

## PHÁT TRIỂN PHƯƠNG PHÁP POWELL MỞ RỘNG ỨNG DỤNG TRONG NHẬN DẠNG CÁC THAM SỐ CỦA MÔ HÌNH BIỂU ĐẠT QUÁ TRÌNH CHUYỂN HÓA MỠ CÁ THÀNH BIODIESEL

Lê Xuân Hải, Lê Huỳnh Tuyết Anh

Trường Đại học Bách khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 10 tháng 05 năm 2011, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 01 tháng 11 năm 2011)

**TÓM TẮT:** Vận dụng phương pháp luận Tiếp cận hệ thống, nghiên cứu này trình bày việc mở rộng thuật toán Powell nhằm giải quyết bài toán nhận dạng tập hợp các thông số động học trong hệ phương trình vi phân mô tả quá trình chuyển hóa mỡ cá thành nhiên liệu biodiesel. Thuật toán Powell mở rộng được phát triển trên cơ sở tích hợp phương pháp luân phiên từng biến với tìm kiếm ngẫu nhiên và phương pháp leo dốc theo vectơ gradient.

Các kết quả thu được cho phép mô phỏng đánh giá tác động ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ tới hiệu quả quá trình chuyển hóa biodiesel và nghiên cứu xác định chế độ hoạt động tối ưu của hệ thiết bị chuyển hóa biodiesel.

Phương pháp nhận dạng được trình bày trong bài báo này cũng có thể được ứng dụng một cách thuận lợi trong tác vụ mô hình hóa các đối tượng công nghệ khác, đặc biệt là trong các trường hợp các mô tả toán học của đối tượng cần nghiên cứu chứa nhiều tham số cần phải nhận dạng.

**Từ khóa:** phương pháp luận Tiếp cận hệ thống, chuyển hóa mỡ cá, nhiên liệu biodiesel.

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Biodiesel là thuật ngữ dùng để chỉ loại nhiên liệu dùng cho động cơ diesel được sản xuất từ dầu thực vật hay mỡ động vật. Thành phần chính của biodiesel là các alkyl ester, thường thu được bằng phương pháp chuyển vị ester giữa triglyceride (thành phần chính trong dầu thực vật hay mỡ động vật) và alcohol (chủ yếu là methanol). Sự hiện diện của xúc tác (axít, kiềm...) sẽ thúc đẩy quá trình phản ứng. Để đạt hiệu suất chuyển hóa cao phải dùng dư alcohol do phản ứng chuyển vị ester là quá trình thuận nghịch. Quá trình chuyển hóa biodiesel là một quá trình nhiều giai đoạn và rất phức tạp, bao

gồm các phản ứng thuận nghịch nối tiếp nhau với các sản phẩm trung gian là diglyceride, monoglyceride và một loạt các phản ứng phụ gây cản trở quá trình chuyển hóa biodiesel như phản ứng xà phòng hóa, phản ứng thủy phân. Nghiên cứu quá trình chuyển hóa biodiesel thường đòi hỏi nhiều thời gian, công sức cùng với những chi phí tài chính không nhỏ. Do vậy, một trong những giải pháp phối hợp hiệu quả cùng với các nghiên cứu thực nghiệm là nghiên cứu mô phỏng dựa trên mô hình toán học của quá trình chuyển hóa biodiesel với sự hỗ trợ của computer.

Theo nguyên lý của phương pháp luận tiếp cận hệ thống trong quá trình thiết lập mô tả toán học phải tiến hành tác vụ nhận dạng các thông số chưa biết có mặt trong các quan hệ toán học mô tả đối tượng đang được nghiên cứu [12]. Đối với hệ thiết bị chuyển hóa biodiesel các tham số quan trọng nhất cần được nhận dạng chính là các thông số biểu đạt động học của quá trình chuyển vị ester.

Có thể thấy rằng những nghiên cứu về động học của quá trình chuyển hóa biodiesel hiện tập trung chủ yếu vào nhóm nguyên liệu dầu thực vật [3-8]. Mặt khác hầu hết các nghiên cứu động học đều xuất phát từ giả thiết rằng các phản ứng chuyển vị ester có bậc là số nguyên (thường chấp nhận là các phản ứng bậc hai) [2-4,7]. Trên thực tế, do mỡ động vật hoặc dầu thực vật là triglyceride có thành phần rất phức tạp, chứa rất nhiều gốc axit béo khác nhau nên bậc của các phản ứng xảy ra trong quá trình chuyển vị ester (biểu diễn qua số mũ của các đại lượng nồng độ trong các phương trình động học dạng vi phân) mang đặc trưng biểu kiến và thường là các giá trị không nguyên. Cũng do sự phức tạp trong thành phần hóa học của các triglyceride nên các thông số động học khác cũng là những thông số biểu kiến đối với từng loại nguyên liệu cụ thể.

Để thực sự đáp ứng được các đòi hỏi của tác vụ mô hình hóa và mô phỏng bằng ngôn ngữ computer trong nghiên cứu này quá trình chuyển hóa mỡ cá tra vùng đồng bằng sông Cửu Long thành biodiesel được biểu đạt bằng các quan hệ động học phức tạp dạng phương trình vi phân với các bậc phản ứng biểu kiến có

giá trị không nguyên. Các thông số động học biểu kiến được nhận dạng bao gồm hằng số tốc độ biểu kiến  $k_j$ , năng lượng hoạt hóa biểu kiến  $E_j$ , bậc phản ứng biểu kiến  $mu_j$ , ... Số các tham số cần được nhận dạng tăng lên cũng làm cho việc nhận dạng trở nên khó khăn và phức tạp hơn. Những trở ngại này được xử lý bằng cách phát triển một thuật toán nhận dạng mang tên thuật toán Powell mở rộng trên cơ sở tích hợp các phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên (Random Search), phương pháp leo dốc theo hướng vectơ gradient (Steepest Descent Method) và phương pháp luân phiên mở rộng (Expanded Taxi Cab Method).

