكل [28].

## 3.5.4.1 إضافات المنظفات

تمنع أو تقلل الرواسب غير المرغوب فيها التي تتكون من الشوائب وبقايا الاحتراق غير الكامل على الأسطح [28] تتم إضافة المركبات العضوية الفلزية، مثل المغنيسيوم، الباريوم، الكالسيوم [30].

**4.5.4.1 إضافات مضادات الأكسدة**

لمنع تكوين الورنيش (vernish) والحماة والتآكل، تتم إضافة المركبات مواد عضوية تحتوي على الكبريت أو الفوسفور أو النيتروجين، غالبا ما يتم دمج معادن مثل القصدير أو الزنك أو الباريوم فيه [30].

**5.5.4.1 المشتتات**

إنها تمنع تكتل الرواسب المنفصلة عن الجدران وتحافظ على الجسيمات العالقة في الزيت [28] غالبا ما تحتوي على النيتروجين، وأحيانا البورون [31].

**6.5.4.1 إضافات مزيل الرغوة**

هذه الإضافات تجعل من الممكن الحد من تشتت كمية كبيرة من الهواء في الزيت عن طريق تقليل التوتر السطحي، تتسبب في انفجار الفقاعات وتمنع تراكمها على سطح الزيت [28].

**7.5.4.1 إضافات الضغط الشديد**

يسمح للزيت بتقليل الاحتكاك وبالتالي توفير الطاقة، وحماية الأسطح من الأحمال الثقيلة [32].

**8.5.4.1 إضافات تعمل على تحسين نقطة الصب**

تسمح لمواد التشحيم بالحفاظ على سيولة جيدة في درجات حرارة منخفضة (15-45°C) [28] محسنات نقطة الانصهار عبارة عن بوليمرات هيدروكربونية وبوليمرات مؤكسجة [29].

**9.5.4.1 إضافات مُحسِّن لمؤشر اللزوجة**

الغرض من هذه المواد المضافة هو تقليل التباين في اللزوجة كدالة لدرجة حرارة، مما يؤدي إلى زيادة مؤشر اللزوجة فهي تسمح للزيت بأن يكون:

- سائل كافٍ عند البرودة (من السهل البدء بخفض نقطة الصب بين  $15^{\circ}\text{C}$  -  $45$  حسب الزيوت).
- لزج بدرجة كافية عندما يكون ساخناً (تجنب ملامسة الأجزاء المتحركة) [28].
- هذه المواد المضافة عبارة عن بوليمرات هيدروكربونية قد تحتوي على أكسجين أو حتى نيتروجين [29].

#### 10.5.4.1 إضافات معدل الاحتكاك

هذه الإضافات تجعل من الممكن تقليل معامل الاحتكاك للأجزاء المشحمة، وبالتالي تحسين أدائهم الميكانيكي [28].

#### 11.5.4.1 المواد المضافة الأساسية

تحديد بقايا الأحماض الناتجة عن احتراق الوقود، خاصة في محركات الديزل [28].

#### 12.5.4.1 الإضافات المضادة للاستحلاب

تجنب اختلاط السوائل الأجنبية (الماء على سبيل المثال مع الزيت)، ويعزز صب (فصل) الكل [28].

#### 6.4.1 دور مواد التشحيم

لمواد التشحيم دور مهم في المحافظة على المحركات والآلات وتتمثل في:

- تقليل الاحتكاك والمقاومة السلبية في الآلات وتحسين أدائها وتوفير الطاقة.
- مكافحة الاهتراء والتلف على أسطح الاحتكاك بجميع أشكالها والحماية من التآكل والصدأ.
- تبريد الآلات عن طريق تبديد الحرارة الناتجة عن التلامس .
- المساهمة في منع تسرب الغازات والسوائل والملوثات الصلبة.

- الحفاظ على نظافة الأسطح والدوائر الكهربائية عن طريق إزالة المنتجات غير المرغوب فيها (الغبار، بقايا التآكل، الخ).
- ينقل الطاقة في الأنظمة الهيدروليكية .
- امتصاص الصدمات وتقليل الضوضاء.
- التحكم في الأكسدة لمنع تغيرات اللزوجة [33] .

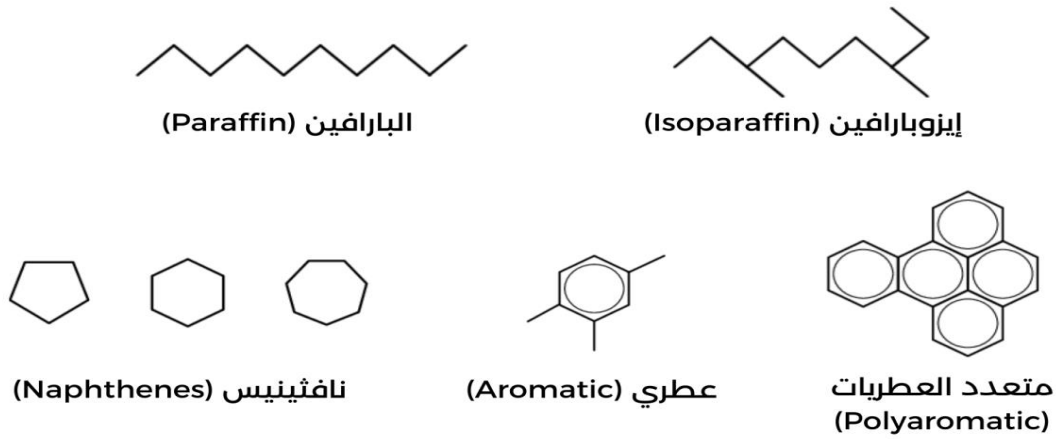
#### 7.4.1 طبيعة الزيوت

تتكون زيوت التشحيم من عدة زيوت أساسية ونسبة معينة من الإضافات، تمت إضافة هذه المواد المضافة بشكل مناسب لتحسين الخصائص الطبيعية للزيوت، ومنحها خصائص التشحيم الزيوت الأساسية الأكثر استخداما هي من أصل معدني مستخرجة من البترول أو من أصل اصطناعي [34] هناك ثلاثة أنواع أساسية من زيت المحرك في الأسواق:

معدني Minéral, اصطناعي Synthétique, وشبه اصطناعي Semi-synthétique.

#### 1.7.4.1 الزيت المعدني Minéral

وهي أكثر الزيوت استخدامًا في كل من تطبيقات السيارات والتطبيقات الصناعية، وتأتي من التقطير الفراغي للزيت الخام، بالإضافة إلى كميات من الإضافات، وتتميز بخصائص جيدة مثل الثبات للأكسدة، والاستقرار الحراري، يقال أن هذه الزيوت المعدنية ذات أساس بارافيني أو نافتيني أو عطري، اعتمادا على نوع الهيدروكربونات التي تحدد هذه الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركب بأكمله [35] تتكون الزيوت المعدنية أساسًا من ذرات الكربون والهيدروجين، يوجد الكربون في كل زيت معدني [36] و يوضح الشكل 9.I تصنيف الزيوت المعدنية على أساس التراكم الجزيئية.



الشكل 9.I : تصنيف الزيوت المعدنية وفقا لأساس التراكيب الجزيئية [36].

### البارافين ( Paraffine ) :

تعرف جزيئات هذه المجموعة أيضا باسم الهيدروكربونات المشبعة بالسلسلة المستقيمة من الألكانات والتي يمكن أن تكون خطية (n-alkanes) أو متفرعة (iso-alkanes) وصيغتها العامة  $C_nH_{2n+2}$  وتعرف الألكانات n أيضا باسم البارافينات ولها خصائص تدفق منخفضة ومستقرة ضد الأكسدة، و الكثافة أصغر من ( $900 \text{ kg/m}^3$ ) ، وتتمتع بمؤشر لزوجة جيد، لذا فهي مفضلة بشكل عام.

▪ ايزوبرافيني ( Iso paraffiniques ) : جزيئات ذات سلاسل متفرعة تقاوم الأكسدة جيدا ليست عدوانية للغاية بالنسبة إلى اللدائن وتتصرف بشكل أفضل عندما تكون باردة من سابقتها لكن مؤشر اللزوجة لديها أقل.

▪ النفثيني (Naphène): تعرف الجزيئات في هذه المجموعة أيضا بالهيدروكربونات المشبعة الحلقية أو الألكانات الحلقية. تتوافق مع سلاسل الكربون المغلقة للصيغة العامة  $C_nH_{2n}$ . الألكانات الحلقية أقل ثباتا للأكسدة ولكنها تتمتع بخصائص تدفق أفضل عند درجات الحرارة المنخفضة على الرغم من انخفاض مؤشر اللزوجة، الكثافة بين ( $900-940 \text{ kg/m}^3$ ).

▪ **العطري (Aromatique):** هذه الجزيئات هي مركبات دورية تعرف أيضا باسم الهيدروكربونات غير المشبعة مع الصيغة العامة  $C_nH_{2n+6}$  وهي تختلف تماما عن جزيئات البارافين وجزيئات النفثينية ولكنها تلعب دورا هاما جدا في خصائص الزيت المعدني توجد في شكلين: العطريات الأحادية والعطريات المتعددة ( بعضها يعتبرها مسرطنا). [37, 38].

#### 2.7.4.1 الزيت الاصطناعي Synthétique

نشأت الزيوت الاصطناعية في ألمانيا وتطور تصنيعها خلال الحرب العالمية الثانية [39,40,41] وهي زيوت يتم الحصول عليها بوسائل كيميائية، وفي هذه الحالة نقوم بتصنيع الجزيء الأساسي الذي نحتاجه على وجه التحديد، من أجل إنتاج المنتج المطلوب وهو الزيت الأساسي، الذي تم تحديد خواصه الفيزيائية والكيميائية مسبقا، ثم نضيف الإضافات اللازمة لتلبية الخدمة تتمتع هذه الزيوت بأداء عال خاصة للأغراض الصعبة وظروف الخدمة [35] تقدم هذه الزيوت أداء فائقا :

- ارتفاع مؤشر اللزوجة .
- مقاومة أفضل للأكسدة .

وتصنف عائلات الزيوت الاصطناعية كما هو موضح في الجدول 1.I التالي :

الجدول 1.I: عائلات الزيوت الاصطناعية [42].

خصائص التشحيم جيدة، مؤشر اللزوجة عالي (150 إلى 200 m <sup>2</sup> /s) تقلب منخفضاً، استقرار حراري جيد، لا يتوافق مع الزيوت المعدنية.	حمض بولي جليكوليك (Polyglycols)
تقلب منخفضاً، خصائص تشحيم جيدة عند البرودة، مقاومة حرارية جيدة، المذيبات جيدة.	الأسترة (Esters)
مؤشر اللزوجة عالي، خصائص حرارية جيدة.	الهيدروكربونات الاصطناعية (Hydrocarbures synthétiques)
خامل كيميائياً، مقاومة عالية للحرارة والأكسدة، كاره للماء (لا يمتص الماء)، مؤشر اللزوجة عالي، خصائص باردة جيدة، لا يوجد توافق كيميائي مع العديد من المواد المضافة.	السيليكون (Silicone)

3.7.4.1 الزيت شبه الاصطناعي Semi-synthétiques

يتم الحصول على هذه الزيوت من خليط من الزيوت المعدنية والزيوت الاصطناعية ( بشكل عام 70% إلى 80% من الزيوت المعدنية و 20 إلى 30% من الزيوت الاصطناعية ) [43،44].

8.4.1 مقارنة بين الزيوت المعدنية والاصطناعية

1.8.4.1 الزيوت المعدنية

الزيوت معدنية عبارة عن مخاليط هيدروكربونات ناتجة عن التكرير، أثناء التكرير تتم إزالة أكبر عدد من الشوائب الموجودة في النفط الخام دون القدرة على إزالتها جميعاً، لذلك فإن الجزيئات لها حجم متغير مما يؤدي إلى مزيد من الاحتكاك بين أجزاء الجهاز.

✚ المزايا : السعر المنخفض .

✚ العيوب :

- حماية أقل لمعداتك من التآكل .
- يزيد من استهلاك الوقود [45].

#### 2.8.4.1 الزيوت الاصطناعية

يتم تصنيع هذه الزيوت أيضا من النفط الخام ومع ذلك لا يكفي ببساطة القضاء على أكبر عدد من الشوائب، كما أنها تشكل الجزيئات المختلفة للزيت لذلك فإن الجزيئات لها حجم موحد، مما يقلل الاحتكاك بين أجزاء الجهاز، نظرا لعدم وجود جزيئات صغيرة قابلة للتبخر، يظل مستوى الزيت ثابتا في المحرك، كما أن عدم وجود جزيئات كبيرة تميل إلى الترسيب يحافظ أيضا على نظافة المحرك [46].

✚ المزايا :

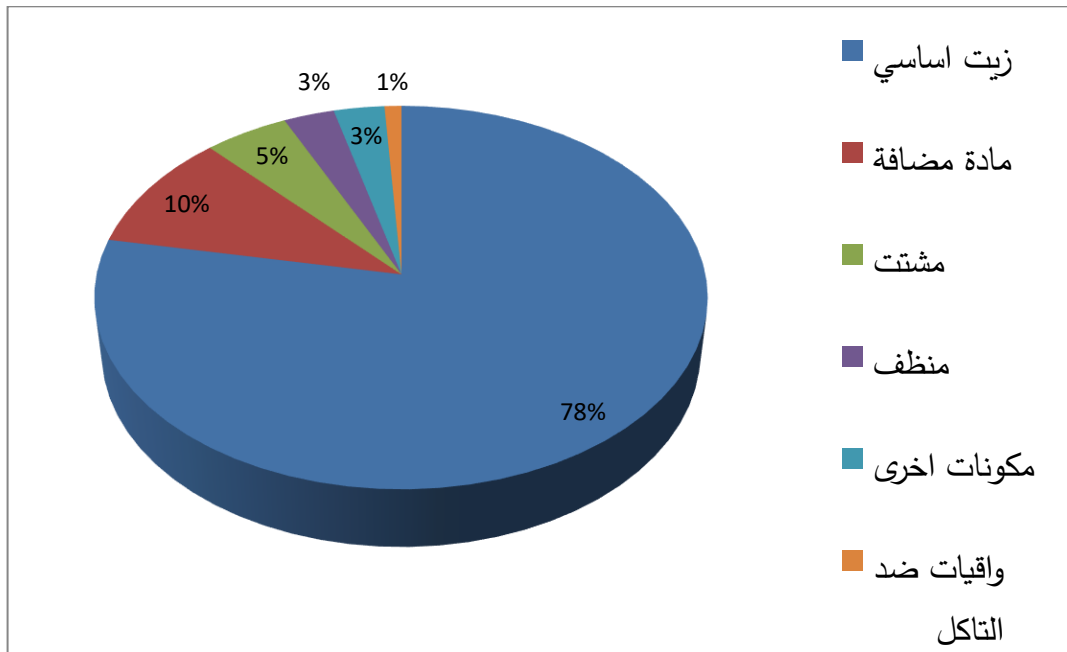
- يزيد من عمر أجهزتك بحمايتها من التآكل
- يطيل فترات تغيير الزيت .
- يقلل من استهلاك الوقود.

