



Ferdowsi University
of Mashhad

Journal of Metallurgical and Materials Engineering

<https://jmme.um.ac.ir>



Iron&Steel
Society of Iran

Effect of Water-Washing Pretreatment of Red Mud on Its Catalytic Activity for Biodiesel Production

Research Article

Arash Badri¹, Hamed Nayeibzadeh² , Behgam Rahmanivahid³

10.22067/jmme.2026.93435.1208

Abstract: This study evaluates red mud, a waste by-product of alumina production process, as a low-cost and stable heterogeneous catalyst for biodiesel production. In order to improve the structure and catalytic performance, the red mud was pretreated by water washing method. Comprehensive characterization of the sample was carried out using XRF, XRD, BET–BJH, FTIR and FESEM analyses and its catalytic activity in the conversion of oleic acid to biodiesel was assessed. The results showed that pretreatment significantly improves the physicochemical properties of the red mud by removing excess surface ions such as Na⁺ as well as metal oxides such as Fe, Si and Al. This process causes a larger surface area available for catalytic reactions and consequently increases the catalytic activity. In the esterification reaction activity test, the conversion rate of oleic acid to biodiesel increased from 62.7% to 74.6% after pretreatment. Based on these results, red mud, after improving its properties, can be used as an attractive and efficient catalyst for subsequent chemical processes.

Keywords: water-washing, pretreatment, heterogeneous catalyst, biodiesel, esterification, oleic acid

1- Introduction

In the past century, the global economy has expanded at an unprecedented pace. This rapid growth has driven up fossil-fuel use and, as a result, sharply increased environmental pollution [1-3]. Its biodegradability, enhanced lubricity, lower particulate emissions, and seamless compatibility with existing diesel engines have driven widespread interest in its use as an alternative fuel. Two key factors drive the cost of biodiesel production: the price of the feedstock and the expenses associated with processing. Feedstock typically represents 60–80% of the total cost, so choosing a low-cost oil source is essential. Switching to non-edible or waste oils can slash feedstock expenses by two to three times, while maintaining fuel

quality.

On the processing side, catalyst development has been a major focus. Traditional homogeneous catalysts (KOH, NaOH) are highly sensitive to feedstock purity and generate soap and alkaline wastewater, which complicate separation and purification steps. Heterogeneous catalysts, in contrast, simplify downstream operations by eliminating neutralization, reducing wastewater, and easing biodiesel glycerol separation [5-9]. They can also be recovered and reused.

However, their complex synthesis often increases production time and cost. As a result, creating catalysts that combine high efficiency, low cost, and straightforward preparation remains a central goal in biodiesel research.

Red mud is the highly alkaline residue generated when bauxite ore is refined into aluminum. Its strong alkalinity and the vast volumes produced make safe storage and disposal a major environmental challenge, and current containment methods often remain inadequate.

Despite these issues, red mud harbors valuable elements such as titanium and scandium, along with metal oxides like iron oxide, silica, and alumina. These constituents have attracted interest for turning red mud into a resource for applications including pyrolysis and bio-oil upgrading, water purification, and hydrogenation. Red mud can be useful in this process because it has the metal oxides that can act as catalysts [10].

However, red mud may not effectively act as a catalyst without pre-treatment. This is because the particles stick together and the pores get blocked. The surface area of the mud is also not very accessible, which can be related to a huge amount of sodium compounds. The red mud has limited activity because of all these issues, with the particles, the pores, and the surface area.

* Manuscript received May 09, 2025, Revised May 25, 2025, Accepted January 25, 2026.

¹ M.Sc. Graduate, Department of Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.

² Corresponding Author: Associate professor, Department of Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran. Email: h.nayeibzadeh@esfarayen.ac.ir

³ Associate professor, Department of Chemical Engineering, Esfarayen University of Technology, Esfarayen, Iran.

Consequently, this study examined the effect of pre-treatment of red mud by a simple water-washing method as an inexpensive, low-cost, and environmentally friendly approach. The catalyst produced was evaluated through XRD and FESEM analyses, and its activity was ultimately assessed in the biodiesel production process from oleic acid and compared to untreated red mud.

2- Experimental

This study used red mud from the Iran Alumina Company. The red mud was dried in an oven at 110 °C for 24 h. Then the dried red mud was mixed with water at 80 °C and stirred for 4 h. After separation, the washed red mud was dried again in the oven at 110 °C for 24 h.

3- Results and Discussion

FESEM images of the red-mud sample are presented in Fig. 1. The red-mud specimen appears as large agglomerates with dimensions of approximately 5 μm and a non-porous surface. The non-porous surface and agglomerated morphology are likely due to high surface charges arising from the presence of alkaline ions such as Na^+ , Ca^{2+} , and van der Waals forces between particles. This factor, attributable to the high number of silicate groups, hinders the formation of pores and cavities that would provide an appropriate substrate and surface for chemical reactions. It can be concluded that water-washing pretreatment can remove interfering ions, open pores, and improve particle dispersion, thereby reducing the agglomerated particles.

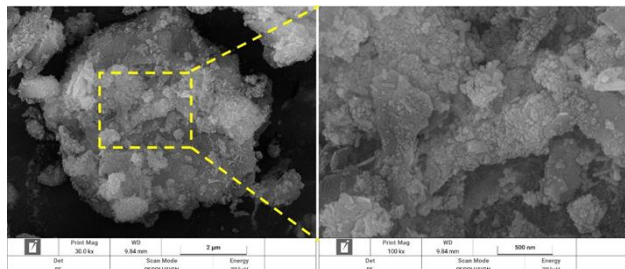


Fig. 1. The FESEM images of the synthesized samples

The XRD patterns of raw and treated red mud are illustrated in Fig. 2. In the water-washing process, no significant changes in the XRD peaks were observed, indicating that the washing step does not alter the material's structure. The only effect is a reduction in peak intensity, which is attributed to the removal of excess ions and the disruption of the aggregated particle structure, potentially leading to a decrease in particle size.

Elemental composition analysis of the red-mud matrix showed the presence of iron oxide, silicon oxide, aluminum oxide, and calcium oxide phases. The result showed a decrease in the aluminum-rich groups (from 50% to 42%), an increase in iron (29% to 33%) and calcium oxides (4% to 9%), and no change in silicon dioxide (~16%). These alterations are, as previously mentioned, due to internal structural changes, particle penetration, and the separation of inappropriate compounds during the washing step. This behavior reflects

the ion-exchange nature of red mud, where interlayer cations such as Na^+ and Ca^{2+} are readily leached into the solvent.

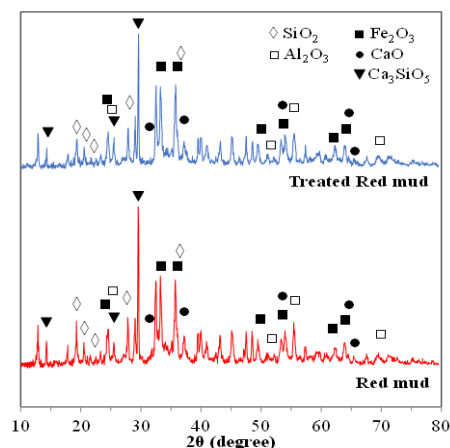


Fig. 2. The XRD plot of raw and treated red mud

Crystallite size, calculated using the Scherrer equation from the peak at $2\theta = 29.6^\circ$, decreased from 63.7 nm for the raw red mud to 55.9 nm for the treated sample. This reduction indicates a favorable influence of the pre-treatment on crystallite size and, probably, on the catalytic activity of the red mud.

The activity of red mud was evaluated in the esterification reaction of oleic acid to its ester under conditions of an alcohol-to-oil ratio of 1:12, a catalyst loading of 6 wt %, a temperature of 120 °C, and a reaction time of 4 h. The esterification conversion was increased from 62.7% to 74.6% when red mud was treated with water. It can be referred to improvement the porosity and the reduction of agglomerated particles of the catalyst, which facilitates greater penetration of reactants into the pores and enhances surface contact, thereby promoting higher conversion of oleic acid to biodiesel.

4- Conclusion

In this study, red mud was employed as a heterogeneous catalyst for the esterification of oleic acid to produce biodiesel, and the effect of water-washing pretreatment on its structural properties and catalytic performance was investigated. The analytical results indicated that the structural changes in the crystal lattices were negligible, and water washing had no detrimental effect on the overall structure. On the other hand, the washing process affects the porosity and surface functional bonds, which causes the catalytic activity to increase from 62.7 % to 74.6 % after the pre-treatment process with water. Therefore, it can be concluded that simple and low-cost pre-treatment methods, such as water-washing, represent an effective strategy for optimizing industrial waste-derived catalysts, such as red mud, for biofuel production. Further investigations into structural modification, surface bonding, and thermal stability of these catalysts could aid in scaling up this class of materials for industrial applications.