## 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Đối tượng nghiên cứu

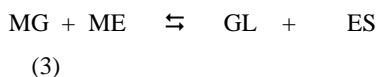
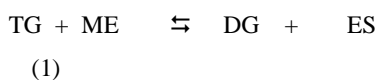
Đối tượng công nghệ được nghiên cứu là quá trình chuyển hóa mỡ cá tra thành biodiesel nhờ tác nhân chuyển hóa methanol. Mỡ cá tra được lấy từ các nhà máy chế biến thủy sản xuất khẩu của tỉnh An Giang. Tác nhân chuyển hóa methanol, xúc tác KOH là các hóa phẩm nhập khẩu từ Trung Quốc.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 2.2.1. Phương pháp nghiên cứu trên mô hình vật thể [2,9,10]

Quá trình phản ứng được thực hiện trong bình cầu ba cổ có lắp sinh hàn để ngưng tụ methanol. Mỡ cá tra được cho vào bình phản ứng, được gia nhiệt đến nhiệt độ phản ứng. Methanol và xúc tác KOH được định lượng và trộn đều trước khi đưa vào phản ứng với mỡ cá. Hỗn hợp được khuấy trộn liên tục trong suốt quá trình phản ứng.

Quá trình chuyển vị ester được thực hiện với ba phản ứng thuận nghịch cơ bản:



trong đó: TG - triglyceride; DG - diglyceride; MG - monoglyceride; GL - glycerin; ME - methanol; ES-methylester ;  $k_j$  - hằng số tốc độ các phản ứng thuận ( $j=1,3,5$ ) và các phản ứng nghịch ( $j=2, 4, 6$ ) tương ứng trong các phản ứng chuyển vị ester (1), (2), (3).

Tại các thời điểm khác nhau, tiến hành lấy mẫu từ thiết bị phản ứng. Pha loãng bằng tetrahydrofuran và trung hòa mẫu bằng một vài giọt HCl 0,6 N. Quá trình pha loãng và trung hòa làm cho các phản ứng dừng lại. Sau đó, mẫu được lọc và duy trì tại nhiệt độ  $-5^{\circ}\text{C}$ . Các phân tích định lượng được thực hiện trên Hệ thống sắc ký khí Hewlett-Packard Series 6890 được trang bị đầu dò FID sử dụng cột HP INNOWAX (30 mx 0,53 mm x 1  $\mu\text{m}$ ) với khí mang là heli để xác định cấu tử Methylester (ES) và sử dụng cột DB-5HT (30 mx 0,250 mm x 0,1  $\mu\text{m}$ ) để xác định các cấu tử TG, DG, MG và GL.

### 2.2.2. Phương pháp nhận dạng các thông số động học của mô hình

Bài toán nhận dạng được đặt ra trên cơ sở tìm kiếm cực trị (cực tiểu) của hàm mục tiêu

tổng bình phương (hoặc tổng trị tuyệt đối) độ lệch giữa nồng độ các cấu tử được xác định bằng thực nghiệm với nồng độ các cấu tử tương ứng xác định từ tính toán mô phỏng theo hệ phương trình vi phân có chứa các thông số động học biểu kiến đang được nhận dạng. Các phương pháp tìm cực trị được sử dụng bao gồm:

- Phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên [8];
- Phương pháp leo dốc theo hướng vectơ gradient [8];
- Phương pháp luân phiên từng biến [11]

Các thông số động học biểu kiến của quá trình chuyển hóa biodiesel trong bài báo này được nhận dạng bằng một thuật toán nhận dạng tích hợp xây dựng trên cơ sở phối hợp các phương pháp tìm kiếm nói trên.

### 2.2.3. Ngôn ngữ lập trình

Chương trình nhận dạng được viết trong môi trường ngôn ngữ MATLAB.

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Thuật toán nhận dạng kết hợp leo dốc ngẫu nhiên và luân phiên từng biến (RG-PM)

Quá trình chuyển hóa mỡ cá thành biodiesel được thực hiện như đã mô tả trong phần 2.2. Trong suốt thời gian phản ứng nồng độ các cấu tử liên tục thay đổi và được mô tả bởi hệ phương trình vi phân (PTVP):

$$\frac{dx}{dt} = -k_1(\alpha_1 x_1)^{m_{11}} (\alpha_5 x_5)^{m_{15}} + k_2(\alpha_2 x_2)^{m_{22}} (\alpha_6 x_6)^{m_{26}}$$

$$\begin{aligned}
 \circ \frac{dx_2}{dt} &= k_1(\alpha_1 x_1)^{mu_1} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} - k_2(\alpha_2 x_2)^{mu_2} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} - k_3(\alpha_2 x_2)^{mu_3} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} + k_4(\alpha_3 x_3)^{mu_4} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} \\
 \circ \frac{dx_3}{dt} &= k_3(\alpha_2 x_2)^{mu_3} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} - k_4(\alpha_3 x_3)^{mu_4} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} - k_5(\alpha_3 x_3)^{mu_5} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} + k_6(\alpha_4 x_4)^{mu_4} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} \\
 \circ \frac{dx_4}{dt} &= k_5(\alpha_3 x_3)^{mu_5} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} - k_6(\alpha_4 x_4)^{mu_4} (\alpha_6 x_6)^{mu_6}
 \end{aligned}
 \tag{4}$$