✚ العيوب : سعر مرتفع [45].

#### 9.4.1 تركيب زيوت المحركات

اعتمادا على نوعها وأدائها، تعتمد زيوت المحركات الحديثة على زيوت أساسية مختلفة أو مركبات زيوت أساسية، تستخدم المواد المضافة أيضا والتي تؤدي مجموعة متنوعة من المهام، لا يمكن الحصول على زيت محرك عالي الأداء إلا بتركيبة متوازنة (زيت أساسي ومكونات مضافة) و يتكون زيت المحرك النموذجي كما يلي [47]:

- 78% زيت أساسي.
- 10% مادة مضافة لتحسين اللزوجة (لتحسين التدفق).
- 3% منظف (مواد منظفة لتنظيف المحرك).
- 5% مشنت (لتعليق جزيئات الأوساخ).
- 1% واقيات ضد التآكل.
- 3% مكونات أخرى.



الشكل 10.I: تركيب زيوت المحركات

#### 10.4.1 الخصائص الفيزيائية والكيميائية

##### 1.10.4.1 اللزوجة

من بين جميع خصائص الزيوت، تعتبر اللزوجة هي الأهم بالتأكيد، وفقا لمعيار (NF T60.100) الصادر في نوفمبر 1959م، اللزوجة هي الخاصية التي تتميز مقاومة طبقة التزييت التي تحمي الأجزاء

المتحركة لظروف تشغيل معينة، يعتمد ذلك على درجة الحرارة فعندما تكون درجة الحرارة منخفضة تكون اللزوجة مرتفعة للغاية ويكون الاحتكاك بين أسطح الأجزاء المتحركة مرتفعاً، وكلما ارتفعت درجة الحرارة، انخفضت اللزوجة لتقليل الاحتكاك الداخلي [48, 49] هناك نوعان من اللزوجة :

#### ▪ اللزوجة الديناميكية :

اللزوجة الديناميكية هي اللزوجة التي تلعب دوراً في حساب سماكة طبقة الزيت، يتم استنتاجه من قانون نيوتن الذي يحكم التدفق الصفحي للسائل اللزج بين سطح متحرك و سطح ثابت [50].

#### ▪ اللزوجة الحركية

يتم تحديد اللزوجة الحركية عن طريق قياس عند درجة حرارة معينة، مدة تدفق حجم معروف من الزيت في أنبوب شعري، هذه هي اللزوجة المعطاة في الأوراق الفنية للموردين وهي أسهل في القياس من اللزوجة الديناميكية [51].

### 2.10.4.1 مؤشر اللزوجة

من أجل تقييم العلاقة بين اللزوجة ودرجة الحرارة بشكل أفضل، طور دين وديفيد سنة 1929م، نظاماً عشوائياً للمقارنة يسمى مؤشر اللزوجة الرابع كلما ارتفع هذا المؤشر قل التغير في اللزوجة، يتم تحديد هذا المؤشر من مؤشرات اثنين من زيوت الأساس [52].

### 3.10.4.1 الكثافة

هي نسبة كثافتها إلى كثافة الجسم المرجعي يقاس عند  $15^{\circ}\text{C}$  بالنسبة للماء عند  $4^{\circ}\text{C}$  تتراوح القيم المشتركة لزيوت البترول بين 0.85 و 0.95 وتعتمد على منشأ المنتجات، تحتوي بعض مواد التشحيم

الاصطناعية على كثافة أعلى بكثير تصل إلى 1.5 بمقارنة كثافة الزيت المستخدم بكثافة الزيت الجديد يمكن اكتشاف أي تلوث [33].

#### 4.10.4.1 معامل الانكسار

إن معامل الانكسار لوسط شفاف هو كمية بلا أبعاد، ويتم تحديده من خلال النسبة بين سرعة انتشار الضوء في الفراغ وسرعة الضوء في هذا الوسط، يعتمد ذلك على الطول الموجي للشعاع والضوء ودرجة الحرارة [50].

#### 5.10.4.1 نقطة الوميض

هي أدنى درجة حرارة تشتعل عندها الأبخرة المنبعثة من الزيت عند ملامستها للهب لفترة قصيرة، في ظل ظروف قياسية يعكس الاستقرار الحراري للزيت ومقاومته للاشتعال [27].

#### 6.10.4.1 نقطة الصب

نقطة الصب هي درجة الحرارة الدنيا التي يتدفق عندها الزيت عند تبريده، بدون تقليب وفي ظل الظروف القياسية، يتم التعبير عنها بالدرجات المئوية هذه الخاصية مهمة لاختيار الزيوت الأساسية.

#### 7.10.4.1 مؤشر الحموضة أو جرعة الحموضة الكلية (TAN)

مؤشر الحموضة هو عدد ملي غرامات البوتاس اللازمة لمعادلة الأحماض الموجودة في غرام واحد من الزيت (mg KOH / من الزيت) [53].

#### 8.10.4.1 مؤشر الأساسيات أو الجرعة الأساسية الكلية (TBN)

مؤشر القاعدية هو عدد ملي غرامات البوتاس المكافئ من حيث القياس المتكافئ لكمية الحمض اللازمة لتحديد المكونات الأساسية الموجودة في غرام واحد من الزيت [53].

#### 9.10.4.1 محتوى الماء

يمكن تعريف المحتوى المائي على أنه كمية الماء الموجودة في المنتج، معبرا عنها كنسبة مئوية من وزن أو حجم هذا المنتج، الماء هو أحد الأعداء الرئيسيين لزيوت التشحيم [54].

#### 10.10.4.1 التزليق

هو القدرة على تقليل الاحتكاك بين سطحين، يميز استمرارية وصلابة طبقة الدهني بين الأجزاء ويختلف في نفس اتجاه اللزوجة ولا يتم تحديده كميًا [55].

#### 11.10.4.1 اللون

يعد اللون الغامق بشكل غير طبيعي في زيت التشحيم مؤشرا على وجود الأولفين، هذه غير مرغوب فيها في زيوت التشحيم لأنها غير مستقرة حراريا، يتغير هذا اللون تدريجياً أثناء الخدمة في المحرك، على وجه الخصوص، يتحول إلى اللون الأسود سريعا بسبب بقايا الاحتراق المعدني [56].

#### 11.4.1 الزيوت المستعملة في الجزائر

على الصعيد الوطني يبلغ السوق حوالي 150.000 طن سنويا مقسما على النحو التالي:

- زيوت محركات 75% .
- زيوت صناعية 19% (ورش عمل، شركات صناعية) .

- شحوم وبرافين 3٪.
  - زيوت طيران وبحرية 3٪.
- من المحتمل أن تنتج العديد من الأنشطة زيوت مستعملة يمكننا أن نذكر على وجه الخصوص:
- المرائب والوكالات ومحطات التفريغ ومحطات الخدمة.
  - النقل (البري، البحري، الجوي، السكك الحديدية).
  - المصانع والورش والمنشآت الصناعية [57].

#### 12.4.1 زيوت التشحيم المستعملة

الزيوت المستعملة هي زيوت ملوثة بعد استخدامها للغرض الذي صنعت من أجله [56] والتي تتطلب معالجة منظمة، هناك فئتان رئيسيتان للزيوت المستعملة:

##### 1.12.4.1 الزيوت المستعملة النظيفة

هي زيوت ذات منشأ صناعي وتدهورت قليلاً مع الاستخدام [58] الزيوت خفيفة من المحولات والدوائر الهيدروليكية والتوربينات [57] فهي قليلة التلوث ومحملة بشكل عام بالماء والجزيئات [59] فئات زيوت التشحيم التي تنتج الزيوت المستعملة النظيفة موضحة في الجدول 2.1 وهي:

الجدول 2.1: الزيوت المنتجة من نفايات الزيوت النظيفة [58].

النوع	الأصل
<ul style="list-style-type: none"> <li>• زيوت المحركات.</li> <li>• زيوت للتوربينات.</li> <li>• زيوت لناقلات الحركة الهيدروليكية.</li> <li>• زيوت العازلة للمحولات.</li> <li>• زيوت الأشغال المعدنية غير القابلة للذوبان.</li> </ul>	صناعية
<ul style="list-style-type: none"> <li>• زيوت امتصاص الصدمات.</li> </ul>	صناعية /سيارات

2.12.4.1 الزيوت المستعملة السوداء

هي الزيوت التي تأتي بشكل عام من تزييت السيارات، وتمثل نسبة كبيرة من جميع الزيوت المستعملة، ويتم الحصول عليها عن طريق خلط المخلفات الثقيلة [60] والتي تشمل زيوت المحركات (بنزين وديزل)

[57] وزيوت صناعية معينة (زيوت التبريد وغيرها من زيوت الأشغال المعدنية الأنقية) هذه الزيوت

شديدة التحلل والتلوث [59] و زيوت التشحيم المنتجة من نفايات زيوت سوداء مستعملة موضحة في

الجدول 3.1.الموالي :

الجدول 3.I : الزيوت المنتجة من نفايات الزيوت السوداء [58].

النوع	الأصل
<ul style="list-style-type: none"> <li>• جميع الزيوت النهائية لمحركات البنزين بما في ذلك ما يسمى بالزيوت المختلطة</li> <li>• زيوت محركات الديزل .</li> <li>• زيوت متعددة الوظائف</li> <li>• زيوت ناقل الحركة الأوتوماتيكي</li> <li>• زيوت تروس السيارات</li> </ul>	السيارات
<ul style="list-style-type: none"> <li>• جميع سوائل نقل الحرارة</li> <li>• زيوت المعالجة الحرارية</li> <li>• زيوت ضواغط التبريد</li> <li>• زيوت ضواغط الهواء والغاز ...</li> <li>• زيوت التروس الصناعية</li> </ul>	صناعة
<ul style="list-style-type: none"> <li>• زيوت محركات الطائرات</li> </ul>	طيران

### 13.4.1 تأثير زيوت المحركات المستعملة على البيئة والصحة

لزيوت المحركات المستعملة تأثيرات على البيئة وعلى الصحة ونلخصها فيما يلي:

#### 1.13.4.1 تأثيرها على البيئة

تشكل زيوت المحركات المستعملة خطراً على البيئة لعدة أسباب:

- فهي ضعيفة التحلل البيولوجي.
  - تتميز بكثافة أقل من الماء: 1 لتر من الزيت المستخدم يمكن أن يغطي مساحة كبيرة من الماء ويقلل من أكسجة الحيوانات والنباتات في البيئة.
  - التأثير المرتبط بتدهورها الناتج عن احتراق الزيت في ظروف سيئة كبيرة: تكوين الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات (HAP) التي تم إثبات قدرتها على التسبب في الإصابة بالسرطان، تشكيل غاز الهيدروكلوريك الحمضي، بسبب الكلور دون معادلة الأبخرة، مركبات ثنائي الفينيل متعدد الكلور (PCB) أو الديوكسين.
  - تلوث الأراضي والأنهار والمحيطات بسبب انخفاض قابلية التحلل البيولوجي.
- لهذه الأسباب يجب على الحائزين جمع الزيوت المستعملة من منشآتهم وتخزينها في ظل ظروف فصل مرضية وهي كما يلي:

- لا تخطط الزيوت مع المنتجات غير الزيتية الأخرى مثل الماء .
- حفظ الزيوت في منشآت محكمة الغلق لحين جمعها أو تكريرها.
- إعادة الزيوت المستعملة إلى المجمعات بهدف إتاحتها مباشرة للمزيلات بموافقة صادرة من الجهة

الإدارية [61].



الشكل 11.I : تأثير الزيوت المستعملة على البيئة

#### 2.13.4.1 تأثيرها على الصحة

التعرض للزيوت المستعملة أو التعامل معها يمكن أن يسبب الحساسية، فقر الدم، التهاب الشعب الهوائية السرطانات، الأمراض الجلدية، التشنجات، الربو، انتفاخ الرئة، الإسهال، الصداع، اضطرابات الجهاز التنفسي [62] تهيج أنسجة الجهاز التنفسي بسبب وجود غازات تحتوي على الأدهيدات، الكيتونات، المركبات العطرية. يؤثر وجود العناصر الكيميائية مثل: (Cl)، (NO<sub>2</sub>)، (H<sub>2</sub>S)، (Sb)، (Cr)، (Ni)، (Cd) و (Cu) على الجهاز التنفسي العلوي وأنسجة الرئة، إنتاج تأثيرات خانقة تمنع نقل الأكسجين بسبب وجود أول أكسيد الكربون، المذيبات المهلجنة، كبريتيد الهيدروجين، تأثيرات مسرطنة على البروستاتا والرئتين وذلك لوجود معادن مثل الرصاص والكاديميوم والمنغنيز وغيرها [58] ويوضح الجدول 4.I التالي المركبات الملوثة الموجودة في الزيوت المستعملة والتي لها تأثير على البيئة والصحة.

الجدول 4.I: المركبات الملوثة للزيوت المستعملة [63].

المصدر	الأمثلة	الملوثات
زيت التشحيم		الهيدروكربونات العطرية متعددة النوى
زيت التشحيم	الكيل بنزين Alkyl benzènes	الهيدروكربونات العطرية وحيدة النوى
زيت التشحيم	نفتالين Naphtalènes	الهيدروكربونات العطرية ثنائية النواة
استخدام الزيوت الملوثة	ثلاثي كلور ايثيلين Trichloréthylène	الهيدروكربونات الكلورية
المضافات	الباريوم Ba	المعادن
المحركات	الالمنيوم AL	
الوقود	الرصاص Pb	

#### 14.4.1 إعادة تدوير الزيوت المستعملة

إن استخدام زيوت التشحيم ضرورية لجميع الأعمال الميكانيكية ينتج في الغالب زيوت مستعملة وهي منتجات بترولية لزجة، وأثناء الاستخدام تتحلل هذه الزيوت بعد وقت معين بتأثير أنواع مختلفة من الملوثات وتعتبر خطرة لنفايات التي يمكن أن يكون لها تأثير سلبي على صحة الإنسان والبيئة، ولكن يمكن أيضا معالجتها وإعادة استخدامها كزيت أساسي أو ببساطة كوقود في بعض الصناعات بهدف تقليل كمية الزيوت المهترئة، وحماية البيئة وصحة الإنسان [64].

#### 1.14.4.1 طرق استعادة الزيوت المستعملة

- طريقة التجديد أو إعادة التكرير: عبارة عن إعادة تصنيع زيت أساسي مشابه للزيوت الجديدة حيث تكون مرافق التجديد عبارة عن مصافي صغيرة حقيقية.

- طريقة الاسترداد : يعد استرجاع الطاقة أحد الطرق الممكنة لتطبيق الزيوت المستعملة، تخطط لحرق هذه النفايات للحصول على الحرارة، وهو التطبيق الأكثر شيوعا لا سيما في أعمال الأسمنت والمصافي ... إلخ.