5- References

- [1] Moradi, H., et al., "Design of double Z-scheme Ag–Ag₃O₄/CuO–CuFe₂O₄ magnetic nanophotocatalyst via starch-templated microwave-combustion hybrid precipitation method and modified with corona-plasma: Remediation of dye contaminants". *Journal of Environmental Management*, vol. 364: p. 121323. (2024). <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479724013094>
- [2] Amenu, B., et al., Polyaniline-supported MWCNTs/ZnO/Ag₂CO₃ composite with enhanced photocatalytic and antimicrobial applications. *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 21: p. 100926. 2024. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221515322400014X>
- [3] Lakhdari, N., et al., NiFe-PANI composites synthesized by electrodeposition for enhanced photocatalytic degradation of diclofenac sodium from wastewater. *Journal of Environmental Management*, 349: p. 119487. 2024. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301479723022752>
- [4] Kosuru, S.M.Y., et al., A review on the biodiesel production: Selection of catalyst, Pre-treatment, Post treatment methods. *Green Technologies and Sustainability*, p. 100061. 2023: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2949736123000544>
- [5] Chimezie, E.C., et al., Yield optimization and fuel properties evaluation of the biodiesel derived from avocado pear waste. *Industrial Crops and Products*, vol. 191, p. 115884. 2023. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092666902201367X>
- [6] Al-Qaysi, K.M., et al., Green fuel production using MO/MgAl_{0.4}Fe_{1.6}O₄ (MO= MgO, CaO, SrO, and BaO) as magnetic ceramic nanocatalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 131: p. 367-375. 2024. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X23006597>
- [7] Xu, D., H. Ma, and F. Cheng, Preparation and application of zirconium sulfate supported on SAPO-34 molecular sieve as solid acid catalyst for esterification. *Materials Research Bulletin*, vol. 53: p. 15-20. 2014. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002554081400049X>
- [8] Ghosh, N. and G. Halder, Current progress and perspective of heterogeneous nanocatalytic transesterification towards biodiesel production from edible and inedible feedstock: A review. *Energy Conversion and Management*, vol. 270: p. 116292. 2022. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S019689042201069X>
- [9] Vignesh, P., et al., A review of conventional and renewable biodiesel production. *Chinese journal of chemical engineering*, vol. 40: p. 1-17. 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S104954120306406>
- [10] Nganda, A., et al., Advances in the fabrication, modification, and performance of biochar, red mud, calcium oxide, and bentonite catalysts in waste-to-fuel conversion. *Environmental Research*, p. 116284, 2023. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0013935123010885>



بررسی تأثیر پیش‌فرآوری گل قرمز به روش آب‌شویی بر فعالیت آن در تولید سوخت بیودیزل*

مقاله پژوهشی

بهگام رحمانی وحید^(۳)

حامد نایب‌زاده^(۲) 

آرش بدری^(۱)



10.22067/jmme.2026.93435.1208

چکیده این مطالعه گل قرمز را که یک محصول جانبی پسماندی فرایند تولید آلومینا است، به عنوان یک کاتالیست ناهمگن کم‌هزینه و پایدار برای سنتز بیودیزل ارزیابی می‌کند. به منظور بهبود ساختار و عملکرد کاتالیستی، گل قرمز با روش شست‌وشو با آب پیش‌تیمار شد. مشخصه‌یابی جامع نمونه با استفاده از آزمون‌های *BET-BJH*، *FTIR*، *FESEM* انجام گرفت و فعالیت کاتالیستی آن در تبدیل اسید اولئیک به بیودیزل مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج نشان داد که پیش‌تیمار با حذف یون‌های اضافی سطحی نظیر Na^+ و همچنین اکسیدهای فلزی مانند *Fe*، *Si* و *Al*، به طور چشم‌گیری خواص فیزیکی و شیمیایی گل قرمز را بهبود می‌بخشد. این فرایند موجب می‌شود بخش بزرگ‌تری از سطح برای انجام واکنش‌های کاتالیستی در دسترس قرار گیرد و در نتیجه فعالیت کاتالیستی افزایش یابد. در آزمون فعالیت نمونه در واکنش استریفیکاسیون، میزان تبدیل اسید اولئیک به بیودیزل پس از پیش‌تیمار از ۶۲٫۷٪ به ۷۴٫۶٪ افزایش یافت. بر اساس این نتایج، گل قرمز پس از بهبود خواص، می‌تواند به عنوان یک کاتالیست جذاب و کارآمد برای فرایندهای شیمیایی بعدی مورد استفاده قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی گل قرمز، پیش‌فرآوری گل قرمز، کاتالیست ناهمگن، بیودیزل، واکنش استری.

Investigating the effect of red mud pretreatment by water on its activity in biodiesel production

Arash Badri

Hamed Nayeibzadeh

Behgam Rahmanivahid

Abstract This study evaluates red mud, a waste by-product of alumina production process, as a low-cost and stable heterogeneous catalyst for biodiesel production. In order to improve the structure and catalytic performance, the red mud was pretreated by water washing method. Comprehensive characterization of the sample was carried out using XRF, XRD, BET-BJH, FTIR and FESEM analyses and its catalytic activity in the conversion of oleic acid to biodiesel was assessed. The results showed that pretreatment significantly improves the physicochemical properties of the red mud by removing excess surface ions such as Na^+ as well as metal oxides such as Fe, Si and Al. This process causes a larger surface area available for catalytic reactions and consequently increases the catalytic activity. In the esterification reaction activity test, the conversion rate of oleic acid to biodiesel increased from 62.7% to 74.6% after pretreatment. Based on these results, red mud, after improving its properties, can be used as an attractive and efficient catalyst for subsequent chemical processes.

Key words Red mud, Pretreatment of red mud, Heterogeneous catalyst, Biodiesel, Esterification reaction.

* تاریخ دریافت مقاله ۱۴۰۴/۲/۱۹ و تاریخ پذیرش آن ۱۴۰۴/۱۱/۵ می‌باشد.

(۱) فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی.

(۲) نویسنده مسئول، دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی.

Email: h.nayeibzadeh@esfarayen.ac.ir

(۳) دانشیار گروه مهندسی شیمی، دانشکده مهندسی شیمی و مواد، دانشگاه صنعتی اسفراین، اسفراین، خراسان شمالی.

مقدمه

امروزه انرژی مهم‌ترین نیاز بالقوه بشر است که گسترش شهرنشینی، رشد صنایع و افزایش مصرف‌گرایی سبب شده است که تقاضا برای انرژی همواره در حال افزایش باشد. در سوی مقابل، تأمین انرژی برای دولت‌ها و امنیت در تأمین آن از مهم‌ترین مسائل پیش رو است که کاهش منابع سوخت‌های فسیلی، مشکلات حاصل از تأمین انرژی از این منبع مانند آلودگی هوا، گرمایش زمین، تغییرات اقلیم سبب شده است تا توجهات به سمت تأمین انرژی از منابع تجدیدپذیر جلب شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که بیش از ۷۰٪ سوخت‌های فسیلی در بخش حمل و نقل در حال استفاده هستند [1,2].

تولید سوخت دیزل از منابع زیستی که با نام بیودیزل شناخته می‌شود، امید را برای جامعه جهانی در بحث انرژی فراهم کرده است. شباهت خواص سوخت بیودیزل به گازوئیل سبب شده است تا گسترش قابل توجهی در صنعت بیودیزل رخ دهد و در دهه گذشته شاهد پیشرفت‌های قابل توجهی در این صنعت بوده‌ایم [3]. بیودیزل به دلیل دارا بودن زنجیره کربنی مشابه گازوئیل، درصد اکسیژن بالاتر در ساختار مولکولی، نداشتن گوگرد در ساختار و عدد ستان و نقطه اشتعال بالاتر نسبت به گازوئیل می‌تواند احتراقی مناسب در موتور به همراه آلودگی بسیار کمتر را ایجاد کند، بدون اینکه نیاز به تغییرات خاصی در موتور دیزل باشد [4].

بیودیزل ترکیبی از مونو آلکیل استرهای اسید چرب با زنجیره بلند است که عموماً در طی واکنش تبادل استری روغن‌های گیاهی یا چربی‌های حیوانی با الکل‌های کوتاه زنجیر در حضور کاتالیست تولید می‌شود [5]. در این روش مولکول‌های تری‌گلیسیرید روغن طی سه مرحله با الکل‌هایی مانند متانول یا اتانول در حضور کاتالیست واکنش می‌دهند و آلکیل استر (بیودیزل) و گلیسرول تولید می‌کنند [4]. اما بیودیزل امروزه به دلیل قیمت بالا محدودیت‌هایی را در استفاده گسترده ایجاد کرده است.