$$\begin{aligned}
 \circ \frac{dx_5}{dt} &= -k_1(\alpha_1 x_1)^{mu_1} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} + k_2(\alpha_2 x_2)^{mu_2} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} - k_3(\alpha_2 x_2)^{mu_3} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} \\
 &+ k_4(\alpha_3 x_3)^{mu_4} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} - k_5(\alpha_3 x_3)^{mu_5} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} + k_6(\alpha_4 x_4)^{mu_4} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} \\
 \circ \frac{dx_6}{dt} &= k_1(\alpha_1 x_1)^{mu_1} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} - k_2(\alpha_2 x_2)^{mu_2} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} + k_3(\alpha_2 x_2)^{mu_3} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} \\
 &- k_4(\alpha_3 x_3)^{mu_4} (\alpha_6 x_6)^{mu_6} + k_5(\alpha_3 x_3)^{mu_5} (\alpha_5 x_5)^{mu_5} - k_6(\alpha_4 x_4)^{mu_4} (\alpha_6 x_6)^{mu_6}
 \end{aligned}$$

trong đó :

+  $x_j$  , (j=1-6) lần lượt là nồng độ của các cấu tử TG, DG, MG, GL, ME, ES tương ứng tại thời điểm t đang xét , (mol/lit) ;

$$+ k_j = A_j \cdot e^{-\frac{E_j}{RT}} \quad , \quad (5)$$

với  $k_j$  - hằng số tốc độ phản ứng biểu kiến [(mol/lit)<sup>1-β</sup>.ph<sup>-1</sup>]; β - chỉ số hiệu chỉnh thứ nguyên của  $k_j$ ;  $E_j$  - năng lượng hoạt hóa phản ứng biểu kiến [cal.mol<sup>-1</sup>];  $A_j$  - hệ số Arrhenius biểu kiến;  $mu_j$  - bậc phản ứng biểu kiến của các phản ứng chuyển vị ester (1)+(2)+(3) tương ứng;  $R$  là hằng số khí lý tưởng [1.987 cal.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>];  $T$  là nhiệt độ [K];

+  $\alpha_j$  - các đại lượng đặc trưng cho hệ số hoạt độ của các cấu tử j.

Như vậy các thông số cần nhận dạng là các vector  $A = (A_j)$ ,  $E = (E_j)$ ,  $K = (k_j)$ ,  $U = (mu_j)$ ,  $\alpha = (\alpha_j)$ .

Để nhận dạng các vector thông số động học biểu kiến K, E, U, A,  $\alpha$  trong bài báo này đã nghiên cứu đề xuất thuật toán nhận dạng

Powell mở rộng RG-PM (Random Gradient Powell's Method) dựa trên cơ sở tích hợp phương pháp leo dốc theo Gradient ngẫu nhiên với phương pháp luân phiên từng biến. Thuật toán RG-PM bao gồm các tác vụ nhận dạng theo từng nhóm và nhận dạng tích hợp.

### 3.1.1. Nhận dạng theo từng nhóm thông số động học (TV1)

Tập hợp các thông số động học cần nhận dạng được từng nhóm (hay còn gọi là các vector) :  $A = (A_j)$ ,  $E = (E_j)$ ,  $K = (k_j)$ ,  $U = (mu_j)$ ,  $\alpha = (\alpha_j)$ . Thuật toán nhận dạng được bắt đầu với việc nhận dạng các giá trị  $k_j$  nằm trong miền tìm kiếm khởi đầu  $\Omega_k = [k_j^{\min}, k_j^{\max}]$  của vector K.

1) Nhận dạng vector  $K = \{k_j\}$  ,  $j = 1 - 6$

B1: Chọn trước  $U = (mu_j = 1)$  ;  $\alpha = (\alpha_j = 1)$  ;  $\Omega_k = [k_j^{\min}, k_j^{\max}]$ .

B2: Bắt đầu thực hiện quá trình nhận dạng bằng phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên.

B3: Khởi tạo bằng phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên bộ giá trị khởi đầu  $K^{(0)} \in \Omega_k$ .

B4: Tích phân Hệ PTVP (4) để mô phỏng quá trình chuyển hóa với các thông số động học đã chọn, tính  $SS_0$  (giá trị SS của bước khởi tạo) theo công thức tính tổng bình phương độ lệch giữa các giá trị nồng độ thu được từ thực nghiệm  $x_{tn}$  và các giá trị nồng độ thu được từ tính toán mô phỏng  $x_{mp}$  :

$$SS = \sum_{m=1}^{ms} \sum_{i=1}^{is} \sum_{j=1}^{js} (x_{mij,tn} - x_{mij,mp})^2$$

hoặc cũng có thể tính  $SS_0$  theo công thức :

$$SS = \sum_{m=1}^{ms} \sum_{j=1}^{js} \sum_{i=1}^{is} \left| \frac{(x_{mij,tn} - x_{mij,mp})}{x_{mij,tn}} \right|$$

trong đó :  $js = 6$  - số lượng cấu tử có mặt trong mô tả toán học (4),  $ms$  - số các giá trị nhiệt độ được khảo sát,  $is$  - số thời điểm lấy mẫu để xác định được giá trị nồng độ thực nghiệm  $x_{mij,tn}$ .

B5: Khởi tạo bộ giá trị  $K \in \Omega_k$  bằng phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên.

B6: Xác định  $K^{(0)}_{min}$  từ bài toán tối ưu  $SS_{0min} = \min SS$  trong quá trình lặp lại các bước B4, B5  $n_1$  lần (với  $n_1$  bộ giá trị của K tìm được bằng phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên).