#### 2.14.4.1 خطوات استعادة الزيت المستخدم

تعتمد عمليات استعادة نفايات الزيوت على الخطوات التالية [66]

- التقطير الفراغي: لفصل الأجزاء المختلفة من المخلفات الثقيلة .
- الترشيح الفائق : يخضع الزيت لعمليات ترشيح وترسيب مختلفة بهدف التخلص من الجزيئات الصلبة.
- إعادة الإضافة: إضافة كمية من الإضافات لتحسين أداء وخصائص الزيت.

#### 3.14.4.1 عملية استعادة الزيت المستعمل:

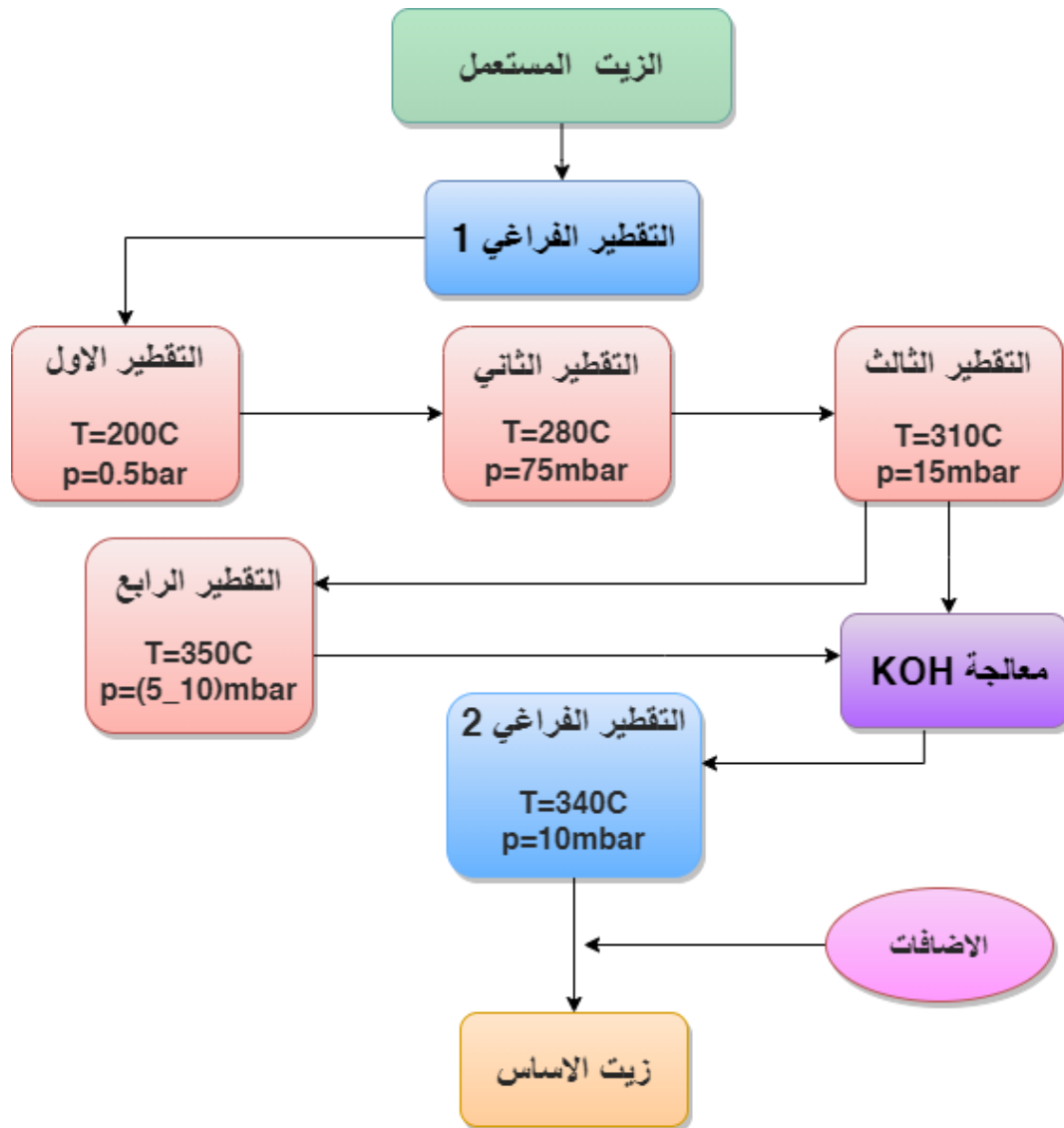
- التقطير الفراغي الأول: أثناء هذا التقطير يتم فصل جميع المكونات غير المرغوب فيها لزيوت النفايات، يعمل هذا التقطير في أربع مراحل تقطير، تحت درجات حرارة مختلفة وظروف فراغ [64].
- التقطير الأول: تعمل هذه المرحلة عند درجة حرارة  $200^{\circ}\text{C}$  و الضغط 0.5 bar في هذه الخطوة يتم إزالة من الماء والهيدروكربونات الخفيفة.
- التقطير الثاني: الزيت الذي لم يتم تقطيره في المرحلة الأولى سيمر عبر هذه المرحلة التي تعمل عند درجة حرارة  $280^{\circ}\text{C}$  و ضغط 75 mbar، من أجل التخلص من الديزل الخفيف وزيت مغزل.

• **التقطير الثالث:** تتم معالجة المنتجات التي لم يتم تقطيرها خلال المرحلة السابقة، وتتم عند درجة حرارة  $310^{\circ}\text{C}$ ، وضغط منخفض 15 mbar للحصول على زيوت أساسية مكافئة لتلك المعروفة في السوق، تحت اسم SN100 و SN 150 مما يعني أنها مذيبات برفينية محايدة.

• **التقطير الرابع:** يتكون من إزالة المنتجات ذات الطبيعة البيتومينية، ويتم إجراؤها عند درجة حرارة  $350^{\circ}\text{C}$ ، وضغط بين (5 إلى 10) mbar في هذا التقطير سيكون لدينا زيوت أساسية مكافئة لـ SN150 و SN330 .

• **المعالجة الكيميائية:** المنتجات المختلفة التي تم الحصول عليها في التقطير السابق الثالث والرابع خالية من جميع الشوائب والمعادن تمر عبر مفاعل عند درجة حرارة، بمحلول هيدروكسيد البوتاسيوم لتنظيف الزيت مرة أخرى ثم يتم فصل هيدروكسيدات البوتاسيوم وتجفيف الزيت.

• **التقطير الفراغي الثاني:** يخضع الزيت المجفف للتقطير النهائي عند درجة حرارة  $340^{\circ}\text{C}$ ، وضغط 10 mbar وهذا التقطير يجعل من الممكن الحصول على زيت أساسي بكمية تساوي على الأقل تلك الخاصة بتكرير الزيوت الأولى بشرط، يتم تخدير الزيت الذي تم الحصول عليه بكمية من الإضافات بحيث يؤدي بشكل أفضل في الوظيفة المطلوبة، وهي التزييت [64].



الشكل I.12: عملية استعادة نفايات الزيوت [64].

## الفصل الثاني: الديزل

## 1.11 المقدمة

يعتبر الديزل من أهم المشتقات البترولية لأنه يستخدم في العديد من المحركات منها محركات الحافلات والسفن والآلات الزراعية وغيرها، ونظرا للأهمية التي يتميز بها الديزل في هذه المجالات توجب الأمر على البحث عن مصادر أخرى يمكن إنتاجها منه غير المصدر النفطي من أجل المحافظة أو تقليل من استهلاك النفط وهنا توجه العلماء والباحثين لإنتاج الديزل الحيوي الذي أظهر كفاءة جيدة مقارنة بالديزل النفطي.

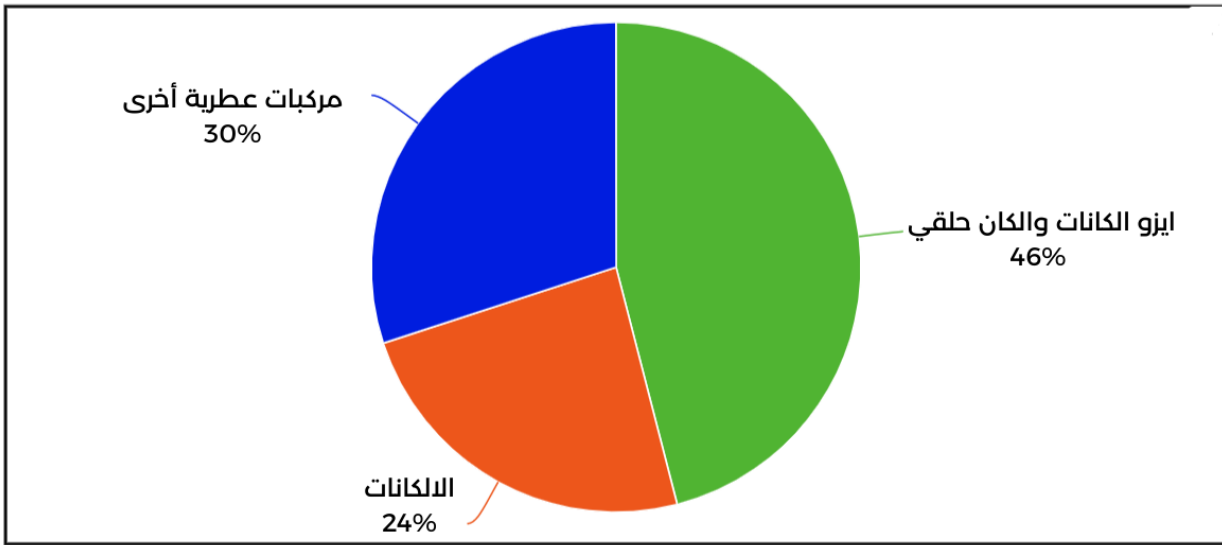
## 2.11 الديزل

هو سائل عديم اللون أو أصفر قليلاً، يستخدم لتشغيل محرك الديزل، ويعتبر من أهم المشتقات البترولية، يتكون من عدة مواد هيدروكربونية مثل: الألكانات والمركبات العطرية، كما يحتوي على الكبريت والنتروجين والأكسجين بتراكيز منخفضة وعلى المعادن مثل: الرصاص، الصوديوم، الكالسيوم والنحاس واليورانيوم، يتم الحصول عليه عندما يخضع النفط الخام للتقطير الجزئي بين درجات حرارة 200 إلى 350 درجة مئوية عند الضغط الجوي، لإنتاج مزيج من سلاسل الكربون التي تحتوي ما بين 8 و 21 ذرة كربون لكل جزيء [67،68،69].

## 1.2.11 مكونات الديزل

يتكون الديزل من مركبات هيدروكربونية وهي عبارة على مركبات عضوية مكونة من عنصري الكربون والهيدروجين، تكون هذه المركبات على شكل سلاسل طويلة أو قصيرة من ذرات الكربون المتصلة برابطة جزيئية واحدة أو رابطتين، ويتحد معها الهيدروجين لإكمال مداراتها وإنتاج مركب مستقر، وتتمثل هذه المركبات الهيدروكربونية في أربعة أنواع:

- الألكانات أو البارافينات n-alkanes ou n-paraffines
- ايزوألكانات أو الأيزوبارافينات iso-alkanes ou iso- paraffines
- الكان حلقي أو برافين حلقي cyclanes ou cycloparaffines
- المركبات العطرية (HAP،BTEX) composés aromatiques [70].



الشكل 1.11: مكونات وقود الديزل [70].

## 2.2.11 الخصائص الفيزيائية والكيميائية

### 1.2.2.11 الكثافة

هي نسبة بين كتلة الجسم وحجمه، تتراوح كثافة وقود الديزل بين (0.845 إلى 0.82) في المناطق

المعتدلة، وعلى كثافة (0.8 إلى 0.845) في المناطق الباردة [71،72،73].

## II 2.2.2. اللزوجة

هي مقياس مقاومة السائل للتدفق ويتم قياسها عادة بتسجيل الوقت الذي يستغرقه حجم معين من الوقود عند درجة حرارة ثابتة للتدفق عبر فتحة صغيرة ذات أبعاد قياسية . تعتبر لزوجة الديزل مهمة، ويرجع ذلك أساسا إلى تأثيرها على معالجة الوقود بواسطة المضخة ونظام الحقن، و تكون قيمة اللزوجة الحركية من  $2 \text{ mm}^2/\text{s}$  إلى  $5$  عند  $40$  درجة مئوية وفقا لمعايير ISOEN 3104 ، ASTM D445 . [71،74]

## II 3.2.2. نوع الاشتعال

وهو مدى قابلية الوقود للاشتعال داخل أسطوانة المحرك، حيث يشتعل الوقود الجيد عند درجات الحرارة المنخفضة نسبيا، فيتحسن أداء المحرك لسرعة بدء الحركة ويقل إنتاجه للدخان وتعتبر هذه الخاصية من أهم خصائص وقود محركات الديزل وبالأخص تلك المحركات ذات السرعات العالية ويصنف وقود الديزل إلى عدة أنواع حسب رقم معين يسمى رقم السيتان [71].

## II 4.2.2. رقم السيتان

هو خاصية مهمة لوقود الديزل، يعبر عن وحدات تستخدم لمعرفة جودة ونوع الاشتعال في وقود الديزل، يعادل رقم السيتان رقم الاوكتان في البنزين، و يشير رقم السيتان لوقود الديزل على نسبة السيتان المئوية التي توجد في وقود آخر، حيث يتكون الوقود الآخر من خليط وقود السيتان ومركب آخر من مركبات الهيدروكربون (Alpha Methyl Naphthalene) حيث تخلط بقدر يتساوى هذا الخليط مع الوقود الأول في خاصية نوع الاشتعال. وفي حال كان رقم السيتان الخاص بوقود الديزل 45 ، فهذا يعني أن الوقود ذو خصائص نوع الاشتعال يتساوى بها مع خليط وقود يتكون من 55% Alpha Methyl Naphtalènes

45% وقود السيتان كلما كان رقم السيتان مرتفعا كلما كانت خاصية نوع الاشتعال لوقود الديزل أفضل [71،75].

### 5.2.2.11 محتوى الكبريت

يحتوي وقود الديزل على كبريت مصدره النفط الخام الأصلي ويمكن أن يظل موجودا حتى بعد التكرير، نسبة الكبريت في وقود الديزل تتنوع حسب متطلبات وقوانين كل دولة وحسب تقنية التكرير المتوفرة في مصافي هذه الدول، فهي تتراوح في الوقت الحالي بين (1 PPM إلى 2000) [71،76].

### 6.2.2.11 مقدار الرماد

وهو يعبر عن مقدار المواد الصلبة المختلطة بالوقود كبعض المواد المعدنية وذرات الرمل التي تسبب تآكل سريعا في بعض أجزاء المحرك لهذا يتحتم ألا تزيد نسبة وزن هذه المواد عن مقدار ضئيل جدا بقدر الإمكان وتقاس عادة بحرق كمية معينة من الوقود ثم وزن مقدار الرماد المتخلف من الاحتراق ونسبه إلى الوزن الأصلي لنفس الوقود ويمكن تقليل مقدار الرماد بتقطير الوقود تقطيرا جيدا [71،77،78].