دو عامل مهمی که در قیمت تولید بیودیزل تأثیر دارند، قیمت خوراک اولیه و هزینه‌های فرایندی است. از آنجایی که نوع خوراک در کیفیت و خواص بیودیزل تولیدی مؤثر است و ۶۰-۸۰٪ از کل هزینه تولید بیودیزل مربوط به هزینه خوراک اولیه است. استفاده از روغن‌های غیر خوراکی و پسماند می‌تواند ۲ تا

۳ برابر قیمت خوراک و هزینه تولید بیودیزل را کاهش دهد [6,7]. اما استفاده از خوراک ارزان قیمت، سبب افزایش هزینه‌های فرایندی می‌شود زیرا کاتالیست‌های همگن قلیایی مانند سود و پتاس که عموماً برای تولید بیودیزل استفاده می‌شوند به کیفیت خوراک بسیار حساس هستند و استفاده از خوراک ارزان قیمت (به دلیل داشتن اسید چرب آزاد بالا)، مشکلات تولید صابون، جداسازی بعد از فرایند و خالص‌سازی بیودیزل تولیدی را خواهند داشت [8]. از این رو مطالعات زیادی در رابطه با سنتز و توسعه کاتالیست‌های ناهمگن صورت گرفته است تا جایگزین کاتالیست‌های متداول مورد استفاده برای تولید بیودیزل گردد [9]. به کمک کاتالیست‌های ناهمگن مراحل شستشو و خنثی‌سازی حذف شده و پساب کمتری تولید می‌شود و جداسازی بیودیزل از گلیسرول ساده‌تر می‌شود. ضمن اینکه این کاتالیست‌ها می‌توانند بازیابی شوند و مجدداً مورد استفاده قرار گیرند. یکی دیگر از مزیت‌های کاتالیست‌های ناهمگن انجام همزمان فرایند استری (تبدیل اسید چرب آزاد به بیودیزل) و تبادل استری (تبدیل تری‌گلیسیرید به بیودیزل) در روغن‌های غیرخوراکی است که عموماً می‌توانند تحت شرایط عملیاتی واکنش مشابه کاتالیست‌های همگن برای تولید بیودیزل ایجاد کنند [10]. اما یکی از چالش‌های موجود، بحث سنتز کاتالیست‌های ناهمگن است، که خود عاملی در افزایش هزینه‌های فرایند است. از این رو جستجو برای انواع کاتالیست‌های مؤثر ارزان قیمت همواره در حال انجام بوده است [11,12].

گل قرمز، پسماند حاصل از فرایند تولید آلومینیوم اکسید از بوکسیت است که یکی از عناصر با ارزش و عناصر نادر خاکی محسوب می‌شود. هر سال حدود ۹۰ میلیون تن گل قرمز در سطح جهان تولید می‌شود. نگهداری و ذخیره گل قرمز به دلیل خاصیت قلیایی بالا و حجم وسیع تولید آن بسیار مشکل است و روش‌های مختلفی در دنیا برای ذخیره و نگهداری گل قرمز مورد استفاده قرار گرفته، اما هیچ یک از آن‌ها از دیدگاه زیست‌محیطی مطلوب نبوده است [13]. گل قرمز حاوی اکسیدهای فلزی به ویژه اکسید آهن، سیلیس و آلومینیوم اکسید است که معمولاً در تولید و ارتقای پیرولیز و روغن زیستی، تصفیه آب و هیدروژناسیون استفاده می‌شوند [14,15]. استفاده از گل قرمز به عنوان کاتالیست تولید بیودیزل هم از نظر مقرون به صرفه بودن و هم از نظر

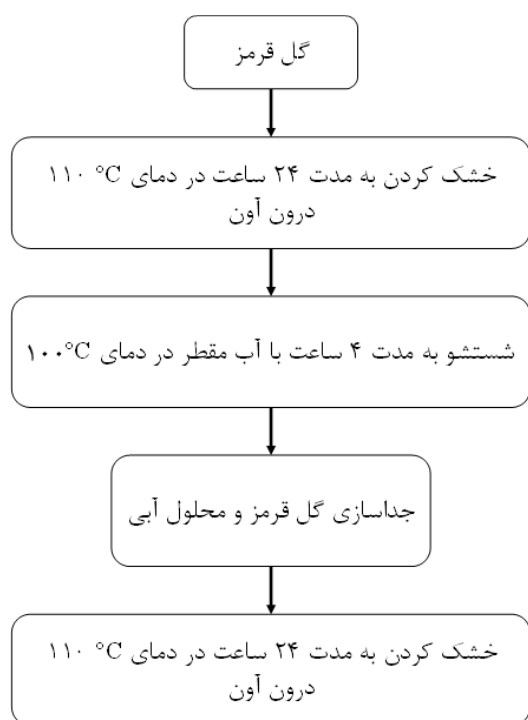
ارزیابی قرار گرفته است و در تولید بیودیزل از روغن غیر خوراکی استفاده شده است. میزان تبدیل ۹۵٪ در شرایط عملیاتی دمای °C ۶۵، نسبت مولی الکل به روغن ۱۸، ۵ درصد وزنی کاتالیست و زمان واکنش ۲٫۵ ساعت به دست آمد. اگر چه فعالیت کاتالیست مناسب بوده است ولی به دلیل حضور گروه‌های قلیایی، قابلیت تکرارپذیری کم بوده است که لیچینگ این گروه‌ها خود عامل اصلی در فعالیت بالای اولیه و همچنین کاهش فعالیت در تکرار در دفعات کاتالیست بوده است [23]. اگر چه بازده مناسبی توسط دیگر محققان برای تولید بیودیزل با استفاده از کامپوزیت‌های گل قرمز گزارش شده است، اما فرایندهای پیچیده سنتز کامپوزیت‌های گل قرمز خود عاملی در افزایش قیمت کاتالیست نهایی می‌تواند باشد. لذا جستجو برای استفاده از گل قرمز فعال ادامه داشته است.

محققان گزارش کرده‌اند که گل قرمز دارای مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات پایینی است که علت اصلی آن را حجم بالای گروه‌های قلیایی بر روی سطح و حفرات آن گزارش کرده‌اند. آن‌ها به منظور بهبود خصوصیات و در نتیجه فعالیت گل قرمز، آن را به روش اسیدشویی با سیتریک اسید پیش‌فرآوری کردند و گزارش کردند که مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات به ترتیب ۷، ۱ و ۰٫۴ برابر شده است [24]. Duan و همکاران [25] نیز بر روی پیش‌فرآوری گل قرمز با اسید تحقیق کردند. آن‌ها از اسید استیک در غلظت‌های مختلف برای افزایش فعالیت گل قرمز بهره بردند و بیان داشتند که پیش‌فرآوری با اسید استیک، محتوای Fe_2O_3 را در کاتالیست افزایش داد و اجزای بی‌اثر مانند Na_2O و CaO که خلل و فرج را مسدود می‌کردند، حذف کرده است که سبب شد تا مساحت سطح ویژه و اندازه منافذ تا حد زیادی بهبود یابند. همچنین با بهبود مکان‌های اسیدی و ایجاد فضاهای خالی اکسیژن در کاتالیست، عملکرد آن در فرایند هیدروژناسیون پالمیتیک اسید افزایش یافت. پیش‌فرآوری گل قرمز با اسید توسط محققان دیگری هم صورت پذیرفت و نتایج نشان داده است که پیش‌فرآوری می‌تواند به طرز چشم‌گیری بر خصوصیات گل قرمز مؤثر باشد [26,27]. اما اسیدشویی خود می‌تواند مشکلات زیست محیطی و هزینه‌هایی را به همراه داشته باشد. بررسی پژوهش‌های صورت گرفته در کاربرد گل قرمز در فرایندهای مختلف و مخصوصاً فرایند تولید بیودیزل نشان می‌دهد که پژوهش‌های بسیار کمی بر روی روش‌های پیش‌فرآوری به

زیست محیطی می‌تواند ایده جذابی باشد [16]. در مقایسه با فلزات نجیب و اکسیدهای فلزی که برای سنتز کاتالیست‌ها استفاده می‌شود، گل قرمز اقتصادی‌تر و در دسترس‌تر است. گل قرمز می‌تواند جایگزین کاتالیست تجاری معمولی شود زیرا دارای قیمت پایین، ترکیب شیمیایی غنی و دسترسی آسان است [17]. وجود بسیاری از فلزات با ارزش در گل قرمز، به ویژه آهن، آن را به یک کاتالیست مناسب برای تولید انرژی از طریق فرایندهایی مانند پیرولیز، تصفیه آب، تبادل استری و تولید H_2 از زیست توده و سایر منابع تبدیل می‌کند [18]. کاتالیست‌های دارای اکسیدهای آهن به دلیل داشتن خاصیت مغناطیسی می‌توانند سبب جداسازی راحت کاتالیست‌های ناهمگن از محیط واکنش شوند و این خود عاملی در کاهش هزینه‌های تولید است [19].

با توجه به تحقیق‌های صورت گرفته در رابطه با کاتالیست تولید بیودیزل، نمونه‌هایی که دارای آهن، آلومینیوم، منیزیم بوده‌اند دارای بازده مناسبی هستند. با توجه به اینکه نمونه گل قرمز دارای درصد قابل توجهی از این عناصر است و با توجه به اینکه مطالعات زیادی بر روی تولید بیودیزل با استفاده از گل قرمز انجام نشده است، استفاده از کاتالیست گل قرمز می‌تواند انتخاب جذابی باشد [16]. در عین حال، به‌کارگیری گل قرمز به عنوان یک کاتالیست بازی برای تولید بیودیزل نه تنها راهکاری مقرون‌به‌صرفه و دوستدار محیط زیست برای بازیافت این پسماند صنعتی به وجود می‌آورد و می‌تواند آثار زیست‌محیطی آن را به طور چشم‌گیری کاهش دهد، بلکه احتمالاً بهای تمام شده بیودیزل را نیز پایین می‌آورد تا این سوخت بتواند از نظر اقتصادی با گازوئیل رقابت کند [13].