B7: Chọn  $K^{(0)}_{min}$  làm tâm, tạo ra miền  $\Omega_{k0} = [k_{0j}^{min}, k_{0j}^{max}]$

$$k_{0j}^{min} = k_0^{min} - \Delta_0 ; k_{0j}^{max} = k_0^{max} + \Delta_0 .$$

B8: Xác định  $K^{(1)}_{min}$  từ bài toán tối ưu

$$SS_{1min} = \min SS$$

trong quá trình lặp lại các bước B4, B5  $n_2$  lần (với  $n_2$  bộ giá trị của K tìm được bằng phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên).

B9: **Bắt đầu thực hiện quá trình nhận dạng bằng phương pháp leo dốc.**

Xuất phát từ điểm xuất phát  $K^{(0)}$  leo dốc theo hướng gradient ngẫu nhiên (hướng từ  $K^{(0)}$  tới  $K^{(1)}_{min}$ ) với việc lần lượt tạo ra các bộ giá trị K mới :  $k_{01j,i} = k_{0j} + i . \Delta_{01j}$ ,

trong đó :  $\Delta_{01j}$ ,  $i$  - bước leo dốc và chỉ số thứ tự của bước leo dốc tương ứng.

Với mỗi bước leo dốc tiến hành mô phỏng quá trình chuyển hóa bằng cách tích phân hệ PTVP (4) và xác định được SS tương ứng. Xác định  $K_{gr1}$  từ bài toán tối ưu trong quá trình leo dốc

$$SS_{gr1min} = \min SS$$

Kết thúc leo dốc , chuyển sang bước 10.

B10: Kiểm tra điều kiện dừng:

$$|SS_{gr1min} - SS_0| < \varepsilon \quad (6)$$

- Nếu (6) không thỏa mãn: Chọn  $K_{gr1}$  làm điểm xuất phát mới và quay về thực hiện lại từ B4.

- Ngược lại, nếu điều kiện (6) thỏa mãn: thực hiện B11.

B11: Kiểm tra điều kiện dừng theo yêu cầu về việc điều chỉnh kích cỡ miền  $\Omega_k$ .

- Nếu số lần điều chỉnh chưa được đáp ứng: thực hiện tiếp B12.

- Nếu số lần điều chỉnh đã được đáp ứng: thực hiện tiếp B13.

B12: Chọn  $K_{gr1}$  làm tâm, tạo ra miền  $\Omega_k : [k_j^{min}, k_j^{max}]$ .

$$k_j^{min} = k_{gr1j} - \Delta_1 ; k_j^{max} = k_{gr1j} + \Delta_1 .$$

Quay trở lại thực hiện từ bước B4.

B13: *Thực hiện nhận dạng bằng phương pháp luân phiên từng biến*

B14: Chọn điểm xuất phát  $K_{gs0} = K_{gr1}$

B15: Chọn miền giới hạn  $\Omega_{k,GS} : [k_{j,GS}^{\min}, k_{j,GS}^{\max}]$ ; chọn các bước biến thiên  $\Delta_{0j,GS}$

B16: Mô phỏng quá trình chuyển hóa bằng cách tích phân hệ PTVP (4) với  $K_{gs0}$ . Xác định được  $SS_{gs0}$  tương ứng.

B17: Tiếp tục tích phân hệ PTVP (4), thực hiện *phương pháp luân phiên từng biến trong quá trình* thực hiện đủ các phiên tích phân với (j-1) biến  $k_j$  đã được cố định để tìm giá trị SS nhỏ nhất với biến  $k_j$  còn lại. Xác định  $K_{gs1}$  từ bài toán tối ưu:  $SS_{gs1min} = \min SS$

sau một vòng lặp tìm kiếm luân phiên với tất cả các biến.

B18: Kiểm tra điều kiện dừng:

$$|SS_{gs1min} - SS_{gs0}| < \epsilon \quad (7)$$

- Nếu (7) không thỏa mãn: Chọn điểm xuất phát mới  $K_{gs0} = K_{gs1}$  và quay về thực hiện lại từ B16.

- Ngược lại, nếu điều kiện (7) thỏa mãn: thực hiện B19.

B19: Kiểm tra điều kiện dừng theo yêu cầu về việc điều chỉnh kích cỡ miền giới hạn  $\Omega_{k,GS}$

- Nếu số lần điều chỉnh chưa được đáp ứng: thực hiện tiếp B20.

- Nếu số lần điều chỉnh đã được đáp ứng: thực hiện tiếp B21.

B20: Chọn  $K_{gs1}$  làm tâm, tạo ra miền giới hạn mới  $\Omega_{k,GS} : [k_{j,GS}^{\min}, k_{j,GS}^{\max}]$ ;

$$k_{j,GS}^{\min} = k_{gr1j} - \Delta_{1,GS}; k_{j,GS}^{\max} = k_{gr1j} + \Delta_{1,GS}.$$

Chọn các bước biến thiên  $\Delta_{0j,GS}$  và quay trở lại thực hiện từ bước B16.

B21: Kết thúc thuật toán nhận dạng với  $K = K_{gs1}$ ;  $SS = SS_{gs1min}$ .

### 2) Nhận dạng vector E

Trên cơ sở vector K đã xác định được, thực hiện các bước tìm kiếm tương tự như đã trình bày ở phần 2) trong đó thay thế vector cần nhận dạng K bằng vector E và tích phân hệ PTVP với các  $A_j$  được tính toán theo biểu thức (5) từ  $k_j$  và  $E_j$  tương ứng.

Khi kết thúc thuật toán nhận dạng xác định được  $E = E_{gs1}$ ;  $A = A_{gs1}$ ;  $SS = SS_{gs1min}$ .

### 3) Nhận dạng các nhóm thông số động học còn lại

Trên cơ sở vector K và E đã xác định được, thực hiện các bước tìm kiếm tương tự như đã trình bày ở phần 2) trong đó thay thế vector đã được nhận dạng E bằng vector cần được nhận dạng (ví dụ như  $\alpha$ ).