### 7.2.2.11 مقدار الماء و الشوائب

يمكن أن يساهم الماء والرواسب في انسداد المرشح ويسبب تآكل مكونات نظام الحقن والمحرك و وجود الماء والرواسب داخل الديزل هو نتيجة ممارسات المعالجة والتخزين من وقت خروج الوقود من المصفاة حتى وقت تزويده بنظام حقن المحرك [71،79].

### 8.2.2.11 درجة الوميض

وتعرف بأنها درجة الحرارة التي يبدأ عندها الوقود في التبخر بكمية قابلة للاحتراق بحيث يشتعل ذاتيا على صورة وميض عند اقتراب مصدر للحرارة منه، ويحدد لكل وقود نقطة وميض خاصة به لتجنب الحرائق عند

النقل أو التخزين فالوقود ذو درجة الوميض المنخفضة جدا يكون أكثر خطرا عند نقله أو تخزينه . ولا تدل درجة الوميض على طريقة احتراق الوقود داخل المحرك حيث يعتمد الاحتراق على خاصية نوع الاشتعال فنلاحظ أن وقود البنزين وهو ذو نقطة وميض منخفضة جداً (لا يصلح وقودا لمحركات الديزل لرداءته في خاصية نوع الاشتعال)[71،73] ومن الناحية العلمية تعتبر نقطة الوميض مهمة، خاصة بالنسبة لوقود الديزل حيث تسبب نقطة الوميض المنخفضة للغاية خطر نشوب حريق والانفجار.

### 9.2.2.11 درجة التدفق

هي درجة الحرارة التي يبدأ عندها الوقود في التجمد كما تدل على ملائته للاستعمال في المحركات التي تعمل في أجواء باردة جدا فالوقود ذو درجة التدفق العالية لا يصلح عادة للاستعمال في هذه الأجواء لأنه في هذه الحالة ليس سهل السريان في نظام حقن الوقود كما أنه لا يعطي تذبذبة جيدة عند خروجه من فوهة الرشاش إلى داخل غرفة الاحتراق[71،80،81] وبشكل عام يوضح الجدول 1.II الخصائص الكيميائية والفيزيائية للديزل مع معايير اللجنة الأمريكية لاختبار المواد ASTM.

الجدول 1.II : الخصائص الكيميائية والفيزيائية لوقود الديزل [71،82،83،84].

معايير	الوحدة	القيمة	الخصائص
ASTM D1500		أصفر شاحب	اللون
ASTM D4052		0.820 إلى 0.860	الكثافة
ASTM D6371	°C	0 إلى 20	نقطة التصفية
ASTM D93	°C	52 إلى 66 كحد أدنى	نقطة الوميض
ASTM D5972	°C	0 إلى 15	نقطة التجمد
ASTM D976		45 إلى 50 كحد أدنى	رقم السيتان
ASTM D2274	g/m <sup>3</sup>	25	استقرار الأكسدة
ASTM D95	%Vol	0,05	محتوى الماء
ASTM D445	Sct	2 إلى 9 كحد أقصى	اللزوجة عند 40°C
ASTM D4294	%Pds	0,2 كحد أقصى	محتوى الكبريت
ASTM D 664	mg KOH/g	1,5 كحد أقصى	حموضة
ASTM D 524	%pds	0,15 إلى 0,2	بقايا الكربون 10 % من رامسبوتوم
ASTM D 189	%pds	0,02	بقايا الكربون 10 % من كونرادسون

### 3.2.11 إضافات وقود الديزل

إضافات وقود الديزل عبارة عن مواد كيميائية تضاف إليه بنسب قليلة لرفع أدائه وتحسين خواصه حيث إن هناك إضافات تعمل بالتأثير الفيزيائي وأخرى تعمل بتفاعلات كيميائية مع مكونات الوقود كما أن دورها لا يقتصر على تحسين مواصفات الوقود ولكنها ترفع أيضا من قيمة الوقود [71،82،85].

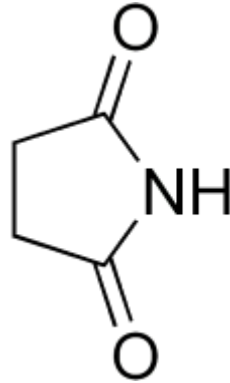
### 1.3.2.11 إضافات لتحسين رقم السيتان

إن رقم السيتان أمر مهم جدا في الديزل حيث أن محركات الديزل تحتاج لوقود ذو رقم سيتان كبير من أجل أن تتم عملية احتراق وقود الديزل والضغط اللازم للاشتعال، تتم إضافة عدة مواد إلى وقود الديزل لتحسين رقم السيتان وتتمثل هذه الإضافات في:

- نترات إيثيل 2- هيكسيل (Nitrate d'éthyl-2-hexyle)
- ثالث كحول بوتيلي .
- نترات الالكيل (Nitrate d'alkyle) [85،86].

### 2.3.2.11 إضافات منظفات الديزل

يتمثل دور إضافة المنظفات في الحفاظ على نظافة المحاقن لضمان التوزيع الجيد للديزل في الأسطوانة، يشبه هيكل هذه المركبات هيكل المنظفات لدارات سحب محرك البنزين، فالمركبات المسوقة هي من عائلة سكسنييد (succins imides). وبالإضافة إلى ذلك تلعب هذه الهياكل النشطة على السطح، والتي تعزز تشتت قطرات الوقود في غرفة الاحتراق دورا حقيقيا في تقليل انبعاث الجسيمات [85].



الشكل 2.II : صيغة سكسنميد succins imides .

### 3.3.2.II مواد المضافة لتحسين الاحتراق وتقليل انبعاث الدخان

آلية عمل هذه المنتجات غير واضحة، ولكن لوحظ أن إدخال المركبات العضوية المعدنية (الباريوم أو أملاح الحديد في المحلول الغرواني) له تأثير مفيد على احتراق الديزل في المحركات وتقليل الأبخرة. ومع ذلك، فإن استخدام هذه المنتجات يتسبب في ترسبات لأنها تستخدم بنسب كبيرة نسبياً (حوالي 0.6 إلى 0.8% من الوزن) لتكون فعالة [85].

### 4.2.II الملوثات المنبعثة من الديزل

الملوثات الكلاسيكية ( Polluants classiques )

أهم الملوثات المنبعثة من محرك الديزل هي: الهيدروكربونات غير المحترقة وجزيئات السخام وأول أكسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين.

### الملوثات المحددة ( Polluants spécifiques )

▪ الألهيدات : هي الأكثر وفرة وربما الأكثر إزعاجاً، تتشكل عن طريق الأكسدة البطيئة.

▪ الهيدروكربونات العطرية (HAP) :

عبارة عن مركبات عطرية تتكون من 2 إلى 6 حلقات بنزين مكثفة، تحتوي على جرعات منخفضة في غازات عادم المحرك، وتتشكل في اللهب من جذور الفينيل ( $CH_2 = CH^\bullet$ ) والتي تتحول إلى  $(CH\equiv CH + H^\bullet)$ .

▪ الملوثات الناتجة عن الشوائب (أنهيدريد الكبريت والكبريت):

يتحول كل الكبريت الموجود في الوقود إلى ثاني أكسيد الكبريت ( $SO_2$ ) أثناء الاحتراق تحدث الأكسدة في ثاني أكسيد الكبريت، ومن المحتمل أن تتحول إلى حمض الكبريتيك أثناء مراحل العادم المحرك، عند المرور عبر محفز أكسدة أو في الغلاف الجوي لذلك فإن مستوى التلوث الكبريتي المنسوب إلى المحرك يتناسب طردياً مع محتوى الكبريت في الديزل [87].

## 5.2.11 مخاطر الديزل

### 1.5.2.11 التسمم بالهيدروكربونات

في عام 2012 أعلنت منظمة الصحة العالمية على أن الانبعاثات الناتجة عن احتراق وقود الديزل تعتبر مواد مسرطنة، يعد التعرض للمركبات الهيدروكربونية أمر شائع في المجتمعات الحديثة والهيدروكربونات مركبات عضوية تحتوي على الكربون والهيدروجين (ذات منشأ بترولي) فيجب تجنب التعرض المتكرر للجلد بشكل خاص لأن الهيدروكربونات يمكن أن تسبب سرطان الجلد. ويسبب التسمم الهيدروكربوني عند استنشاقه إلى الالتهاب الرئوي واضطرابات الجهاز العصبي [88].

### 2.5.2.11 خطر نشوب حريق / انفجار

يصنف وقود الديزل (نقطة الوميض >55 درجة مئوية) على انه سائل قابل للاشتعال من الفئة الثالثة ويرتبط ببيان الخطر H226 إذا كانت نقطة وميضه اقل من 60 درجة مئوية، ويجب تخزين هذه المادة ونقلها والتعامل معها بحذر لتجنب خطر التعرض للهب، وتشمل مخاطر العمل بالديزل مخاطر الحريق والانفجار والمواقف التي يمكن أن تؤدي إلى أضرار في الممتلكات والإصابات الجسدية [88].

### 3.5.2.11 المخاطر البيئية

وقود الديزل هو مادة كيميائية تؤثر سلبا على البيئة أثناء وبعد الاستهلاك، في حالة الانسكاب أو التسرب في البيئة الطبيعية تتبخر الأجزاء الأخف بشكل عام، و الأجزاء غير المتطايرة ستنتشر في البيئة المائية أو يتم امتصاصها في التربة مما قد يؤدي إلى تلوث المياه الجوفية [88].

## 3.11 الديزل الحيوي

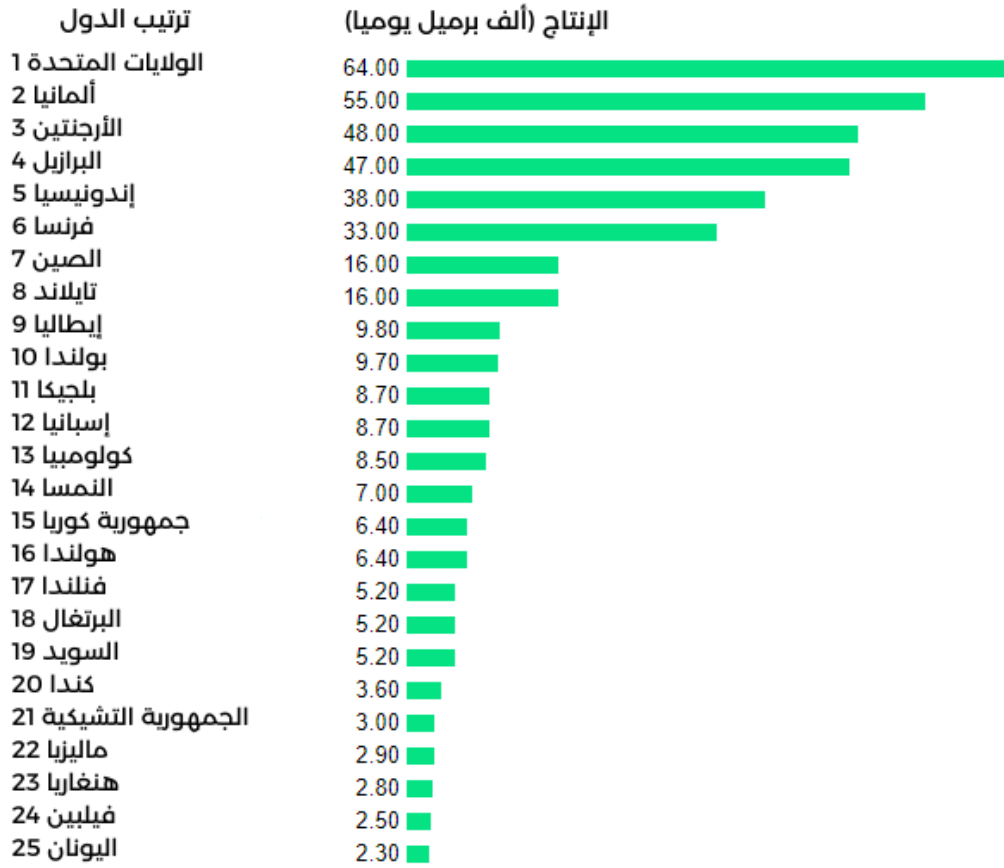
### 1.3.11 لمحة تاريخية

تم اختراع محرك الديزل من قبل الدكتور رودولف ديزل (1858-1913) بعد تجارب عديدة أظهره أخيرا في معرض باريس عام 1910 م ،حيث كان أول محرك في العالم يشتغل بالديزل واستخدم لتشغيله زيت الفول السوداني 100%، حيث قال أن محرك الديزل يمكن تغذيته من الزيوت النباتية وسوف يساعد كثيرا في تطوير الزراعة في البلدان التي تستخدمها، منذ وفاة الدكتور ديزل عام 1913م تم تعديل محرك سيارته ليشتغل بوقود النفط، مع ذلك فإن أفكاره واختراعه وفر الأساس للمجتمع الزراعي لإنتاج وقود

متجدد منتج محليا، في عام (1930-1940) تم استخدام الزيوت النباتية (الديزل الحيوي) كبديل للديزل التقليدي من وقت لآخر، وفي الآونة الأخيرة بسبب ارتفاع أسعار النفط الخام ازدادت الاهتمامات بالبيئة وأصبح هناك تركيز كبير على الزيوت النباتية والدهون الحيوانية لإنتاج الديزل الحيوي [90،89].

### 2.3.ii تعريف الديزل الحيوي

وهو وقود غير سام ومتجدد، ينتج من عدة مواد عضوية، بما في ذلك الزيوت النباتية الطازجة أو المستخدمة، ينتج أيضا من الدهون الحيوانية [91] يمكن استخدامه كما هو أو يتم مزجه مع الديزل الأحفوري في محركات الديزل دون تعديل، ويمتاز الديزل الحيوي بأنه قابل للتحلل البيولوجي ويقلل من انبعاثات غازات الاحتباس الحراري والمواد السامة [93،92] و في الآونة الأخيرة تم الاهتمام بالديزل الحيوي في العديد من الدول وتتصدر الولايات المتحدة الأمريكية الإنتاج العالمي للديزل الحيوي بحوالي 64 ألف برميل يوميا وتليها الصين بكمية قدرها 55 ألف برميل يوميا ويوضح الشكل 3.II إحصائيات الإنتاج العالمي للديزل الحيوي سنة 2022 .



الشكل 3.II: إحصائيات الإنتاج العالمي للديزل الحيوي سنة 2022 [94].