تولید بیودیزل با استفاده از کاتالیست گل قرمز و دانه آکای به عنوان کاتالیستی با خاصیت مغناطیسی و اسیدی از اولئیک اسید به عنوان خوراک مورد بررسی قرار گرفت و درصد تبدیل برابر با ۸۸٪ گزارش شد [20]. طبق نتایجی که توسط چن و همکاران [21] گزارش شد، کاتالیست گل قرمز تقویت شده با نیکل نیز توانست فعالیت مناسبی را در تولید سوخت بیودیزل نشان دهد و میزان تبدیل ۹۲٫۵٪ را به دست آورند. ترکیب کامپوزیت گل قرمز - کربن نیز برای تولید بیودیزل مورد ارزیابی قرار گرفته است که بازده بیش از ۹۵٪ را نشان داده است، اگرچه دمای عملیاتی فرایند نزدیک به °C ۳۰۰ بوده است [22]. حتی تقویت گل قرمز با گروه‌های قلیایی مانند پتاسیم کربنات نیز مورد



شکل ۱ شماتیک فرایند پیش‌فرآوری گل قرمز به عنوان کاتالیست

تعیین مشخصات

آنالیز فلورسانس اشعه ایکس (X-ray fluorescence (XRF)) یک روش تحلیلی است که می‌تواند برای تعیین ترکیب شیمیایی طیف گسترده‌ای از انواع نمونه از جمله مواد جامد، مایعات، مواد آبیکی و پودرهای سست استفاده شود. آنالیز XRF نمونه گل قرمز پیش و پس از فرآوری توسط دستگاه Philips PW1410 انجام شد. آنالیز پراش اشعه ایکس (X-ray diffraction (XRD)) برای تعیین فازهای کریستالی استفاده شد که به این منظور از دستگاه XPert PRO MPD تحت تابش امواج مس با سرعت اسکن $0.25^\circ/\text{s}$ در بازه 10° – 80° استفاده شد. برای بررسی گروه‌های عاملی از دستگاه آنالیز مادون قرمز تبدیل فوریه (Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)) با مشخصات دستگاهی Thermo Avatar در بازه $4000 - \text{cm}^{-1}$ استفاده شد. به منظور آماده‌سازی نمونه، از نمک KBr استفاده شد. برای تعیین مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات از دستگاه BELSORP Mini II استفاده شد. ریخت‌شناسی سطح و اندازه ذرات توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (Field emission scanning electron microscopy (FESEM)) SEM VEGA3 بررسی شد.

منظور فعال‌سازی گل قرمز صورت پذیرفته است.

از این رو در این پژوهش به بررسی تأثیر پیش‌فرآوری گل قرمز به روش آب‌شویی به عنوان روشی ارزان و کم‌هزینه و با کمترین مشکلات زیست محیطی پرداخته شد. کاتالیست تولیدی توسط آنالیزهای XRD، FTIR، FESEM و BET مورد ارزیابی قرار گرفت و در نهایت فعالیت آن در فرایند تولید بیودیزل از اولئیک اسید بررسی شد و نسبت به گل قرمز بدون عملیات پیش‌فرآوری مقایسه گردید.

مواد و روش‌ها

مواد اولیه

مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش به همراه میزان خلوص و شرکت تولید (تأمین کننده) در جدول (۱) ذکر شده است.

ستز کاتالیست

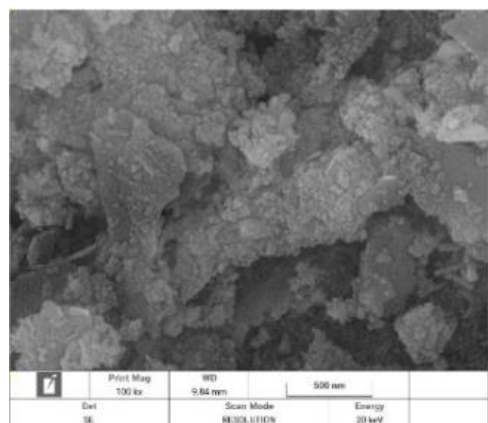
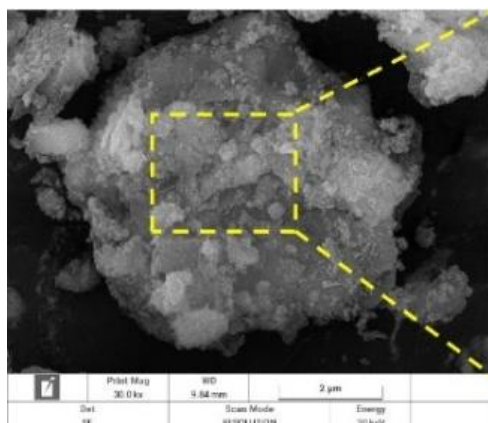
در ابتدا نمونه گل قرمز (تهیه شده از کارخانه آلومینا ایران) برای مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C درون آون قرار داده شد تا نمونه کامل خشک شود.

جدول ۱ مواد شیمیایی استفاده شده در آب‌شویی گل قرمز برای تولید بیودیزل

ترکیب شیمیایی	فرمول شیمیایی	خلوص	شرکت سازنده
گل قرمز	–	–	شرکت آلومینا ایران
متانول	CH_3OH	۹۹/۹	Merck آلمان
اولئیک اسید	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$	۹۹	Merck آلمان
پتاسیم هیدروکساید	KOH	۹۹/۸	Merck آلمان
اتانول	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	۹۹/۹	مجللی ایران

این نمونه به عنوان نمونه گل قرمز خام انتخاب شد. برای پیش‌فرآوری گل قرمز به روش آب‌شویی، نمونه خشک شده گل قرمز با آب مقطر به نسبت ۱:۵ مخلوط شد و به مدت ۴ ساعت در دمای 80°C هم زده شد تا تمامی ناخالصی‌های سطحی و درون حفرات آن جدا شود. سپس به کمک کاغذ صافی فیلتر و به مدت ۲۴ ساعت در دمای 110°C داخل آون قرار داده شد تا کاملاً خشک شد. در شکل (۱) شماتیک فرایند پیش‌فرآوری گل قرمز ذکر شده است.

برای واکنش شیمیایی فراهم نشود. احتمال می‌رود که پیش‌فرآوری به روش آب‌شویی باعث حذف یون‌های مزاحم، باز شدن حفرات و بهبود پراکندگی ذرات شود و از شدت کلوخه‌ای بودن نمونه کاسته شود، که بهبود فعالیت کاتالیستی را به دنبال داشته باشد.



شکل ۲ آنالیز FESEM نمونه گل قرمز

آنالیز XRF

در جدول (۲) نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه گل قرمز و نمونه گل قرمز پیش‌فرآوری به روش آب‌شویی ذکر شده است. همان‌طور که در آنالیز XRF مشاهده شد، اکسیدهای آهن، سیلیس و آلومینیوم سه جز اصلی نمونه هستند که با مستندات پژوهش‌های پیشین مطابقت دارد [30]. همچنین درصد اکسید آهن (Fe_2O_3) تقریباً بدون تغییر باقی مانده است. این نشان می‌دهد که آهن، که اغلب به صورت فازهای کریستالی پایدار (مانند هماتیت) حضور دارد، در برابر آب‌شویی مقاوم است [31]. پس از پیش‌فرآوری گل قرمز، درصد Na_2O به طور قابل توجهی کاهش یافت که نشان دهنده حذف یون‌های قلیایی اضافی از

واکنش استری شدن

در این پژوهش از اولئیک اسید به عنوان خوراک، متانول به عنوان الکل و گل قرمز (خام و فعال شده) به عنوان کاتالیست برای تولید بیودیزل استفاده شد که نسبت الکل به روغن ۱:۱۲ و کاتالیست ۶ درصد وزنی می‌باشد. واکنش در یک راکتور استیل در دمای 120°C به مدت ۴ ساعت انجام شد [28]. پس از پایان واکنش، راکتور به آرامی سرد شد، محصولات خارج شدند و سپس با استفاده از سانتریفیوژ با سرعت ۵۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۲۰ دقیقه، بیودیزل از کاتالیست و محصول جانبی جدا شد. سپس برای حذف متانول اضافی بر روی هات پلیت حرارت داده شد تا بیودیزل خالص باقی بماند. محاسبه درصد تبدیل اولئیک اسید به متیل استر (بیودیزل) بر مبنای کاهش شاخص اسیدی محصول در مقایسه با شاخص اسیدی اولئیک اسید مطابق رابطه زیر انجام شد [29]:

$$\text{درصد تبدیل} = \frac{AV_{\text{oleic acid}} - AV_{\text{methyl ester}}}{AV_{\text{oleic acid}}} \times 100 \quad (1)$$

$$AV = \frac{N \times M_w \times V}{W} \quad (2)$$

که AV عدد اسیدی، N نرمالیه محلول پتاس، M_w وزن مولکولی پتاس، V حجم محلول پتاس مصرفی برای تیتراسیون و W وزن نمونه بیودیزل است.

برای محاسبه شاخص عدد اسیدی، 0.3 گرم نمونه در 50 میلی لیتر اتانول حل می‌شود؛ سپس چند قطره محلول فنول فتالین الکلی ۱٪ به آن اضافه می‌شود و به سرعت با پتاس الکلی تیترا شده تا معرف تغییر رنگ دهد. حجم محلول پتاس الکلی استفاده شده به همراه دیگر مقادیر ذکر شده را در معادله (۲) قرار داده تا مقدار شاخص اسیدی به دست آید.