### 3.1.2. Nhận dạng tích hợp các nhóm thông số động học (TV2)

Trong tác vụ nhận dạng tích hợp, từng nhóm các thông số động học được gộp chung thành các nhóm lớn hơn và việc nhận dạng được thực hiện với bộ giá trị khởi đầu là kết quả nhận dạng của TV1. Các bước tìm kiếm được thực hiện tương tự như đã trình bày ở TV1 trong đó thay thế vector cần nhận dạng là các vector tích hợp (ví dụ gộp chung K với U hoặc gộp chung K, U với E).

Như vậy quá trình nhận dạng các thông số động học biểu kiến đã được thực hiện theo hình thức phân đoạn. Trong các phân đoạn, số biến

số của hàm mục tiêu SS đã thực sự giảm thiểu nhờ việc phân hoạch thành từng nhóm theo bản chất hóa lý của các thông số động học, kết quả nhận dạng của các phân đoạn trước được sử dụng làm điểm xuất cho nhận dạng ở phân đoạn tiếp theo. Nhóm hằng số tốc độ biểu kiến  $K = (k_j)$  được lựa chọn làm phân đoạn nhận dạng xuất phát do có thể khai thác các giả thiết về bậc phản ứng, hệ số hoạt độ và phạm vi biến thiên của các  $k_j$  từ các nguồn dữ liệu đã công bố [4-7]. Nhờ vậy mức độ phức tạp của bài toán tìm kiếm cực trị giảm đi một cách rõ rệt. Trên thực tế phương thức nhận dạng theo từng phân hoạch các thông số động học có thể được xem là sự mở rộng thuật toán luân phiên từng biến từ việc luân phiên tìm cực trị hàm mục tiêu SS theo từng biến thành luân phiên theo từng nhóm các biến số của hàm mục tiêu. Hiệu quả nhận dạng của thuật toán luân phiên mở rộng được tăng lên nhờ việc phối hợp một cách linh hoạt phương pháp luân phiên với phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên và phương pháp leo dốc. Phương pháp tìm kiếm ngẫu nhiên đã cho phép tìm cực trị nhanh hơn khi hàm mục tiêu

có nhiều biến số. Phương pháp leo dốc góp phần làm tăng hiệu quả nhận dạng nhờ chuyển từ nhận dạng ngẫu nhiên sang nhận dạng theo hướng xấp xỉ với hướng gradient của hàm mục tiêu SS.

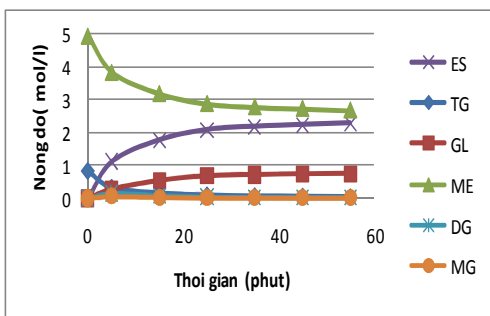
Thuật toán nhận dạng RG-PM đã được chuyển thành chương trình phần mềm viết bằng ngôn ngữ Matlab.

### 3.2. Dữ liệu thực nghiệm của quá trình chuyển hóa mỡ cá tra thành Biodiesel

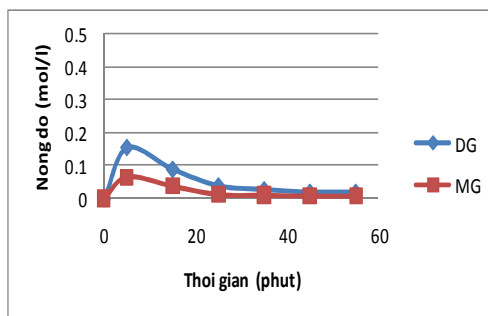
Phương pháp nhận dạng RG-PM có thể áp dụng với các mảng dữ liệu động học đã được công bố trong các nghiên cứu khác nhau về quá trình chuyển hóa biodiesel khác nhau [3-8]. Trong nghiên cứu này các giá trị nồng độ của các cấu tử chính có mặt trong quá trình chuyển hóa mỡ cá tra bằng tác nhân methanol thu được trong các thí nghiệm tại các thời điểm khác nhau với các chế độ nhiệt độ khác nhau (được trình bày trong bảng 1 và các hình từ hình 1 đến hình 8) theo quy trình đã mô tả ở mục 2.2. với xúc tác KOH và với tỷ lệ methanol/mỡ cá là 6 :1 [2,10,11].

**Bảng 1.** Dữ liệu thực nghiệm tại 50<sup>o</sup>C

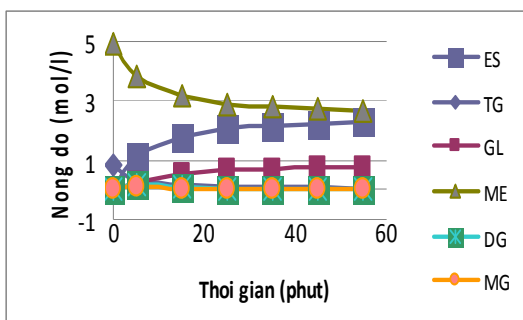
Nồng độ (mol/lit)						
Thời gian (ph)	TG	DG	MG	GL	ME	ES
0	0.825	0	0	0	4.948	0
5	0.119	0.076	0.034	0.596	3.017	1.931
15	0.078	0.043	0.019	0.685	2.813	2.135
25	0.042	0.019	0.006	0.758	2.645	2.304
35	0.031	0.013	0.005	0.778	2.599	2.350
45	0.025	0.009	0.003	0.787	2.572	2.378
55	0.020	0.009	0.003	0.792	2.557	2.391