### 3.3.II التعريف التقني لكلمة بيو ديزل

تعرف اللجنة الأوروبية للتوحيد القياسي (CEN) الديزل الحيوي في لائحته الفنية (EN14214) على أنه أسترات الميثيل للأحماض الدهنية التي تم الحصول عليها من تفاعل أسترة لزيت نباتي أو دهون حيوانية مع كحول الميثيل. في الولايات المتحدة يعرفها (ASTM D6751) على أنها أسترات أحادية الألكيل للأحماض الدهنية طويلة السلسلة، المشتقة من الزيوت النباتية أو الدهون الحيوانية والتي يمكن استخدامها لتحل محل وقود الديزل في محركات الديزل ذات الاشتعال الذاتي. يمكن استخدامه نقياً 100% (B100) أو مخلوطاً بالبتروديزل (B2، B5، B20) [95،96].

### 4.3.11 التركيبية الكيميائية للديزل الحيوي

يتركب البيو ديزل من ميثيل أو إيثيل أسترات، وصيغته الكيميائية بشكل عام  $R-COOR$  حيث  $R$  هو جذر الميثيل أو الإيثيل المرتبط بجذر الحمض الدسم  $-COOR$  - علماً أن  $R$  سلسلة غير مشبعة، ويمكن أن تكون مشبعة أو حاوية على رابطة مزدوجة أو أكثر [4].

### 5.3.11 اصطلاحات عامة للبيو ديزل

وقود الديزل الحيوي هو طاقة متجددة يمكن استخدامها في حالتها النقية أو مخلوطة بالديزل المشتق من البترول (بترو ديزل) يتم تحديد مزيج وقود الديزل الحيوي والبتروديزل بالاختصار " $B_{xx}$ " حيث يشير " $xx$ " إلى النسبة المئوية للديزل الحيوي في المزيج على سبيل المثال :

- ديزل حيوي % 100 يشار إليه B100 .
- ديزل حيوي % 20 ، % 80 بترو ديزل ، يشار إليه B20 .
- ديزل حيوي % 5 ، % 95 بترو ديزل، يشار إليه B5 .
- ديزل حيوي % 2 ، % 97 بترو ديزل، يشار إليه B2 [89].

### 6.3.11 مزايا الديزل الحيوي

- وقود متجدد مستخرج من الزيوت النباتية أو الدهون الحيوانية.
- غير سام وقابل للتحلل البيولوجي.
- الحد من انبعاث الملوثات : أول أكسيد الكربون، جزيئات الهيدروكربون العطرية متعددة الحلقات، الأدهيدات.

- يقلل وقود الديزل الحيوي من استخدام الزيوت الخارجية.
- البديل الوحيد الذي يمكن استخدامه في محرك الديزل التقليدي.
- نقطة الوميض العالية تجعله أكثر أمانا عند تخزينه ونقله [97].

### 7.3.ii عيوب الديزل الحيوي

- زيادة انبعاثات أكاسيد النيتروجين التي تؤدي إلى تكوين الضباب الدخاني والأمطار الحمضية.
- أقل استقرارا من الديزل، بالتالي لا يوصى بالتخزين لمدة طويلة (أكثر من ستة أشهر).
- إستهلاك وقود أعلى قليلا بسبب القيمة الحرارية المنخفضة للديزل الحيوي.
- إنبعاثات أكسيد النيتروز (NO) أعلى قليلا من انبعاثات وقود الديزل.
- نقطة التجمد أعلى من وقود الديزل يمكن أن تكون غير ملائمة في المناخات الباردة.
- نظرا لان الديزل الحيوي ينظف الأوساخ في المحرك، يمكن أن تتجمع هذه الأوساخ في فلتر الوقود ويحدث إنسداد، فيجب أن تتغير المرشحات بانتظام [97].

### 8.3.ii خصائص الديزل الحيوي

للديزل الحيوي عدة خصائص أهمها:

- يملك رقم سيتان مرتفع ( 60 - 130 ) أعلى من الديزل البترولي ( 49 - 44 ) حيث يعبر رقم السيتان عن سرعة إحتراق الوقود مما يخفف الضجيج الناتج عن عمل المحرك وسهولة إعادة التشغيل.
- الديزل الحيوي يتحلل في الماء بنسبة 85% في أقل من شهر، فهو أقل تلوثا للبيئة من المشتقات البترولية.

- يمكن أن يمتزج مع الديزل البترولي بسرعة وبكفاءة النسب ( الأكثر استخداما % 20 ديزل حيوي و % 80 ديزل بترولي ) ويفضل المزج لأنه عند استخدام الديزل الحيوي لوحده يجب تعديل المحرك.
- لزوجة الديزل الحيوي أعلى من لزوجة الديزل البترولي وهذا يكسبه ميزة المحافظة على الأجزاء الداخلية للمحركات.
- يقلل انبعاث أول وأكسيد الكربون ويقلل من الجزيئات غير المحترقة.
- يخزن الديزل الحيوي وبشكل أفضل وآمن أكثر من الديزل البترولي الذي يحتاج لشروط خاصة للتخزين .
- يمكن أن يطيل استخدام الديزل الحيوي عمر محرك الديزل لأنه أكثر تزليقا ويحتوي على % 11 من الأكسجين الحر ولا يحتوي على كبريت .
- يستبدل الديزل الحيوي رائحة العوادم الناتجة عن الديزل البترولي برائحة أكثر قبولا .
- يترك الديزل البترولي ترسبات في خزان الوقود للسيارة وتؤدي لحدوث الصدأ بينما لا يلاحظ ذلك عند استخدام الديزل الحيوي لأنه يعد محل جيد لهذه الترسبات.
- يتم إنتاج الديزل الحيوي بتفاعل كيميائي بينما يحتاج الديزل البترولي لعمليات التقطير .
- الديزل الحيوي يمكن زيادة إنتاجه عن طريق الزراعة والمحاصيل بينما الديزل البترولي يعتمد بشكل كبير على احتياط الأرض [98].

### 9.3.11 مميزات الديزل الحيوي

**صديق للمحركات :** يساهم في زيادة ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي مما يؤدي للتقليل من شدة الاحتباس الحراري، يعتبر أفضل من وقود الديزل النفطي من حيث محتوى الكبريت، المحتوى العطري نقطة الوميض مرتفعة بالنسبة للديزل الحيوي تقدر ب 350° F مقابل 43° F للبنزين، عند استخدام الديزل الحيوي للمحركات، نضمن انخفاض كبير لانبعاث الغازات والمواد الكيميائية السامة، وحسب الدراسات التي أجراها

مخبر الطاقة المتجددة القومي الأمريكي أثبت أن استخدام هذا النوع من الوقود يساعد البيئة في التخلص من انبعاث الغازات السامة مثل غاز ثاني أكسيد الكربون والهيدروكربونات بمعدل 90 % يتحلل في الماء بنسبة 85 % في أقل من شهر وهذا يؤهله لأن يكون أقل تلويثاً للبيئة من المنتجات البترولية، التي تبقى في البيئة دون تحلل لسنوات، يقلل من انبعاث الغازات المسببة لاحتباس الحراري، يمتاز الديزل الحيوي أيضاً بالكثير من الصفات والخصائص الكيميائية والفيزيائية، فنظراً لاحتوائه على أعداد أقل من ذرات الكربون مقارنة بالديزل الأحفوري، فهو يكاد يخلو من الملوثات الكيميائية الموجودة في الوقود التقليدي، كالرصاص والكبريت والمعادن الثقيلة [89].

**يدعم المزارعين :** يساعد المجتمع الزراعي لأنه في الأصل مستخرج من المحاصيل الزراعية، ويجعل المزارعين المحليين يستفيدون من الزيادة في الزرع والتصدير للشركات المصنعة للديزل الحيوي [89].

**اقتصادي :** يمكن أن ينتج الديزل الحيوي من قبل الأفراد على نطاق صغير غير مكلف نسبياً، مقارنة بالديزل الأحفوري، وتتراوح الأرقام ما بين 0,4 دولار للغالون الواحد إلى 1,25 دولار تبعاً لتكلفة المواد المطلوبة لتحقيق ذلك، وأكثر الناس قد ينفقون مئات أو آلاف الدولارات على فواتير الوقود، وباستخدام الديزل الحيوي يتحقق التوفير والتعويض من الاستثمار الأولي للمعدات اللازمة لإنتاج الديزل الحيوي في غضون أشهر [89].

**متجدد :** قد يوصف الوقود الحيوي لخصائصه المتجددة بدلاً من صنع وقود من مواد محدودة، فالبيو ديزل يستخرج من مواد طبيعية حيوية متجددة مثل الزيوت النباتية والشحوم الحيوانية [89، 100].

**جيد للمحركات:** يضمن طول مدة الحياة للمحركات، بسبب لزوجته العالية مقارنة بالديزل النفطي، وهذا ما يجعله مميز بميزة المحافظة على المحركات، القطع المطاطية للمضخات والكثير من القطع والأجزاء الهامة للمحرك [99،89].

**معامل الأمان:** دلت الدراسات على أن معامل الأمان في البيو ديزل أكثر من معامل الأمان للديزل النفطي، حيث أن عملية نقل وتداول وتخزين هذا النوع من الوقود أكثر أماناً لأن درجة اشتعاله (167°C) بينما درجة اشتعال الديزل الأحفوري (80°C) [99].

### 10.3.11 استخدام الديزل الحيوي

على الرغم من إمكانية استخدام الديزل الحيوي في شكل نقي، وعادة ما يتم مزجه مع وقود الديزل بنسب مئوية معينة ويرمز له بـ " Bx " ، حيث " x " يشير إلى النسبة المئوية للديزل الحيوي في الخليط " B2 " ، " B5 " ، " B20 " ، " B6 " و " B100 " . تستخدم الصناعات الأخرى وقود الديزل الحيوي ، نظراً لأن تطبيقاته بعيدة المدى، على سبيل المثال يمكن استخدام وقود الديزل الحيوي لتوليد طاقة احتياطية وتوفير الحرارة واستخدامات أخرى. اكتسب وقود الديزل الحيوي شهرة لدى مجموعة متنوعة من المستهلكين بسبب تعدد استخداماته وفوائده البيئية و تستهلك الولايات المتحدة وقوداً حيوياً أكثر من أي دولة أخرى بهامش كبير من حيث الصناعة، كما هو الحال مع وقود الديزل، يرتبط وقود الديزل الحيوي في الغالب بصناعة النقل [102,101] ويوضح الشكل 4.II التالي دورة وقود الديزل الحيوي حيث يعمل وقود الديزل الحيوي فقط على إطلاق ثاني أكسيد الكربون الذي تمتصه النباتات خلال نموها حيث يشمل نظام إنتاج الديزل الحيوي المرحلة الزراعية لإنتاج المادة الخام الزيتية و المرحلة الصناعية .



الشكل 4.ii : دورة وقود الديزل الحيوي.

# الفصل الثالث: إنتاج الديزل من زيوت المحركات المستعملة

### 1.III المقدمة

تعتبر زيوت المحركات المستعملة من أكثر الثروات المهذرة في العديد من دول العالم بالرغم من أنه يمكن استغلال هذه الزيوت لحل الكثير من المشاكل الاقتصادية للدول وهذا يجعلها مصدرا للطاقة وهناك مجال كبير للاستفادة من زيوت المحركات المستعملة بطريقة أفضل مما يساعد على تقليل التلوث البيئي حيث يمكن إستغلال هذه الزيوت كمصدر في إنتاج الديزل بطرق مختلفة.

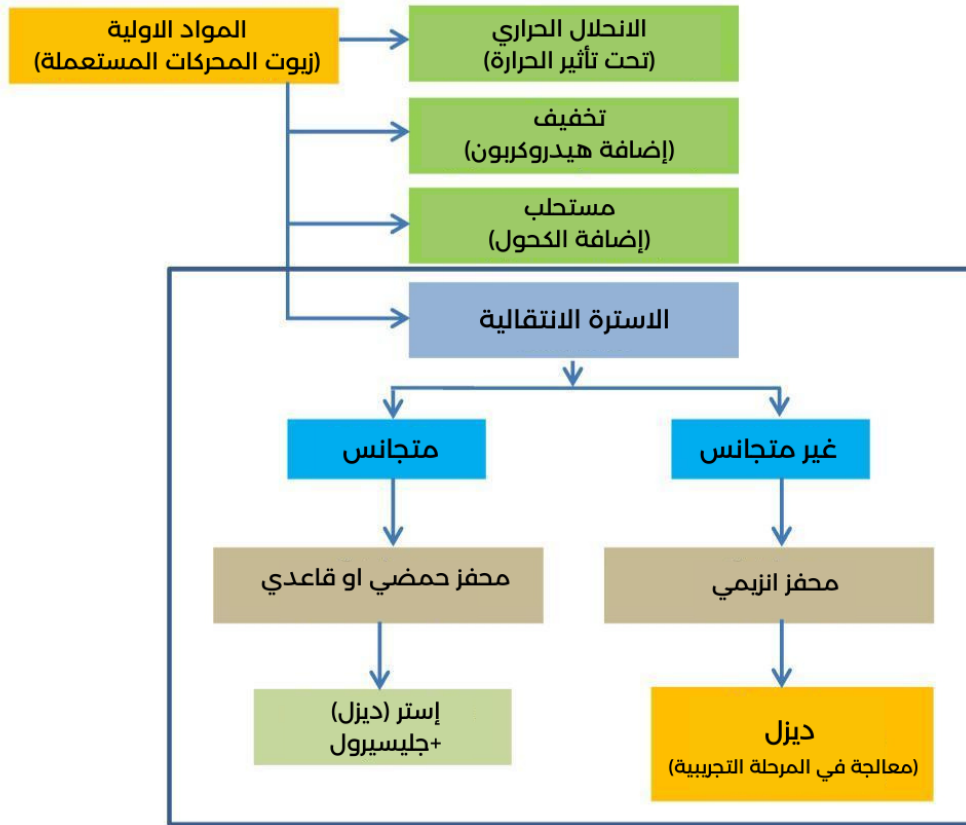
### 2.III طرق إنتاج الديزل من الزيوت

إستعملت الزيوت النباتية كوقود لمحركات الديزل منذ بداية اكتشافها، لكنها لا تستعمل حاليا كبديل مباشر للوقود بسبب لزوجتها العالية [103] ولإنتاج الديزل من الزيوت يجب أن يتم تخفيف لزوجتها بطرق مختلفة [104] يستخلص وقود الديزل الحيوي من الزيوت النباتية أو الشحوم الحيوانية بعملية الأسترة الانتقالية ويستخدم الوقود الناتج كبديل للوقود البترولي المنشأ في محركات الديزل ويتم إنتاج الديزل من زيوت المحركات المستعملة بنفس عملية إنتاج الديزل الحيوي وهناك أربعة طرق لإنتاج الديزل :

- التخفيف Dilution.
- الاستحلاب الدقيق Microemulsification.
- الانحلال الحراري Pyrolysis .
- الأسترة الانتقالية Transesterification.

تعتبر الأسترة الانتقالية التفاعل الكيميائي الأهم والأكثر شيوعاً لإنتاج الديزل [106,105] ويلخص

الشكل 1.III طرق إنتاج الديزل.