نتایج و بحث

آنالیز FESEM

آنالیز FESEM نمونه گل قرمز در شکل (۲) نشان داده شده است. نمونه گل قرمز به صورت کلوخه‌های بزرگ در ابعاد $5\mu\text{m}$ و سطحی غیر متخلخل هستند. سطح غیر متخلخل و حالت کلوخه‌ای نمونه احتمالاً ناشی از بارهای سطحی بالا به دلیل وجود یون‌های قلیایی مثل Na^+ ، Ca^{2+} و نیروهای واندروالسی بین ذرات باشد. این عامل که به دلیل حجم بالای گروه‌های سود است سبب می‌شود تا حفرات و منافذ برای ایجاد بستر و سطح مناسب

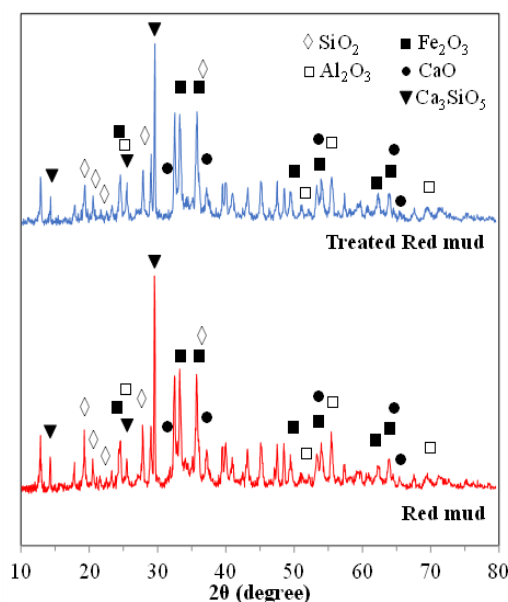
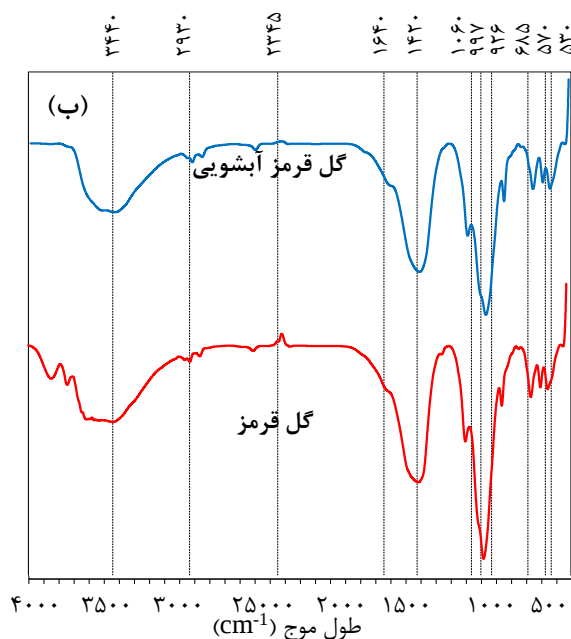
پایدارتر مانند CaO نیز می‌تواند در کاهش درصد وزنی این دو ترکیب نقش داشته باشد [32,33].

در مجموع، این تغییرات نشان دهنده تأثیر مثبت آب‌شویی در حذف ترکیبات اضافی و اصلاح ترکیب شیمیایی گل قرمز برای بهبود عملکرد کاتالیستی آن است. نتایج حاصل بیانگر این موضوع است که درصد عناصری مانند Na₂O کاهش یافته است که نشان از تغییرات نمونه در طی فرایند آب‌شویی و کاهش خاصیت قلیایی نمونه گل قرمز است. با توجه به اینکه این عنصر باعث مسدود شدن منافذ کاتالیست می‌شود، در نتیجه، کاهش آن باعث بهبود خواص کاتالیست می‌گردد.

سطح و درون ساختار نمونه است. همچنین درصد Al₂O₃ و SiO₂ نیز کاهش یافت که بخشی از این کاهش به انحلال جزئی فازهای آمورف یا ضعیف پیوند آلومینیوم اکسید و سیلیس مانند ژل سیلیس و آلومینیوم اکسید هیدراته در آب نسبت داده می‌شود که در طی فرایند شستشو به خارج از ساختار منتقل شده‌اند. علاوه بر آن، حذف شدید سدیم باعث تغییر نسبت ترکیب درصدی سایر عناصر در آنالیز XRF شده و کاهش ظاهری آلومینیوم اکسید و سیلیس را به همراه داشته است. همچنین، ممکن است فازهای سطحی یا ذرات ریز حاوی این اکسیدها که به صورت سطحی و با پیوند ضعیف در نمونه وجود داشته‌اند، در طی شستشو از ساختار جدا شده باشند. از طرفی، افزایش نسبی برخی اکسیدهای

جدول ۲ آنالیز XRF نمونه گل قرمز و نمونه گل قرمز آب‌شویی شده

عنصر % نمونه	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O
گل قرمز	۲۱/۲۴	۱۸/۳۱	۲۵/۷۶	۶/۴۰	۱۲/۱۱	۱/۱۱	۷/۰۵
گل قرمز آب‌شویی	۱۶/۷۴	۱۲/۳۸	۲۵/۵۶	۵/۵۱	۱۷/۱۶	۱/۷۰	۵/۴۱



شکل ۳ (الف) آنالیز XRD و (ب) FTIR نمونه گل قرمز و نمونه گل قرمز آب‌شویی شده

آنالیز XRD

مربوط به تغییرات درون ساختاری، نفوذ ذرات، جدایش ترکیبات نامناسب در حین فرایند شستشو می‌تواند باشد. این به دلیل ماهیت تبدیلی گل قرمز است که کاتیون‌های موجود در ساختار بین لایه‌ای گل قرمز (به عنوان مثال، Na^+ و Ca^{2+}) به راحتی در حلال حل می‌شوند [14].

اندازه‌گیری اندازه کریستالی با استفاده از معادله Scherrer بر اساس پیک در زاویه $2\theta = 29.6^\circ$ نشان داده که اندازه کریستالی از 63.7nm برای نمونه گل قرمز خام به 55.9nm برای نمونه پیش‌فرآوری شده کاهش یافته است که نشان دهنده تأثیر مناسب پیش‌فرآوری بر کاهش اندازه کریستالی و در نتیجه فعالیت کاتالیستی گل قرمز می‌تواند باشد [36].

آنالیز FTIR

نمودار FTIR نمونه گل قرمز، قبل و بعد از انجام پیش‌فرآوری در شکل (۳-ب) ارائه شده است. نمونه‌های پیش‌فرآوری شده نسبت به نمونه مرجع دارای پیک‌های ارتعاشی تقریباً یکسانی هستند و شدت پیک‌ها کاهش یافته است که نشان از تشکیل تمامی پیوندها در نمونه گل قرمز دارد. هر چه شدت پیک‌ها، افزایش یابد احتمالاً میزان پیوندهای بیشتری متصل است و پیوندها شدیدتر بوده است [28]. در این طیف، پیک‌های در محدوده عدد موجی $400-800\text{ cm}^{-1}$ پیوندهای فلزی ظاهر می‌شوند که می‌تواند به صورت پیوند ترکیبی دو کاتیون فلزی و یک اتم اکسیژن در مرکز نیز باشد که در ساختارهای اکناهدرال و یا تراهدرال جای گرفته است [37].

همچنین پیک در 1640 cm^{-1} و پیک پهن در ناحیه cm^{-1} ۳۵۰۰ نیز مشاهده می‌شود که به CO_2 و H_2O جذب شده توسط سطح و H_2O موجود در ساختار نمونه بستگی دارد که هر دو می‌توانند ناشی از رطوبت و CO_2 موجود در پیرامون محیط آنالیز باشند [38].

پیک‌ها در نواحی $800-1400\text{ cm}^{-1}$ مربوط به پیوندهای یون‌های فلزی با گروه‌های قلیایی به صورت MOX ($X=Na$, Ca, etc) و یا گروه‌های هیدروکیل به صورت MOH است که M یون‌های Fe , Al و Si می‌تواند باشد [39,40]. همچنین ساختارهای تراهدرال آلومینیوم اکسید به صورت AlO_4 در نواحی $850-1000\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود [41].

آنالیز XRD نمونه گل قرمز و گل قرمز پیش‌فرآوری شده به روش آب‌شویی در شکل (۳-الف) نشان داده شده است، که متشکل از چندین ترکیب است شامل Fe_2O_3 (JCPDS No. 01-084-0308) که به عنوان فاز غالب بنابر آنالیز XRF، فازی بسیار پایدار و رایج در گل قرمز است که خاصیت اسیدی ضعیفی دارد اما به دلیل ساختار کریستالی پایدار، نقش پشتیبان مکانیکی را در ساختار کاتالیست ایفا می‌کند. پیک‌های عمده در زاوایای 24.1° ، 33.2° ، 35.7° ، 49.5° ، 48.7° و 62.5° مشاهده می‌شود. هماتیت در دمای بالا فعال باقی می‌ماند و اغلب به عنوان عامل کمک کننده در توزیع سایر فازها شناخته می‌شود. اکسید بعدی، Al_2O_3 (JCPDS No. 01-088-0826) است که می‌تواند پایداری حرارتی، مکانیکی را بهبود دهد و به علاوه مساحت سطح مناسبی را برای کاتالیست ایجاد کند [34]. پیک‌های مربوط به آن در زاوایای 25.1° ، 34.4° ، 37.1° ، 42.5° ، 51.9° و 56.2° مشاهده می‌شود.