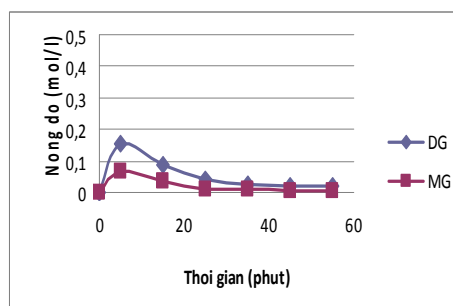
**Hình 1.** Sự biến thiên của TG, DG, MG, GL, ME, ES theo thời gian tại nhiệt độ 35<sup>0</sup>C



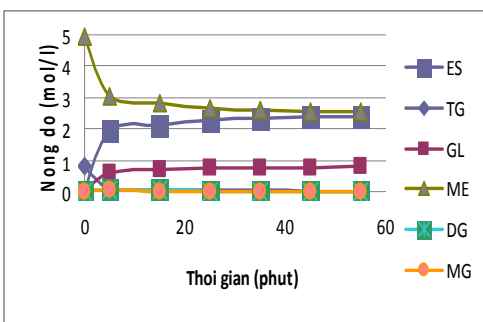
**Hình 2.** Sự biến thiên của DG, MG theo thời gian tại nhiệt độ 35<sup>0</sup>C



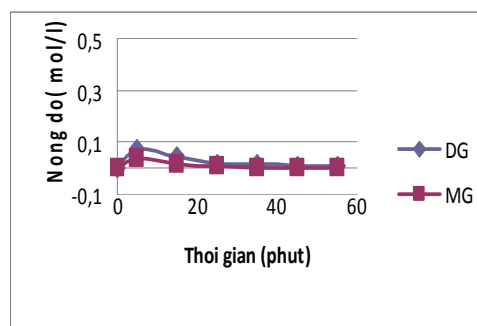
**Hình 3.** Sự biến thiên của TG, DG, MG, GL, ME, ES theo thời gian tại nhiệt độ 40<sup>0</sup>C



**Hình 4.** Sự biến thiên của DG, MG theo thời gian tại nhiệt độ 40<sup>0</sup>C

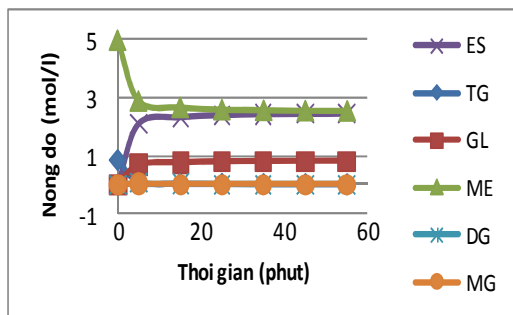


**Hình 5.** Sự biến thiên của TG, DG, MG, GL, ME, ES theo thời gian tại nhiệt độ 50<sup>0</sup>C

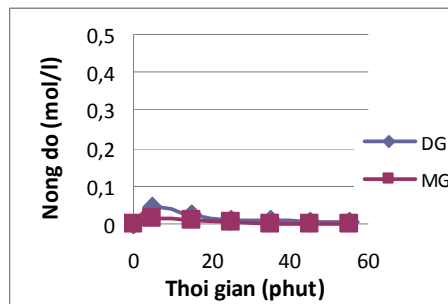


**Hình 6.** Sự biến thiên của DG, MG theo thời gian tại nhiệt độ 50<sup>0</sup>C





Hình 7. Sự biến thiên của TG, DG, MG, GL, A, E theo thời gian tại nhiệt độ 60<sup>0</sup>C



Hình 8. Sự biến thiên của DG, MG theo thời gian tại nhiệt độ 60<sup>0</sup>C

### 3.2. Các thông số động học biểu kiến của quá trình chuyển hóa mỡ cá tra thành Biodiesel

#### 3.2.1. Nhận dạng từng nhóm thông số

Phương pháp nhận dạng trình bày ở phần 2.1 được thực hiện bởi phần mềm chạy trên ngôn ngữ lập trình Matlab. Bằng ngôn ngữ lập trình này hệ PTVP (4) được giải nhờ một dòng lệnh:  $[y, x] = \text{ode 45} ('function', \text{tspan}, T_0)$ .

Sau khi thực hiện nhận dạng theo từng nhóm (TV1) với các bậc phản ứng nguyên (các giá trị  $mu_j = 1$ ) và các hệ số hoạt độ  $\alpha_j = 1$ , đã xác định được một bộ giá trị các thông số động học biểu kiến K, E, A được trình bày trong bảng 2.

Bảng 2. Các thông số động học thu được khi nhận dạng từng nhóm

Hệ số	Giá trị	Hệ số	Giá trị	Hệ số	Giá trị
$k_1$	0.5035	$k_3$	0.42777	$k_5$	0.32674
$k_2$	1.1201	$k_4$	1.0903	$k_6$	0.0025625
$A_1$	$5.9543 \cdot 10^{15}$	$A_3$	$5.9580 \cdot 10^9$	$A_5$	$2.2311 \cdot 10^6$
$A_2$	$5.2227 \cdot 10^{13}$	$A_4$	$5.45170 \cdot 10^6$	$A_6$	28.6965
$E_1$	23753	$E_3$	14991	$E_5$	10100
$E_2$	20200	$E_4$	9900	$E_6$	5984

Hiệu quả nhận dạng được đánh giá bởi mức độ tương thích của mô tả toán học (4) với các dữ liệu thực nghiệm. Chuẩn tương thích được xác định theo độ lệch tương đối trung bình giữa số liệu tính toán theo mô hình toán của quá trình chuyển hóa biodiesel và số liệu thu được

bằng thực nghiệm của tất cả các thí nghiệm tại mỗi nhiệt độ khác nhau, ứng với từng cấu từ TG, DG, MG, GL, ME, ES.

$$\chi_j^2 = \frac{\sum_{i=1}^7 \left| \frac{(x_{in} - x_{imp})}{x_{in}} \right|}{7} * 100 \quad \text{Với}$$

$j=1 \rightarrow 6$

Kết quả tính toán kiểm định sự tương thích của mô hình được trình bày trên các bảng 3.