الشكل 1.III : طرق إنتاج الديزل.

### 1.2.III التخفيف

يمكن تخفيف الزيوت النباتية بالديزل التقليدي لتقليل لزوجتها وتحسين أداء المحرك وتشغيله، لا تتطلب هذه الطريقة أيضاً أي معالجة كيميائية، نظراً لأنه لا يمكن استخدام الزيوت النباتية مباشرة في محرك الديزل، باستثناء التعديلات الرئيسية، فقد تم النظر في الخلطات من 20 إلى 25 % من الزيت النباتي و الديزل وحققت نتائج مرضية [107] وتخفض انبعاثات دخان الهيدروكربون في غازات العادم، بينما تفضل كميات أول أكسيد الكربون وأكاسيد النيتروجين دون تغيير، لا تعد إضافة الديزل أو أي إضافات أخرى إلى الزيت لمنعه من التجمد حلاً دائماً، حيث يمكن أن يكون لها تأثير سلبي على أداء المحرك،

في الواقع صحيح أن ظروف التدفق تم تحسينها ولكن استخدامها لفترات طويلة في المحرك يولد رواسب كربونية في الاسطوانة وانسداد خطير خاصة على مستوى الحقن. مصدر القلق الرئيسي في هذه العملية في أنه لا يمكن التوصية باستخدام الخليط على المدى الطويل في محركات الديزل ذات الحقن المباشر، بسبب مشاكل الالتصاق والتكوي الشديدة للحاقيات [109,108].

### 2.2.III المستحلب

يتكون المستحلب الدقيق تلقائياً عند خلط سائلين غير قابلين للامتزاج، وغالبا ما يتم دمجها مع واحد أو أكثر من المواد الخافضة للتوتر السطحي أو الجزيئات البرمائية (أيونية أو غير أيونية): خليط من زيت نباتي، وأستر ومشتت أو مذيب مشترك، أو بدلا من ذلك، زيت نباتي، كحول (ميثانول، إيثانول أو بوتانول) وخافض للتوتر السطحي، مع أو بدون إضافة وقود الديزل [107] و نظرا لمحتواها من الكحول، فإن المستحلبات الدقيقة لها درجات حرارة احتراق أقل من وقود الديزل لكن الكحوليات لها درجات حرارة عالية من التبخر وتميل إلى تبريد غرفة الاحتراق، مما يقلل من رواسب الكربون، وهو مشتت غرواني متناحي الخواص وشفاف ومستقر ديناميكيا حراريا، يتراوح قطر قطرات المستحلب الدقيق بين ( 100 Å و1000 ). تعتبر المستحلبات الدقيقة طريقة موثوقة لتقليل لزوجة الزيوت النباتية غالبا ما يتم النظر في عمليتي استحلاب، إحداها باستخدام التحريض الميكانيكي الكلاسيكي والأخرى باستخدام الموجات فوق الصوتية للطاقة، يعتمد أداء العملية (في نظام مستمر أو غير مستمر) على وقت الاستحلاب، والطاقة المستهلكة، وتركيز المواد الخافضة للتوتر السطحي، وكذلك الجزء الحجمي للمرحلة المشتتة [111,110].

### 3.2.III الانحلال الحراري

الانحلال الحراري هو التحويل الحراري للمواد العضوية في غياب الأكسجين ووجود عامل مساعد، يمكن أن تكون المادة المشلولة عبارة عن زيوت نباتية أو دهون حيوانية أو أحماض دهنية طبيعية أو أسترات ميثيل للأحماض الدهنية. ينتج التحلل الحراري للدهون الثلاثية ألكانات وألكينات وألكاينين وعطريات وأحماض كربوكسيلية، من المحتمل أن تقترب الأجزاء السائلة من الزيوت النباتية المتحللة حرارياً من وقود الديزل، كان للتحلل الحراري لزوجة ونقطة وميض ونقطة صب أقل من وقود الديزل والقيم الحرارية المكافئة ومع ذلك كان عدد السيتان من بيروليزات أقل مقارنة بوقود الديزل، تحتوي الزيوت النباتية المتحللة حرارياً على كميات مقبولة من الكبريت ومحتوى الماء وقيم تآكل النحاس والرواسب ولكن الرماد غير المقبول وبقايا الكربون ونقطة الصب [113,112] والجدول التالي III. 1 يوضح تقسيم عملية الانحلال الحراري إلى ثلاث فئات فرعية حسب ظروف التشغيل .

#### الجدول III. 1 : عمليات الانحلال الحراري حسب ظروف التشغيل [114,110]

الانحلال الحراري التقليدي	الانحلال الحراري السريع	الانحلال الحراري فاش	
550-950	850-1250	1050-1300	درجة الحرارة (k)
0.1-1	10-200	>1000	معدل التسخين (k/s)
450-500	0.5-10	<0,5	زمن التسخين (s)

### 4.2.III الأسترة الانتقالية

#### 1.4.2.III نبذة تاريخية

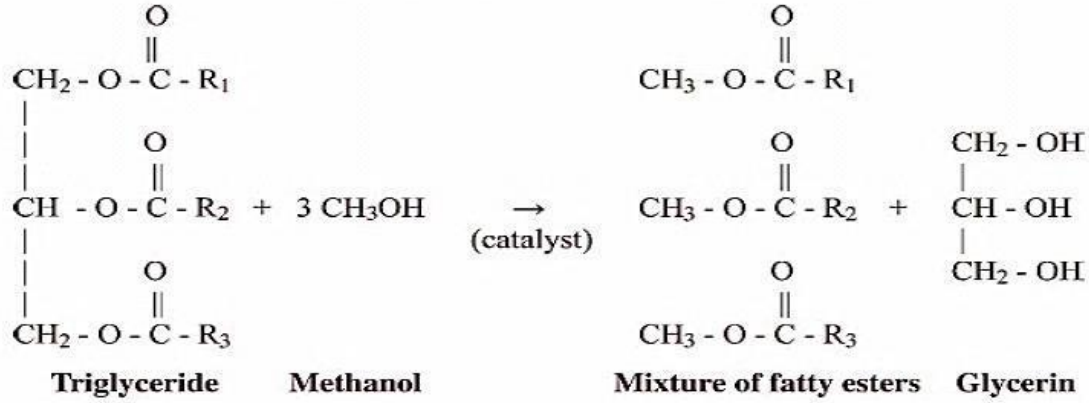
إن أسترة الدهون الثلاثية ليست عملية جديدة، يعود تاريخه إلى عام 1853 عندما قاد باتريك ودافي قبل سنوات عديدة من تشغيل أول محرك ديزل، كان هذا التفاعل موضوع بحث مكثف بفضل الاستخدامات المختلفة لهذه المنتجات بما في ذلك توليف البوليستر أو (PET) في صناعة البوليمر، وتوليف المواد الوسيطة لصناعة الأدوية، ومعالجة الراتنجات في صناعة الطلاء [115].

#### 2.4.2.III تعريف الانتقال الإستيري

هو تفاعل لثلاثي غليسيريدي مع الكحول (ميثانول أو إيثانول) بوجود محفز متجانس حمضي، قاعدي أو إنزيمي لإنتاج أسترات ألكيلي [116،117،118] يشمل الانتقال الإستيري ثلاثة تفاعلات متتالية [107،119].

#### 3.4.2.III الأسترة الانتقالية

ينتج الديزل وفق تفاعل الأسترة بمزج كمية كافية من الزيت النباتي (أو الحيواني) مع الكحول، وعادة ما يستخدم الكحول الميثيلي ( $CH_3OH$ ) لقلّة تكلفته واحتوائه على أقل نسبة ماء، ويتم ذلك بوجود محفز قلوي لإنجاز التفاعل، حيث يتم على الغالب استخدام هيدروكسيد البوتاسيوم (KOH) أو هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) حيث يستخدم المحفز بنسبة تتراوح من (0.3-1.5) بالمئة من كتلة الزيت المستخدم ويتم إجراء التفاعل عادة عند درجة حرارة  $60^{\circ}C$  في حال وجود محفز لمدة ساعتين تقريباً ونعبر عن التفاعل الكيميائي العام لإنتاج الديزل عبر المعادلة التالية:



الشكل III. 2: معادلة توضح التفاعل الكيميائي العام لإنتاج الديزل.

### III.4.2.4 الهدف من تفاعل الأسترة

يؤدي التحلل الحراري للزيت إلى تكوين أسترات الجلسرين وفي غياب الاكسجين يتكون الجلسرين وخليط من الإسترات، والهدف من هذه الدراسة هو استخدام الإسترات التي يتم الحصول عليها كوقود الديزل تؤدي الدراسة في نفس الوقت إلى :

- القضاء التام على الجلسرين.
- خفض درجة غليان الزيت.
- إنخفاض نقطة وميض الزيت.
- إستخدام الجلسرين في الصناعة الكيميائية.
- إستخدام المنتجات الثانوية في صناعة الصابون والمنظفات [120].

### III.4.2.5 المواد الخام الرئيسية المستخدمة في الأسترة

بشكل عام الميثانول والإيثانول هما أكثر أنواع الكحوليات استخداما في الأسترة التبادلية، ومع ذلك فإن الأستر الأكثر استخداما هو أستر الميثيل بسبب سعره الميثانول أقل تكلفة من الكحوليات الأخرى باستثناء

عدد قليل من البلدان. تتم دراسة أسترآت الزيوت النباتية والدهون الحيوانية ذات الوزن الجزيئي المنخفض من أجل الإنتاج المحتمل للديزل [121].

### 6.4.2.III العائلات الرئيسية للمحفزات المستخدمة في عملية الأسترة

العائلات الرئيسية المحفزات المستخدمة في تفاعل الأسترة هي بشكل عام القواعد (هيدروكسيد الصوديوم، KOH) أو الأحماض ( $H_2SO_4$ ) وفي الأسترة باستخدام المحفزات الأساسية، يكون معدل التفاعل أسرع منه مع المحفز الحمضي، كما أن مردود أسترآت الميثيل التي يتم الحصول عليها عن طريق الأسترة الانتقالية مع المحفزات القاعدية أعلى أيضا من مردود أسترآت الميثيل التي يتم الحصول عليها بالتفاعل مع المحفزات الحمضية [121].

### 7.4.2.III العوامل المؤثرة على تفاعل الأسترة

تتأثر عملية الأسترة الانتقالية بعدة عوامل رئيسية التي تعتمد عليها الحالة التفاعلية المستخدمة ومنها:

- النسبة المولية للمواد المتفاعلة (الكحول / زيت) .
- محتوى الماء والأحماض الدهنية الحرة في الزيت .
- نوع ونسبة المحفز .
- درجة الحرارة .
- شدة الخليط .
- زمن التفاعل [122,123].

### III.8.4.2 مراحل إنتاج الديزل

مراحل عملية إنتاج الديزل تمر بخمسة أطوار أساسية وهي:

- **التنقية :** وفيها تتم تنقية الزيت المستخدم من الفضلات والشوائب المرافقة للزيت النباتي أو الحيواني الخام عند استخراجها من مصادره الطبيعية، وفي حال كان الزيت مستعملا (كزيوت المحركات المستعملة) فإنه لا بد من معالجتها والتقليل من نسبة الأحماض الدهنية الحرة الموجودة داخلها والمتزايدة إثر الاستعمال المتكرر للزيت، ولأن تلك الأخيرة تتفاعل مع المحفز القلوي مشكلة بذلك منتجات ثانوية مصبنة وبذلك نتحمل أعباء لإزالتها إضافة إلى إزالة المادة المحفزة.

- **حساب كمية العامل المحفز:** وذلك لضمان الحصول على أكبر كمية ممكنة من الديزل، فأى زيادة أو نقصان في كمية المحفز قد يؤدي إلى ظهور منتجات ثانوية بكميات كبيرة تؤثر في النهاية على سير التفاعل الكيميائي وبالتالي الحصول على مردود أقل من المنتج الأساسي المتمثل بالديزل.

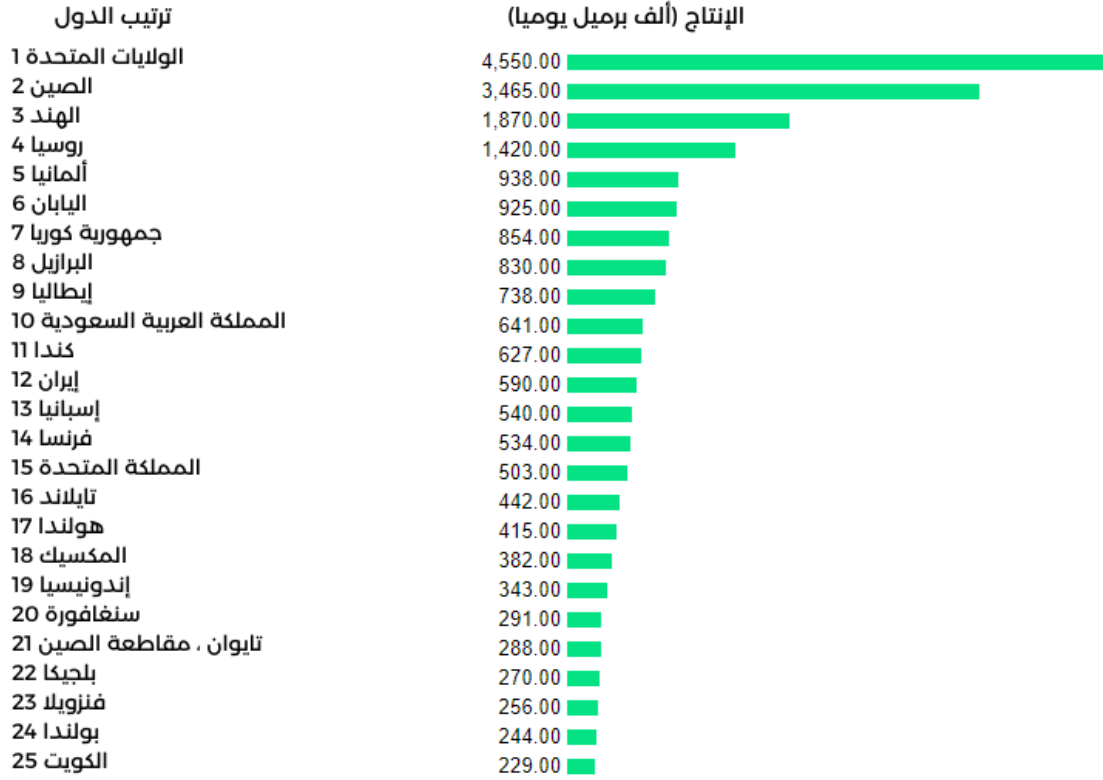
- **حساب النسبة المولية للمواد المتفاعل (كحول - زيت) :**

الميثانول هو الكحول الأكثر استخداما ومع ذلك يمكن أيضا استخدام الكحوليات الأخرى مثل الإيثانول أو البيوتانول في وجود محفز أساسي متجانس والنسبة المولية للكحوليات / الزيوت المستخدمة هو (1/6) على الرغم من القيمة العناصر المتفاعلة هي (1/3) لتحويل الدهون الثلاثية.