سیلیس با فرمول شیمیایی SiO_2 (JCPDS No. 01-076-0894) که پیک اصلی آن در 29.6° است، به صورت مجزا چندان قابل مشاهده نیست و یا پیک آن با پیک عناصر دیگر همپوشانی دارد. ترکیب آن با اکسید کلسیم - CaO (JCPDS No. 01-002-1088) که پیک اصلی آن در 37.5° است، می‌تواند منجر به ساختار ترکیبی مانند Ca_3SiO_5 (JCPDS No. 01-076-0894) شود که می‌تواند دلیلی بر تغییر بین درصدهای SiO_2 و CaO در آنالیز XRF باشد [35].

در طی فرایند آب‌شویی تغییر چندانی در پیک‌ها مشاهده نمی‌شود که نشان می‌دهد فرایند آب‌شویی بر ساختار ماده بی‌تأثیر است و تنها از شدت پیک‌ها کاسته شده است که به دلیل تأثیر آن بر حذف یون‌های مازاد و کاهش ساختار کلوخه‌ای باشد که سبب شده است تا احتمالاً اندازه ذرات کاهش یافته باشد.

بررسی ترکیب درصد عناصر اصلی در ساختار گل قرمز شامل (اکسید آهن، اکسید سیلیس، اکسید آلومینیوم و اکسید کلسیم) توسط آنالیز ریتولد انجام شد که نتایج آن در جدول (۳) نشان داده شده است. نتایج مطابقت خوبی با نتایج آنالیز XRF دارد به طوری که کاهش در میان گروه‌های آلومینیوم، افزایش آهن و اکسید کلسیم و عدم تغییر در اکسید سیلیسیم مشاهده می‌شود. دلایل این تغییرات هم همان طور که قبلاً اشاره شد،

جدول ۳ نتایج آنالیز ریتولد و مساحت سطح، اندازه حفرات و حجم حفرات گل قرمز و گل قرمز پیش‌فرآوری شده

کاتالیست	ترکیب عناصر از آنالیز ریتولد (%)				مساحت سطح (m ² /g)	حجم حفرات (cc/g)	اندازه حفرات (nm)
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃			
گل قرمز	۴/۳	۱۶/۴	۵۰/۵	۲۸/۸	۸/۰۰۳	۰/۱۳۴۱	۶۷/۰
گل قرمز آب‌شویی	۹/۰	۱۵/۶	۴۲/۳	۳۳/۲	۱۵/۴۳	۰/۱۱۲۲	۲۹/۱

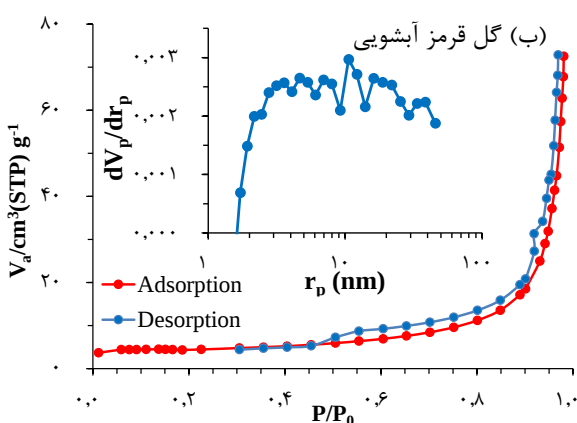
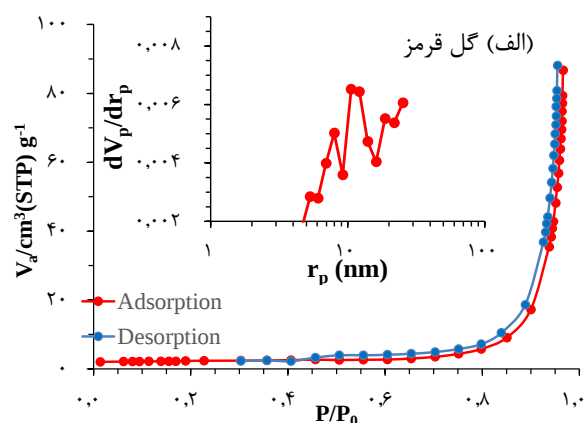
آنالیز BET-BJH

مساحت سطح، حجم حفرات و اندازه حفرات مربوط به نمونه گل قرمز پیش و پس از فرآوری در جدول (۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است، یکی از اهداف پیش‌فرآوری بهبود مشخصات از جمله افزایش مساحت سطح، حجم و اندازه حفرات است. مساحت سطح، در فرایند پیش‌فرآوری افزایش یافته است، اما از میانگین اندازه حفرات کاسته شده است. در نمونه گل قرمز با توجه به خاصیت قلیایی بالا و وجود عناصری از جمله سدیم، مستعد کلوخه شدن و مسدودی حفرات است که با انجام فرایند پیش‌فرآوری میزان سدیم کاهش می‌یابد و مساحت سطح نمونه افزایش پیدا می‌کند. همچنین حفرات کوچک نمونه که تا کنون مسدود بوده‌اند، با پیش‌فرآوری باز شده‌اند و این عامل سبب شده است تا میانگین اندازه حفرات کاهش یابد [42]. دایان و همکاران [25] گزارش کردند که یک شستشو ساده با آب مقطر توانسته فعالیت گل قرمز در فرایند هیدروداکسیژناسیون را بهبود بخشد، به طوری که مساحت سطح به ۲۲ m²/g و حجم حفرات به ۰/۵۳ cc/g افزایش یافته و اندازه حفرات به ۷/۶ nm کاهش یافته است.

نمودار جذب و دفع نیتروژن نمونه‌ها در آنالیز BET-BJH در شکل (۴) نشان داده شده است. نمودار جذب و دفع بیانگر نوع و نحوه توزیع حفرات نمونه‌ها است. در تصویر (الف) نمونه گل قرمز و (ب) نمونه گل قرمز آب‌شویی شده است. نمودار جذب و دفع رفتاری مشابه هم دارند و تنها تفاوت در فشار نسبی است که دو منحنی جذب و دفع به هم می‌رسند. افزایش فشار نسبی نشان دهنده این است که حجم حفرات و سطح نمونه افزایش یافته است که به دلیل حذف یون‌های سدیم سطحی و باز شدن حفرات کاتالیست است. نمودار جذب و دفع بر اساس دسته‌بندی IUPAC در دسته IV قرار می‌گیرد که مربوط به نمونه‌های مزوحفره می‌باشد و ساختار حفرات بر اساس نحوه تشکیل نمودار جذب و دفع از نوع H3 است که مربوط به حفرات

ناشی از ذرات صفحه‌ای شکل می‌باشد [43].

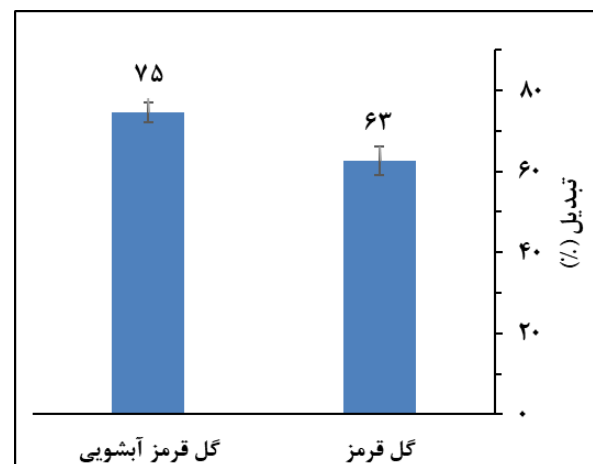
توزیع حفرات (شکل داخلی) در نمونه گل قرمز خام در بازه ۶۰-۸ nm است. اما زمانی که نمونه آب‌شویی می‌شود بازه توزیع حفرات بزرگ‌تر می‌شود و از حدود ۲ nm شروع شده و تا حدود ۸۰ nm ادامه دارد که نشان از تأثیر مثبت پیش‌فرآوری به روش آب‌شویی بر روی کاهش ذرات سطحی نامناسب با پیوند ضعیف سطحی دارد. زیرا به این روش یون‌های سدیم از درون و روی حفرات کوچک حذف شده و سبب می‌شود تا تمام سطوح فعال گل قرمز در دسترس قرار گیرد [23].