**Bảng 3.** Kết quả kiểm định sự tương thích

Nhiệt độ phản ứng (°C)	Độ lệch trung bình (%)					
	TG	DG	MG	GL	ME	ES
35	20.80	29.82	31.94	3.41	2.28	3.73
40	24.06	37.49	29.80	4.28	2.18	2.30
50	39.26	28.13	27.83	5.49	3.29	4.41
60	30.51	30.88	91.66	1.48	1.11	1.29

Sau bước nhận dạng theo từng nhóm với các bậc tự do nguyên có thể thấy rằng mức độ tương thích của các bộ giá trị K, A, E thu được còn khá thấp. Các bộ giá trị này được sử dụng làm các giá trị xuất phát cho bước tiếp theo thực hiện bằng cách nhận dạng cả bậc phản ứng theo phương án nhận dạng tích hợp các nhóm (TV2) bao gồm cả nhóm tổng thể ở bước cuối cùng.

**3.2.2. Nhận dạng tích hợp các nhóm thông số động học (TV2)**

Bộ các thông số động học biểu kiến của quá trình chuyển hóa biodiesel từ mỡ cá nhận dạng ở giai đoạn tích hợp được trình bày trong bảng 4. Lưu ý rằng trong quá trình nhận dạng tích hợp này nhóm hệ số hoạt độ đã được ước lượng

từ các phân tích về mức độ cản trở quá trình phản ứng của các yếu tố như độ nhớt pha lỏng hỗn hợp, cấu trúc không gian của các cấu tử thành phần, các phản ứng phụ, ...

Sự tương thích của mô hình phản ánh kết quả nhận dạng được trình bày trên bảng 5 và các hình 9. Kết quả kiểm định cho thấy thuật toán nhận dạng hoạt động hiệu quả, mô hình động học quá trình chuyển hóa biodiesel tương thích tốt với các kết quả nghiên cứu thực nghiệm. Độ sai lệch giữa mô phỏng và thực nghiệm nhỏ hơn 4,5% đối với các cấu tử sản phẩm tồn tại sau phản ứng như ES, GL, ME.

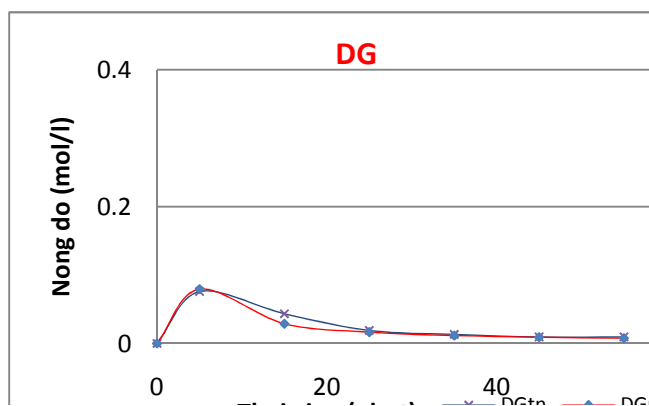
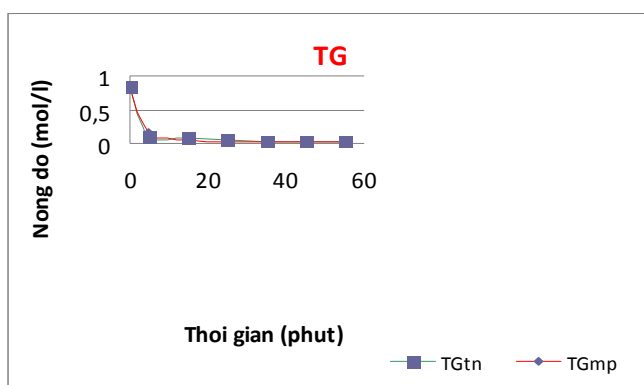
**Bảng 4.** Các thông số động học thu được khi nhận dạng tích hợp