- **الخلط :** بعد حساب كمية المحفز والنسبة المولية (الكحول/الزيت) بشكل دقيق تتم إضافة المادة المحفزة إلى وسط التفاعل مع التحريك المستمر وبوجود درجة حرارة كافية لإنجاز التفاعل الذي يستمر من (8-1) ساعات اعتمادا على درجة الحرارة المستخدمة.

- **الترسيب :** حيث نترك الخليط لمدة تتراوح بين 24 إلى 48 ساعة يتم خلالها ترسب الغليسيرين الأكثر كثافة من الديزل فيفصل إلى خزان خاص بينما يطفو الديزل الأقل كثافة ويمكن ملاحظة انقسام الخليط إلى الديزل والغليسيرين عن طريق فرق الكثافة واللزوجة بحيث يظهر ذلك في وعاء الخلط بعد مضي 24 ساعة

على العملية ويتم ذلك بشكل تدريجي بطبيعة الحال [124]. ويوضح الشكل III.3 الموالي احصائيات الانتاج العالمي للديزل سنة 2022.



الشكل III.3 : إحصائيات الإنتاج العالمي للديزل سنة 2022 [125].

الخاتمة

يعتبر الديزل هو الطاقة التي تحظى باهتمام كبير في الدراسات والبحوث العلمية نظرا لأهميته في المجال الصناعي وكذلك في وسائل النقل بجميع أنواعها و غيرها من المعدات، و بما أن المصدر الرئيسي للديزل هو النفط والذي يعتبر طاقة غير متجدد وملوثة للبيئة، توجهت الدراسات لإيجاد مصادر جديدة تكون صديقة للبيئة، وبما أن هناك عدة مشتقات بترولية تبقى منها مخلفات والتي تشكل خطرا على البيئة ومن أبرز هذه المخلفات نجد زيوت المحركات المستعملة و التي يتم استهلاكها بشكل هائل خاصة إذا علمنا أنه يتم التخلص بنحو 200 مليون جالون من زيت المحركات كل عام في الولايات المتحدة الأمريكية عن طريق إلقاءه على الأرض والمسطحات المائية و مجاري تصريف المياه مما جعلها تشكل خطراً كبيراً على البيئة، ولحد من خطر هذه الزيوت تم البحث عن طرق لاستغلالها بشكل أنسب حيث ظهر أنه يمكن إعادة تدوير هذه الزيوت وكذلك جعلها مصدرا لطاقة من خلال استغلالها في إنتاج الديزل، و إن عملية إنتاج الديزل من زيوت المحركات المستعملة تهدف في الأساس لاستغلال هذه الزيوت بشكل أنسب والحد من خطرها على البيئة و جعلها مصدرا لطاقة.

في هذا البحث تمت دراسة تثمين زيوت المحركات المستعملة وذلك بإنتاج الديزل منها حيث اتضح أنه يمكن استغلال الزيوت المستعملة لإنتاج الديزل بعدة طرق وتتمثل هذه الطرق في التخفيف والاستحلاب والانحلال الحراري ومن أكثر الطرق استخداما هي الأسترة الانتقالية لأن هذه الطريقة تعتبر الأسهل عمليا وتقدم أفضل النتائج.

كما تفتح هذه الدراسة آفاق لدراسات أخرى مستقبلية خاصة:

- بحث وإكتشاف طرق إنتاج لحماية البيئة من الزيوت المستعملة بطريقة سليمة.
- اعتماد إنتاج الديزل من زيوت المحركات المستعملة.
- دراسة مشتقات البترول الأخرى بعد الاستعمال والبحث في إمكانية إنتاج الديزل منها.

## قائمة المصادر والمراجع

قائمة المصادر والمراجع:

[1]. Fatim B. Diallo, Denis Bégin, Michel Gérin(2010) , *La Substitution des solvantion par les estersméthyliques d'acide gras d'huiles végétales, bilans de connaissances*, IRSST Québec, rapport B079 aout2010.

[2]. Desroches, M. (2011). *Fonctionnalisation d'huiles végétales et de leurs dérivés pour la formulation de nouveaux revêtements polyuréthanes agro-ressourcés* (Doctoral dissertation, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie) soutené le 08/12/2011 .

[3]. Kandji, N. A. (2001). *Etude de la composition chimique et de la qualité d'huiles végétales artisanales consommées au Sénégal*. Docteur en pharmacie Université Cheik Anta Diop de Dakar, P68

[4]. سليمان سليمان (2011), دراسة مخبرية لبحث "تصميم وتنفيذ محطة إرشادية لنتاج الوقود الحيوي من الفضلات المنزلية من دهون وزيتون مستعملة , الجمهورية العربية السورية مركز الدراسات والبحوث العلمية , موضوع العقد رقم 14، 07/11 /2011.

[5]. Chaib Faiza, Khenfer Afaf, (6/2013): *Synthèse de biodiesel par la transestréfication des huiles commercialisées*, mémoire master, Génie Chimique, université Kasdi Merbah ourgla .

[6]. سحر صلاح مطر (2002) دور قطاع صناعة الزيوت النباتية في الاقتصاد السوداني بحث تكميلي لنيل الماجستير الدارسات الافريقية والاسيوية (أغسطس 2002).

[7]. طارق إسماعيل كاخيا (2006), تحاليل الزيوت والدهون وموادها الأولية والمساعدة ,

.Site Internet: <https://www.ar-science.com/2013/07/Book-analyzes-oils-fats-raw-material-assistance.html>

[8]. د.فهد بن محمد الجساس، الزيوت والدهون، مجلة العلوم والتقنية، العدد 97، ابريل 2011 ص 8-5.

[9]. Alian Karleskind, *Manuel des corps gras : 2 volumes inséparables* , New York : Technique et Documentation - Lavoisier,04- 1992.

[10]. ف، ع أحمد الشيخ ، "صناعة الزيوت والدهون" ، دار النشر للجامعات المصرية ، مكتبة الوفاء، 1993، ص 6 .

[11]. كيمياء الدهون والحوامض الأمينية والبروتينات . "كلية مدينة العلم الجامعة. قسم علوم الحياة . الطبعة الثانية . 2005 . ص 3-2-1 .

- [12]. Niazmand, R., Farhoosh, R., Razavi, S. M. A., & Mousavi, S. M. (2012). Micelle-enhanced Ultrafiltration of Chemical Pretreated Crude Canola Oil Miscella. *International Journal of Food Engineering*, 8(2).
- [13]. Site Internet: [steraloids.com](http://steraloids.com), (19Dec, 2015), [cholest-basesd/5-cholesten.html](http://cholest-basesd/5-cholesten.html), (29 MAI 2022).
- [14]. د. رضوان صدقي فرج، كيمياء الليبيدات، دار النشر لجامعة القاهرة 1991.
- [15]. بوقوادة مصطفى. (2008). دراسة فيتوكيميائية لليبيدات والفينولات في بعض أنواع نوى التمر المحلي (Doctoral dissertation, Université de Ouargla-Kasdi Merbah).
- [16]. Kahlessenane, S., Mender, Z., Laib, E., & Boulgheb, R. (2012). *Contribution a un contrôle physico-chimique, biochimique et microbiologique de quatre especes de poisson (Boops boops, millus barbatus, merlangius merlangus et trachurus trachurus) écoulées sur le marché de jijel* (Doctoral dissertation, université de jijel).
- [17]. Mache, J. R. (2013). *Minéralogie et propriétés physico-chimiques des smectites de Bana et Sabga (Cameroun). Utilisation dans la décoloration d'une huile végétale alimentaire* (Doctoral dissertation, Université de Liège, Liège, Belgique).
- [18]. BENSEGHIER, K., & KHAMED, O. (2014). Huiles Alimentaire de graines Pinus pinea Extraction et Caractérisation physique-chimique. *Mémoire en Vue De L'obtention Du Diplôme D'ingénieur d'Etat en Sciences Agronomiques. Université Kasdi Marbah Ouargla*.
- [19]. د. نبيل عامر، د. عادل احمد جرار، محمد إبراهيم الطريقي، د. فيصل عبد الفتاح الخطيب، الكيمياء الحيوية، دار الفكر، 2010.
- [20]. Odeh, R. H. (2013). *Study of Heavy Metals distribution in Used Engine Oil Using Soil Column Chromatography* (Doctoral dissertation, an-najah national university, Nablus, palestine).
- [21]. Brien.J.A. (1983). *Lubricating Oil Additives* .vol. (II) PP: 201-315.
- [22]. RABHI, Z., & MAMOUNI, K. (2019). *Etude de la possibilité du régénération des huiles moteur usagées par processus de traitement a l'acide* (Doctoral dissertation, Université Ahmed Draia-ADRAR).

- [23]. Hidaya, IZZA. (2017). *Contribution à l'étude de l'extraction par solvant des aromatiques en vue de l'obtention des huiles lubrifiantes* (Doctoral dissertation, thèse de Doctorat, université de OUARGLA).
- [24]. Vfsely, V. (1963). *Chemistry and Technology of Petroleum I. Vol. I, SVTL, Bratislava*, 136.
- [25]. Denis, J., Briant, J., & Hipeaux, J. C. (1997). *Physico-chemistry of lubricants. Analysis and tests; Physico-chimie des lubrifiants. Analyses et essais*.
- [26]. Rounds, F. G. (1977). Base oil effects on fatigue life for additive blends as measured on a 4-ball fatigue machine. *ASLE TRANSACTIONS*, 20(2), 115-125.
- [27]. NEJJAR, K. (2011), *Etude de la réactivité thermique d'une huile de lubrification des moteurs diesel*, thèse de Doctorat, université de Rabat-Maroc.
- [28]. Giraud, L. (2002). *Modèle prédictif pour le développement d'un système embarqué de vidange des lubrifiants pour transmission*. National Library of Canada= Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa.
- [29]. TOUATI ,TLIBA.(2019) *Traitement des Huiles Moteurs Usées par le Phénomène d'Adsorption avec les Pétiotes du Palmier dattier (KERNAF)*.
- [30]. HAIDER, S. (2011), *Optimisation des concentrations des additifs des huiles lubrifiantes Algériennes (pour moteur à essence)*, mémoire de Magister, université de BOUMERDES.
- [31]. UDONNE, J. (2011), *A comparative study of recycling of used lubrication oils using distillation, acid and activated charcoal with clay methods*, *Petroleum and Gas Engineering*,02, 12-19.
- [32]. CHAUVEAU, V. (2010), *Le pouvoir lubrifiant des nanotubes de carbone*, thèse de Doctorat, Ecole centrale de LYON.
- [33]. LAIB. L, (2010) , *Etude de la stabilité à l'oxydation des huiles lubrifiantes algériennes (pour moteurs à essence)* . Mémoire de magister, Université de Boumerdes .
- [34] Kh.NEJJAR,(2011) , *Etude de la réactivité thermique d'une huile de lubrification des moteurs Diesel*,Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal-Maroc.
- [35]. BORN, M., MOYEN, M., & AYEL, J. (2000). *Lubrifiants et Produits connexes pour l'automobile*.

- [36]. Nynas Naphthenics, A. B. (2004). *Transformer oil handbook. printed in Sweden.*
- [37]. Castrol, A. B. C. (2006). *du graissage-Structure, Utilisation et propriétés des lubrifiants. Castrol (Switzerland) AG Baarerstrasse, 139.*
- [38]. Perrier, C. (2005). *Etude des huiles et des mélanges à base d'huile minérale pour transformateurs de puissance–Recherche d'une mélange optimal* (Doctoral dissertation, Ecole Centrale de Lyon).
- [39]. Richard. J, Roux. F. «*Technique de l'ingénieur Lubrifiants*» fiches B590, B591 et B 592.
- [40]. Roux, Fernand, Fevrier 1990, «*Graissage des moteurs thermiques alternatifs*», technique de l'ingenieur, notice B2750, PARIS.
- [41]. Jantzen, E. (1996). *The origins of synthetic lubricants: the work of Hermann Zorn in Germany part 1 basic studies of lubricants and the polymerisation of olefins. Journal of Synthetic Lubrication, 12(4), 283-301.* edition, inter edition; Paris, SA.
- [42]. Mr. Nader BEN SALEM,( 08/05/2014), *LUBRIFICATION ET GRAISSAGE DES SYSTÈMES MÉCANIQUES*,  
<https://www.technologuepro.com/cours-genie-mecanique/cours-20-lubrification-graissage-systemes-mecaniques/27MAI2022>.
- [43]. Mahan, B.H, 1977, « *chimie* » *University of California, Berkeley, 2eme.*
- [44]. Ryter, S. W. (2013). *Carbon Monoxide as an Exhaled Biomarker of Pulmonary Diseases. Volatile Biomarkers: Non-Invasive Diagnosis in Physiology and Medicine, 211.*
- [45]. Site Internet:Nitifilter, (19/01/2016) <https://nitifilter.com/huile-minerale-huile-de-synthese-laquelle-choisir> visité au jour 20/04/2022.
- [46]. Bouarar, F. (2011). *Synthèse d'un additif antioxydant à base d'alkylphénol aminé pour les huiles lubrifiantes algériennes* (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).

- [47]. Wozniak, M., Batory, D., Siczek, K., & Ozuna, G. (2020). *Changes in Total Friction in the Engine, Friction in Timing Chain Transmissions and Engine Emissions Due to Adding TiO<sub>2</sub> Nanoparticles to Engine Oil*. *Emission Control Science and Technology*, 6(3), 358-379.
- [48]. Stepina, V., & Vesely, V. (1992). *Lubricants and special fluids* (Vol. 23). Elsevier.
- [49]. Benlalli, Y. (2009). *Modélisation numérique du comportement dynamique d'un film d'huile dans un roulement à billes* (Doctoral dissertation, Annaba).
- [50]. HAFSI, M., SADALLAH, L. (2013), *l'effet du tensio-actif sur la teneur en paraffine, naphthène et aromatique lors de l'extraction des aromatiques des huiles lubrifiantes par le phénol*, mémoire Master académique, université de OUARGLA.
- [51]. FEDOUL, M. (2017), *Etude de la qualité des huiles lubrifiantes par des méthodes chimométriques*, mémoire de Master, université de FES – SAISS.
- [52]. J.Héng, *Pratique de la maintenance préventive*. Dunod, Paris, 2002.
- [53]. Denis, J., Briant, J., & Hipeaux, J. C. (1997). *Physico-chimie des lubrifiants: analyses et essais*. Technip.
- [54]. OUARET, S., CHELAGHA, S. (2017), *Caractérisation physico-chimique d'une huile moteur usagée et possibilité de récupération*, mémoire de Master, université de Bejaïa.
- [55]. Leprince, G. (2011). *Pertes mécaniques par frottement et lubrification dans une boîte de vitesses* (Doctoral dissertation, INSA de Lyon).
- [56]. Wauquier, J. P. (1994). *Le raffinage du Pétrole Tome 1: Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrications*. Edition Technip, Paris.
- [57]. Saadi, S. (2015). *Développement et validation d'une approche globale, dynamique et participative d'évaluation environnementale stratégique* (Doctoral dissertation, Université de Batna 2).
- [58]. BOUKHAROUBA, S (2011). *Etude, caractérisation et mise au point d'un combustible innovant à base des huiles de vidange* (Doctoral dissertation, Université de Boumerdès-M'hamed Bougara).