شکل ۴ نمودار جذب و دفع و توزیع اندازه حفرات: (الف) گل قرمز، و (ب) گل قرمز پیش‌فرآوری شده به روش آب‌شویی

فعالیت کاتالیست‌ها

فعالیت کاتالیست‌ها در واکنش تولید بیودیزل در شکل (۵) نشان داده شده است. در ابتدا گل قرمز خام مورد آزمایش قرار گرفت و واکنش در شرایط نسبت الکل به روغن ۱:۱۲، کاتالیست ۶ درصد وزنی، دمای °C ۱۲۰ و به مدت ۴ ساعت انجام شد که بازده تولید بیودیزل برابر ۶۲/۷٪ شد. سپس واکنش در شرایط مشابه با کاتالیست پیش‌فرآوری شده انجام شد که بازده بیودیزل به ۷۴/۵۸٪ افزایش یافت که نشان از موفقیت‌آمیز بودن روش پیش‌فرآوری برای گل قرمز در افزایش فعالیت آن دارد. علت اصلی این افزایش بهبود مساحت سطح و حفرات کاتالیست است که سبب شده است تا ورود واکنش دهنده‌ها به درون حفرات و همچنین تماس بر روی سطح افزایش یابد و سبب شود تا میزان تبدیل اولئیک اسید به بیودیزل افزایش یابد [44].



شکل ۵ فعالیت گل قرمز خام و پیش‌فرآوری شده در واکنش استری تبدیل اسید اولئیک به بیودیزل

نتیجه‌گیری

گل قرمز به عنوان محصول جانبی فرایند بایر در تولید آلومینیوم شناخته می‌شود که مخلوطی از اکسیدهای فلزی است. این ماده اگر چه می‌تواند یک جانشین مناسب برای کاتالیست‌های سنتزی باشد، اما دارای برخی خصوصیات فیزیکی و شیمیایی نامناسبی نیز هست که لزوم پیش‌فرآوری آن را ایجاب می‌کند. در این پژوهش، گل قرمز به عنوان یک کاتالیست ناهمگن برای تولید بیودیزل از اولئیک اسید مورد استفاده قرار گرفت و تأثیر پیش‌فرآوری آن به روش آبشویی بر ویژگی‌های ساختاری و عملکرد کاتالیستی بررسی شد. از آنجا که ویژگی‌های سطحی،

مورفولوژی و ترکیب شیمیایی کاتالیست در واکنش استری نقش کلیدی دارند، انتظار می‌رود که فرایندهای اصلاحی همچون آبشویی موجب بهبود عملکرد کاتالیستی شود. نتایج آنالیزها نشان داد تغییرات حاصل در کاتالیست در ساختارهای کریستالی ناچیز بوده است و عملاً آبشویی تأثیر منفی بر ساختار نداشته است. فعالیت کاتالیست قبل از پیش‌فرآوری در فرایند تولید بیودیزل در شرایط واکنش نسبت الکل به روغن ۱:۱۲ و کاتالیست ۶ درصد وزنی، دمای °C ۱۲۰ به مدت ۴ ساعت برابر ۶۲/۷٪ به دست آمد، اما پس از پیش‌فرآوری به روش آبشویی بازده بیودیزل تولیدی به ۷۴/۶٪ افزایش یافت که فرایند آبشویی موجب افزایش مساحت سطح، بهبود توزیع حفرات، کاهش اندازه کریستالی و حذف یون‌های قلیایی مزاحم از ساختار گل قرمز شد. عملکرد بهبود یافته کاتالیست پیش‌فرآوری شده نشان می‌دهد که صرف نظر از میزان بازی بودن، عواملی نظیر دسترسی به سطح فعال، باز شدن حفرات و کاهش کلوخه‌شدگی ذرات تأثیر قابل توجهی بر فعالیت نهایی دارند. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که استفاده از روش‌های ساده و کم‌هزینه‌ای مانند آبشویی می‌تواند روشی مؤثر برای بهینه‌سازی کاتالیست‌های مشتق از ضایعات صنعتی همچون گل قرمز در تولید سوخت‌های زیستی باشد. با این حال، بررسی‌های بیشتر بر روی اصلاح ساختار، پیوندهای سطحی و پایداری حرارتی کاتالیست می‌تواند به توسعه بیشتر این دسته از مواد در مقیاس صنعتی کمک کند.

واژه‌نامه

Acai seed	دانه آکای
Bauxite	بوکسیت
Biodiesel	بیودیزل
Chen	چن
Duan	دان
Esterification	فرایند استری
Glycerol	گلیسرول
Hydrogenation	هیدروژناسیون
Leaching	لیچینگ
Oleic acid	اولئیک اسید
Palmitic acid	پالمیتیک اسید
Potassium carbonate	پتاسیم کربنات

پتاس	Potassium Hydroxide	سیاسگزاری
پیرولیز	Pyrolysis	نویسندگان مقاله از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی اصفهان در
تبادل استری	Transesterificaion	انجام این پژوهش سیاسگزاری می‌کند.
تری‌گلیسیرید	Triglyceride	

مراجع

- [1] P. Maheshwari, M. B. Haider, M. Yusuf, J. J. Klemeš, A. Bokhari, M. Beg, *et al.*, "A review on latest trends in cleaner biodiesel production: Role of feedstock, production methods, and catalysts," *Journal of Cleaner Production*, vol. 355, p. 131588, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.131588>
- [2] K. Malik, S. C. Capareda, B. R. Kamboj, S. Malik, K. Singh, S. Arya, *et al.*, "Biofuels Production: A Review on Sustainable Alternatives to Traditional Fuels and Energy Sources," *Fuels*, vol. 5, pp. 157-175, 2024. <https://doi.org/10.3390/fuels5020010>
- [3] S. M. Y. Kosuru, Y. Delhiwala, P. B. Koorla, and M. Mekala, "A review on the biodiesel production: Selection of catalyst, Pre-treatment, Post treatment methods," *Green Technologies and Sustainability*, p. 100061, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.grets.2023.100061>
- [4] E. Bekhradinassab, M. Haghighi, and M. Shabani, "A review on acidic metal oxide-based materials towards heterogeneous catalytic biodiesel production via esterification process," *Fuel*, vol. 379, p. 132986, 2025. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2024.132986>
- [5] M. Hazrat, M. Rasul, M. Khan, M. Mofijur, S. Ahmed, H. C. Ong, *et al.*, "Techniques to improve the stability of biodiesel: a review," *Environmental Chemistry Letters*, vol. 19, pp. 2209-2236, 2021. <https://doi.org/10.1007/s10311-020-01166-8>
- [6] P. Varma, O. Jyoti, and B. and Kandasubramanian, "Biodiesel from fats: Fatty acid feedstock as a circular economy solution," *International Journal of Green Energy*, vol. 21, pp. 2530-2550, 2024. <https://doi.org/10.1080/15435075.2024.2319219>
- [7] K. Srikumar, Y. H. Tan, J. Kansedo, I. S. Tan, N. M. Mubarak, M. L. Ibrahim, *et al.*, "A review on the environmental life cycle assessment of biodiesel production: Selection of catalyst and oil feedstock," *Biomass and Bioenergy*, vol. 185, p. 107239, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2024.107239>
- [8] V. Praveena, L. J. Martin, J. Matijošius, F. Aloui, A. Pugazhendhi, and E. G. Varuvel, "A systematic review on biofuel production and utilization from algae and waste feedstocks— a circular economy approach," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 192, p. 114178, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.114178>
- [9] S. Xia, J. Tao, Y. Zhao, Y. Men, C. Chen, Y. Hu, *et al.*, "Application of waste derived magnetic acid-base bifunctional CoFe/biochar/CaO as an efficient catalyst for biodiesel production from waste cooking oil," *Chemosphere*, vol. 350, p. 141104, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2023.141104>
- [10] I. Riaz, S. Iqrash, J. Farrukh, A.-M. A. a. H., A. Parveen, S. Sumeer, *et al.*, "A review on catalysts of biodiesel (methyl esters) production," *Catalysis Reviews*, vol. 66, pp. 1084-1136, 2024. <https://doi.org/10.1080/01614940.2022.2108197>

- [11] N. Ghosh, M. Patra, and G. Halder, "Current advances and future outlook of heterogeneous catalytic transesterification towards biodiesel production from waste cooking oil," *Sustainable Energy & Fuels*, vol. 8, pp. 1105-1152, 2024. <https://doi.org/10.1039/D3SE01564E>
- [12] O. A. Mawlid, H. H. Abdelhady, M. G. Abd El-Moghny, A. Hamada, F. Abdelnaby, M. Kased, *et al.*, "Clean approach for catalytic biodiesel production from waste frying oil utilizing K₂CO₃/Orange peel derived hydrochar via RSM Optimization," *Journal of Cleaner Production*, vol. 442, p. 140947, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2024.140947>
- [13] Q. Liu, R. Xin, C. Li, C. Xu, and J. Yang, "Application of red mud as a basic catalyst for biodiesel production," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 25, pp. 823-829, 2013. [https://doi.org/10.1016/S1001-0742\(12\)60067-9](https://doi.org/10.1016/S1001-0742(12)60067-9)
- [14] Y. Yang, P. Xiao, M. Wen, T. Liu, J. Yang, S. Dai, *et al.*, "A review on the modified red mud for biomass catalytic pyrolysis: Preparation, mechanisms and perspectives," *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, vol. 178, p. 106430, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2024.106430>
- [15] A. Nganda, P. Srivastava, B. Y. Lamba, A. Pandey, and M. Kumar, "Advances in the fabrication, modification, and performance of biochar, red mud, calcium oxide, and bentonite catalysts in waste-to-fuel conversion," *Environmental Research*, p. 116284, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116284>
- [16] A. Hidayat, G. K. Roziq, F. Muhammad, W. Kurniawan, and H. Hinode, "Biodiesel Synthesis from Used Cooking Oil Using Red Mud as Heterogeneous Catalyst," in *Materials Science Forum*, 2020, pp. 144-149. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.991.144>
- [17] Q. Wang, J. Chen, X. Li, X. Yang, Y. Wu, S. Li, *et al.*, "Calcination temperature induced structural change of red mud and its enhanced catalytic performance for hydrocarbon-based biofuels production," *Fuel Processing Technology*, vol. 233, p. 107316, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2022.107316>
- [18] B. Das and K. Mohanty, "A review on advances in sustainable energy production through various catalytic processes by using catalysts derived from waste red mud," *Renewable Energy*, vol. 143, pp. 1791-1811, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.05.114>
- [19] O. A. Mawlid, H. H. Abdelhady, and M. S. El-Deab, "Recent Advances in Magnetic Nanoparticle-Based Heterogeneous Catalysts for Efficient Biodiesel Production: A Review," *Energy & Fuels*, vol. 38, pp. 20169-20195, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.116284>
- [20] R. O. Araujo, V. O. Santos, F. C. Ribeiro, J. d. S. Chaar, A. M. Pereira, N. P. Falcão, *et al.*, "Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 228, p. 113636, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113636>
- [21] J. Chen, D. Wang, F. Luo, X. Yang, X. Li, S. Li, *et al.*, "Selective production of alkanes and fatty alcohol via hydrodeoxygenation of palmitic acid over red mud-supported nickel catalysts," *Fuel*, vol. 314, p. 122780, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.122780>
- [22] D. Choi, M. Kim, S. Kim, D. Lee, Y. F. Tsang, W.-K. Park, *et al.*, "Fabrication of red mud-carbon composite from extremophilic microalgae and its utilisation in biodiesel production," *Applied Energy*, vol. 372, p. 123837, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2024.123837>

- [23] K. Liu, G. Wei, Y. Zhu, L. Zhang, and Z. He, "A clean route of biodiesel production using red mud-based potassium catalyst," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 11, p. 111015, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.111015>
- [24] E. P. Ramdhani, E. Santoso, H. Holilah, R. E. Nugraha, H. Bahruji, S. Suprpto, *et al.*, "Direct synthesis of Fe-aluminosilicates from red mud for catalytic deoxygenation of waste cooking oil," *RSC advances*, vol. 13, pp. 31989-31999, 2023. <https://doi.org/10.1039/D3RA05910C>
- [25] J. Duan, Y. Wu, J. Zheng, X. Li, X. Lin, D. Wang, *et al.*, "Enhancing catalytic performance of red mud for palmitic acid hydrodeoxygenation by acid pretreatment-induced structural modification," *Fuel Processing Technology*, vol. 248, p. 107839, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2023.107839>
- [26] D. Wang, D. Wang, J. Yu, Z. Chen, Y. Li, and S. Gao, "Role of alkali sodium on the catalytic performance of red mud during coal pyrolysis," *Fuel Processing Technology*, vol. 186, pp. 81-87, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.12.023>
- [27] S. Ryu, J. Lee, H. P. Reddy Kannapu, S.-H. Jang, Y. Kim, H. Jang, *et al.*, "Acid-treated waste red mud as an efficient catalyst for catalytic fast copyrolysis of lignin and polypropylene and ozone-catalytic conversion of toluene," *Environmental Research*, vol. 191, p. 110149, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110149>
- [28] H. Nayeibzadeh and M. Hojjat, "Fabrication of $\text{SO}_4^{2-}/\text{MO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2$ ($\text{M} = \text{Ca, Mg, Sr, Ba}$) as Solid Acid-Base Nanocatalyst Used in Trans/Esterification Reaction," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 11, pp. 2027-2037, 2020. <https://doi.org/10.1007/s12649-018-0526-0>
- [29] M. Hashemzahi, V. Pirouzfahar, H. Nayeibzadeh, and A. Alihosseini, "Application of response surface methodology to optimize high active Cu-Zn-Al mixed metal oxide fabricated via microwave-assisted solution combustion method," *Advanced Powder Technology*, 2020. <https://doi.org/10.1016/j.appt.2020.01.010>
- [30] M. Senthil, K. Visagavel, C. G. Saravanan, and K. Rajendran, "Investigations of red mud as a catalyst in Mahua oil biodiesel production and its engine performance," *Fuel Processing Technology*, vol. 149, pp. 7-14, 2016. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.027>
- [31] H. Li, S. Niu, C. Lu, M. Liu, and M. Huo, "Transesterification catalyzed by industrial waste-Lime mud doped with potassium fluoride and the kinetic calculation," *Energy Conversion and Management*, vol. 86, pp. 1110-1117, 2014. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.06.082>
- [32] J. Liu, J.-H. Doh, D. E. L. Ong, and F. L. Kiely, "Effect of thermal pretreatment on the reactivity of red mud valorized as aluminosilicate precursor for geopolymer production," *Construction and Building Materials*, vol. 445, p. 137943, 2024. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.137943>
- [33] L. Wang, N. Sun, H. Tang, and W. Sun, "A Review on Comprehensive Utilization of Red Mud and Prospect Analysis," *Minerals*, vol. 9, p. 362, 2019. <https://doi.org/10.3390/min9060362>
- [34] M. Gheirati, M. Fathi, and A. Ahmadi, "The Study of Wear Behaviour of Alumina-Titania Composite Coating Produced by Plasma Spraying Technique" *Journal of Metallurgical and Material Engineering*, vol. 26, pp. 37-50, 2015. <https://doi.org/10.22067/ma.v26i2.30569> (in Persian)

- [35] S. Yousefi, M. Haghighi, and B. Rahmani Vahid, "Role of glycine/nitrates ratio on structural and texture evolution of MgO-based nanocatalyst fabricated by hybrid microwave-impregnation method for biofuel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 182, pp. 251-261, 2019. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.12.067>
- [36] A. Hassanzadeh Tabrizi, "Fabrication and characterization of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ based composite," *Journal of Metallurgical and Material Engineering*, vol. 35, pp. 65-74, 2024. <https://doi.org/10.22067/jmme.2024.83191.1115> (in Persian)
- [37] B. Rahmanivahid, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and H. Nayeibzadeh, "Fabrication of super basic $\text{Ba}_x\text{Mg}_{(1-x)}\text{Fe}_2\text{O}_4$ magnetic spinel nanocatalyst toward biodiesel production," *Materials Research Bulletin*, vol. 165, pp. 112321, 2023. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2023.112321>
- [38] H. Nayeibzadeh, H. Ajamein, T. Zakizadeh, and B. Rahmanivahid, "Preparation of mixed spinel catalyst support ($\text{Ca}_x\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$) reinforced by calcium oxide toward in the biodiesel production from vegetable oil," *International Journal of Green Energy*, vol. 21, pp. 745-756, 2023. <https://doi.org/10.1080/15435075.2023.2214617>
- [39] M. Nooriha, S. Shoorvasi, S. Mollazadeh beidokhti, and A. Kianirashid, "Investigation of Aluminosilicate Crystallization behavior in $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ System," *Journal of Metallurgical and Material Engineering*, vol. 31, pp. 122-134, 2020. <https://doi.org/10.22067/ma.v31i1.65481> (in Persian)
- [40] I. Ullah, T. A. Taha, A. M. Alenad, I. Uddin, A. Hayat, A. Hayat, *et al.*, "Platinum-alumina modified $\text{SO}_4^{2-}\text{-ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ based bifunctional catalyst for significantly improved n-butane isomerization performance," *Surfaces and Interfaces*, vol. 25, p. 101227, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101227>
- [41] S. Samak, H. Zohdi-Fasaei, M. Zakeri, F. Pordeli, and M. Ghofran Pakdel, "Optimizing the Structure of Spherical γ -Alumina Granules Prepared by Oil Drop Method," *Iranian Chemical Engineering Journal*, vol. 21, pp. 79-88, 2023.
- [42] P. Boonphayak, S. Khansumled, and C. Yatongchai, "Synthesis of CaO-SiO_2 catalyst from lime mud and kaolin residue for biodiesel production," *Materials Letters*, vol. 283, p. 128759, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128759>
- [43] M. Ebrahimezhad, and R. Karimzadeh, "Investigation of the Effect of Boron Promoter on Structural Properties of NiMo Nanocatalyst supported on Red Mud synthesized by Impregnation Method for Hydrocracking and Hydrodesulfurization of Oil Cuts," *Fuel and Combustion*, vol. 12, pp. 97-117, 2019. <https://doi.org/10.22034/jfnc.2019.90951> (in Persian)
- [44] R. O. Araujo, V. O. Santos, F. C. P. Ribeiro, J. d. S. Chaar, A. M. Pereira, N. P. S. Falcão, *et al.*, "Magnetic acid catalyst produced from acai seeds and red mud for biofuel production," *Energy Conversion and Management*, vol. 228, p. 113636, 2021. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2020.113636>