- [59]. Mehrez. B, D. A. (2017). *Management de la collect des déchet dangereux. Cas des huiles usées des véicules. Tlemcen* : Université Aboubekr Belkaid de Tlemcen.
- [60]. Audibert, F. (2002). *Les huiles usagées: reraffinage et valorisation énergétique*. Éditions Technip.
- [61]. Ademe, (*Agence De l'Environnement et de la Maitrise de l'Energie*). *Etude du comportement des détenteurs et des conditions de stockage des huiles de moteur usagées dans les DOM-COM ( Département d'Outre Mer- Collectivités d'Outre Mer) . République Française , 2013.*
- [62]. Bani. (2003). *Caractérisation et gestion durable des huiles usagées minérales de la ville d'Abidjan* Mémoire de DESS. Université d'Abobo-Adjamé.
- [63]. Yelemou, B., Gnamou, H., & Yameogo, G. (2021). *Production et gestion des huiles usées de la ville de Ouagadougou, Burkina Faso. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 15(3), 1176-1190.*
- [64]. DEBEKA, P. (2012), *Analyse de la gestion des déchets industriels : cas des huiles usagées par la SRH*, mémoire de Master, Institut supérieur des transports, CO DAKAR .
- [65]. *Extrait de portail Algérien des ENERGIES RENOUVELABLES. (2015), Le recyclage des huiles industrielles usagées : Une activité inexploitée en Algérie, 01-03.*
- [66]. Yelemou, B., Gnamou, H., & Yameogo, G. (2021). *Production et gestion des huiles usées de la ville de Ouagadougou, Burkina Faso. International Journal of Biological and Chemical Sciences, 15(3), 1176-1190.*

- [67]. Colombano, S., Saada, A., Victoire, E., Guerin, V., Zornig, C., Amalric, L., ... & BLANC, C. (2014). *Nature des produits petroliers et origine du vieillissement. BRGM, 141p.*
- [68]. « JEAN-PIERRE WAUQUIER»,(1994), *Raffinage du pétrole: pétrole brut, production Pétrolier schéma de fabrication pages (339-349).*
- [69]. C. AMALRIC, L., BLESSING, M. WIDORY, D. HUBE, D et BLANC, C. *Nature des produits pétroliers et origine du vieillissement. BRGM, 141p.*  
<https://infoterre.brgm.fr/rapports/RP-64174-FR.pdf>
- [70]. Marchal, R., Penet, S., Solano-Serena, F., & Vandecasteele, J. P. (2003). Gasoline and diesel oil biodegradation. *Oil & gas science and technology*, 58(4), 441-448.
- [71]. JAMES G. SPEIGHT.- *Handbook of Petroleum Product Analysis*, New York, 2002.
- [72]. Venkatadri, R., & Peters, R. W. (1993). Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis. *Hazardous waste and hazardous materials*, 10(2), 107-149.
- [73]. Furimsky, E. (2007). *Catalysts for upgrading heavy petroleum feeds.* Elsevier.
- [74]. Philip de Vaal. Diesel and Its Properties, Dept of Chemical Engineering University of Pretoria, Conmesa Seminar, june 2003.
- [75]. Nadkarni, R. A., & Nadkarni, R. A. (2007). *Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants (Vol. 44).* West Conshohocken: ASTM International.
- [76]. Speight, J. G. (2015). *Handbook of petroleum product analysis.* John Wiley & Sons.
- [77]. Einstein, A., B. Podolsky, and N. Rosen, 1935, "Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?", *Phys. Rev.* **47**, 777-780.

- [78]. Wauquier, J. P. (1995). *Petroleum Refining: Crude oil, petroleum products, process flowsheets* (Vol. 1). Editions Technip.
- [79]. "Bruts, Raffinage, Produits, Schéma de fabrication", Cours de l'Institut Français du Pétrole, (2005).
- [80]. Furimsky, E. (2008). *Carbons and carbon supported catalysts in hydroprocessing*. Royal Society of Chemistry.
- [81]. Sánchez-Delgado, R. A. (2002). *Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation* (pp. 1-34). Springer Netherlands.
- [82]. Speight, J. G. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. 4th, New York.
- [83]. SURINDER PARKAS(2003), *Refining Processes Handbook*, New York.
- [84]. Nadkarni, R. A., & Nadkarni, R. A. (2007). *Guide to ASTM test methods for the analysis of petroleum products and lubricants* (Vol. 44). West Conshohocken: ASTM International.
- [85]. Wauquier, J. P. (1994). *Le raffinage du Pétrole Tome 1: Pétrole brut. Produits pétroliers. Schémas de fabrications. Edition Technip, Paris*.
- [86]. Appert, O., & Pinchon, P. (2004). *The automobile of the future: engine technologies and automotive fuels developed by IFP; l'automobile du futur: les technologies moteurs et carburants developpes par l'IFP*.
- [87]. Enjalbert, P. (1988). *Moteurs disel et pollution atmosphérique en espace confiné. Les Cahiers de notes documentaires-Institut national de sécurité*, (133), 649-665.
- [88]. BOUST C., LEBERTON R. (2006). *Combustibles et carburants pétroliers*. IRNS, 7p.
- [89]. By Nadae. M. Elsolh: *the manufacture of Biodiesel from the used vegetal oil*, Degree of Master Cairo, 28Feb2011.
- [90]. Owolabi, R. U., Adejumo, A. L., & Aderibigbe, A. F. (2012). *Biodiesel: Fuel for the future (a brief review)*. *International Journal of Energy Engineering*, 2(5), 223-231.

- [91]. Oliva-Montes, J., Flores-Rodríguez, J., López-Medina, R., Santos-Camacho, J., Contreras-Ruíz, J., & Vaca-Mier, M. (2015). Producción de biodiesel a partir de grasa animal utilizando catálisis heterogénea. *Rev. Iberoam. Cienc*, 2, 93-102.
- [92]. Bennadji, H. (07-10-2010). *Biodiesel: combustion des esthers éthyliques d'huiles végétales comme additifs au pétrodiesel* (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [93]. ENERGY, U. D. O. (1998). US DEPARTEMENT OF AGRICULTURE (USDA), «An overview of biodiesel and petroleum diesel life cycles». *Paper under task N° BF886002*.
- [94]. Site Internet: index mundi, [United States Energy Information Administration, https://www.indexmundi.com/energy/?product=biodiesel&graph=production&display=rank](https://www.indexmundi.com/energy/?product=biodiesel&graph=production&display=rank), 25 Mai 2022.
- [95]. Silitonga, A. S., Atabani, A. E., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., & Mekhilef, S. (2011). A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(8), 3733-3756.
- [96]. Knothe G., 2010. Biodiesel and renewable diesel: comparison. *Progress in Energy and combustion Science*, 36, 364-373.
- [97]. Patil, K. D., & Topare, N. (25 June 2014) Synthesis of Biodiesel from different feed Stocks using Ultrasonic Process.
- [98]. د.رضا سليمان الدمرداش (2011). الزيوت والدهون الجزء الأول صناعة مخلفات الزيوت النباتية والحيوانية. العموم والتقنية، ص. 51- 55.
- [99]. Shawn P. Conley, Bio energy, what is Biodiesel? Department of Agronomy Bernie Tao, Department of Agricultural and Biological Engineering, Purdue University ID337, 12/2006.
- [100]. Kholá, G., & Ghazala, B. (2012). Biodiesel production from algae. *Pak. J. Bot*, 44(1), 379-381.
- [101]. Touitou, P. Y. (2005). Biochimie: structure des glucides et lipides. *PAES. Pierre et Marie Curie*, 48p.
- [102]. "Guide pratique du laboratoire de chimie". Editions delta .1984.P70-71.

- [103]. سيراؤوس محمد .عدنان علي نظام :استعمال سلالة من طحلب *Botryococcus braunii* في إنتاج الوقود الحيوي، مجلة جامعة البعث، المجلد 37 ، العدد6 ، جامعة دمشق، 2015.
- [104]. Thanh, L. T., Okitsu, K., Boi, L. V., & Maeda, Y. (2012). Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: a review. *Catalysts*, 2(1), 191-222.
- [105]. Dworakowska, S., Bednarz, S., & Bogdal, D. (2011, November). Production of biodiesel from rapeseed oil. In *Proceedings of the 1st World Sustainability Forum, Basel, Switzerland* (Vol. 1, p. 30).
- [106]. Bettahar, Z., Cheknane, B., & Boutemak, K. (2016). Etude de la transestérification d'un mélange des huiles usagées pour la production du biodiesel. *Journal of Renewable Energies*, 19(4), 605-615.
- [107]. Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badruddin, I. A., & Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: a critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renewable and sustainable energy reviews*, 18, 211-245.
- [108]. Hazar, H., & Aydin, H. (2010). Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO)–diesel blends. *Applied Energy*, 87(3), 786-790.
- [109]. Hamad, B. (2009). *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [110]. Einstein, A., B. Podolsky, and N. Rosen, 1935, "Can quantum-mechanical description of physical reality be considered complete?", *Phys. Rev.* **47**, 777-780.
- [111]. Ghojel, J., Honnery, D., & Al-Khaleefi, K. (2006). Performance, emissions and heat release characteristics of direct injection diesel engine operating on diesel oil emulsion. *Applied Thermal Engineering*, 26(17-18), 2132-2141.
- [112]. Maher, K. D., & Bressler, D. C. (2007). Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Bioresource technology*, 98(12), 2351-2368.
- [113]. Wiggers, V. R., Meier, H. F., Wisniewski Jr, A., Barros, A. C., & Maciel, M. W. (2009). Biofuels from continuous fast pyrolysis of soybean oil: a pilot plant study. *Bioresource technology*, 100(24), 6570-6577.

- [114]. Ahmad, M., Khan, M. A., Zafar, M., & Sultana, S. (2012). *Practical handbook on biodiesel production and properties*. CRC Press.
- [115]. Hamad, B. (2009). *Transestérification des huiles végétales par l'éthanol en conditions douces par catalyses hétérogènes acide et basique* (Doctoral dissertation, Université Claude Bernard-Lyon I).
- [116]. Yun Hin TAUFIQ –Yup. Nurul Fitiyah. Abdullah et Mahiram Basri (2011): *Biodiesel production via Transestrification of Plam Oil Using NaOH/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, sains Malasiana*.  
[http://journalarticle.ukm.my/2503/1/08\\_Yun\\_Hin\\_Taufiq.pdf](http://journalarticle.ukm.my/2503/1/08_Yun_Hin_Taufiq.pdf).
- [117]. Bajhaiya, A. K., Mandotra, S. K., Suseela, M. R., Toppo, K., & Ranade, S. (2010). Algal biodiesel: the next generation biofuel for India. *Asian J. Exp. Biol. Sci*, 4, 728-739.
- [118]. Taher, H., Al-Zuhair, S., Al-Marzouqi, A. H., Haik, Y., & Farid, M. M. (2011). A review of enzymatic transesterification of microalgal oil-based biodiesel using supercritical technology. *Enzyme research*, 2011.
- [119]. Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: a review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), 199-210.
- [120]. Diop, M. (2009). Production de biodiesel à partir de l'huile de Jatropha. *Projet de fin d'étude pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur de conception en Electromécanique, Ecole Supérieure Polytechnique, Centre de Thiès, Université Cheikh Anta Diop, Sénégal, 135p*.
- [121]. Van, C. N. (2010). *Maîtrise de l'aptitude technologique des oléagineux par modification structurale: applications aux opérations d'extraction et de transestérification in-situ* (Doctoral dissertation, Université de La Rochelle).
- [122]. IMENE Guesmia, AMINA BouzarEssaidi. 2013. "Controle de La Qualité de National, Institut, and Polytechnique De Toulouse. 2010. "Étude Des Procédés d'extraction et de Purification de Produits Bioactifs à Partir de Plantes Par Couplage de Techniques Séparatives à Basse et Haute Pressions." : 51–52.

[123]. Haïdara, A. O. (1998). *Valorisation d'une huile vegetale tropicale: l'huile de pourghere*. Universite de Sherbrooke.

[124]. م . كاطع مهند إبراهيم, (2008) الذهب الأخضر في تناول الجميع الديزل الحيوي مجلة التقنية، الصفحات 8 - 7 منظمة الأغذية والزراعة الأمم المتحدة FAO منظمة الصحة العالمية (1999) مواصفة الدستور الغذائي للزيوت النباتية المسماة CODEX STAN 2010-199 .

[125].Site Internet: index mundi,  
<https://www.indexmundi.com/energy/?product=fuel-oil&graph=production&display=rank>,25 Mai 2022.

## المخلص

منذ سنين عديدة وتزامنا مع ظهور الثورة الصناعية في العالم أصبح استهلاك المواد الأولية ذات المصدر النفطي مثل الديزل و زيوت التشحيم بكميات هائلة يشكل خطرا كبيرا على البيئة، وهذا جعل العلماء والباحثين يسعون إلى ضرورة استغلال هذه الزيوت و جعلها مصدرا مهما لطاقة والحد من خطرهما على البيئة، وفي هذه المذكرة تحدثنا عن كيفية إنتاج الديزل من زيوت المحركات المستعملة، وذلك بالبحث عن الطرق التي يمكن من خلالها القيام بهذه العملية حيث تبين أن هناك عدة طرق وهي التخفيف و الاستحلاب و الانحلال الحراري و من أكثر الطرق استخداما هي الأسترة الانتقالية لأنها الأسهل وأقل تكلفة بالإضافة إلى النتائج الجيدة من ناحية الكمية وجودة المنتج.

الكلمات المفتاحية: زيوت المحركات، التلوث، الأسترة الانتقالية، تدوير الزيوت، الديزل.

## Resumé

Pendant de nombreuses années, coïncidant avec l'émergence de la révolution industrielle dans le monde, la consommation de matières premières provenant de sources pétrolières telles que le diesel et les huiles lubrifiantes en grande quantité représente un grand danger pour l'environnement, ce qui incite les scientifiques et les chercheurs à rechercher les besoin d'exploiter ces huiles comme une source importante d'énergie et de réduire leur risque pour l'environnement. Dans ce travail, nous avons étudié les manières de produire du diesel à partir d'huiles moteur usagées et de rechercher des moyens de mettre en œuvre ce processus. Il existe plusieurs techniques, à savoir la dilution, microémulsification et la pyrolyse, et l'une des techniques les plus utilisées est la Transesterification, car elle est plus simple et moins coûteuse, en plus de bons résultats en termes de quantité et de qualité de produit.

Mots clés : huiles moteur, pollution, transestérification, recyclage des huiles, diesel.