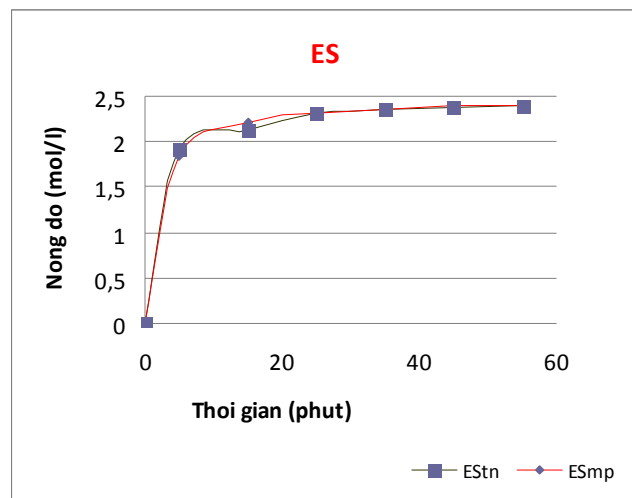
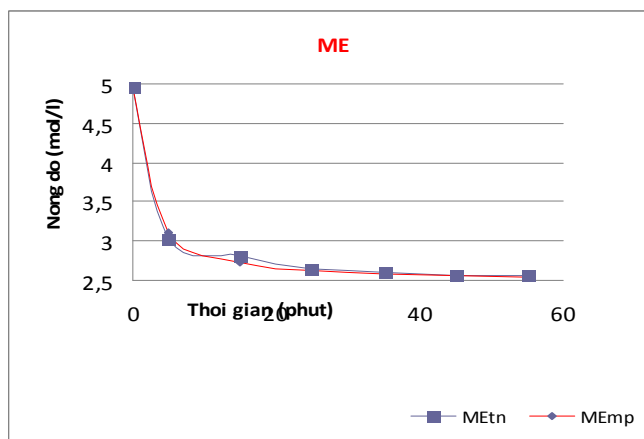
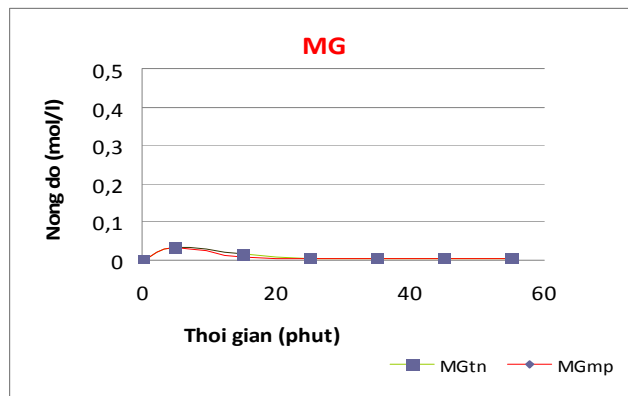
Hệ số	Giá trị	Hệ số	Giá trị	Hệ số	Giá trị
$k_1$	0.0888	$k_3$	0.2080	$k_5$	0.2988
$k_2$	0.1595	$k_4$	0.9320	$k_6$	0.0059
$A_1$	$2.7243 \cdot 10^8$	$A_3$	$3.1163 \cdot 10^8$	$A_5$	$6.4412 \cdot 10^5$
$A_2$	$2.3369 \cdot 10^6$	$A_4$	$6.4153 \cdot 10^{13}$	$A_6$	0.0069
$E_1$	14020	$E_3$	13560	$E_5$	9360

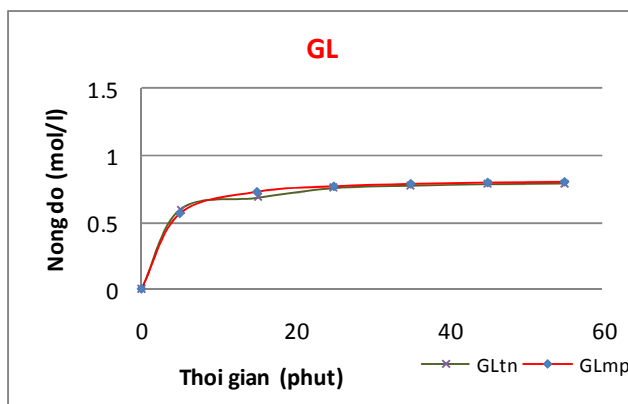
$E_2$	10590	$E_4$	20450	$E_6$	100
$\mu_1$	1.56	$\mu_3$	1.17	$\mu_5$	1.95
$\mu_2$	1.33	$\mu_4$	5.63	$\mu_6$	0.54
$\alpha_1$	0.8	$\alpha_3$	0.85	$\alpha_5$	0.95
$\alpha_2$	0.9	$\alpha_4$	0.85	$\alpha_6$	0.85

**Bảng 5.** Kết quả kiểm định sự tương thích

Nhiệt độ phản ứng (°C)	Độ lệch trung bình (%)					
	TG	DG	MG	GL	ME	ES
35	4.09	9.25	12.03	4.24	1.06	2.69
40	6.28	12.63	12.07	2.01	0.78	1.31
50	11.44	12.21	14.73	1.95	1.12	1.53
60	3.54	11.81	13.50	0.59	0.26	0.33







**Hình 9.** Quan hệ Nồng độ - Thời gian xác định bằng thực nghiệm và theo tính toán mô phỏng

Điều đó chứng tỏ rằng biểu đạt bậc phản ứng biểu kiến bằng các số lẻ phản ánh động học của các phản ứng chuyển vị ester trong quá trình chuyển hóa mỡ cá thành các methylester là phù hợp hơn. Với các thông số động học thu được các đường cong biến thiên nồng độ DG, MG tính toán theo hệ PTVP (4) đều có cực đại lệch về phía bên trái giống hệt như các đường cong thực nghiệm. Từ các hằng số tốc độ và năng lượng hoạt hóa biểu kiến thu được cũng thấy rõ rằng mức độ thuận lợi khi thực hiện phản ứng chuyển vị bởi tác nhân methanol tăng lên theo chiều từ triglyceride tới ditryglyceride và monoglyceride. Quy luật này là hoàn toàn phù hợp vì các sản phẩm trung gian ditryglyceride, monoglyceride mới được tạo thành có hoạt tính cao hơn và có cấu trúc không gian ít cản trở hơn so với triglyceride nguyên liệu.

#### 4. KẾT LUẬN

Trên cơ sở phương pháp luận tiếp cận hệ thống đã xây dựng được thuật toán thích hợp cho phép nhận dạng có kết quả các thông số động học biểu kiến của các phản ứng chuyển vị

ester trong quá trình chuyển hóa mỡ cá thành biodiesel bằng tác nhân methanol. Với các thông số động học thu được đã hoàn tất được tác vụ xây dựng mô hình toán học của quá trình chuyển hóa mỡ cá thành biodiesel

Mô hình toán thu được cho phép tiến hành nghiên cứu mô phỏng để đánh giá tác động ảnh hưởng của các yếu tố công nghệ tới hiệu quả quá trình chuyển hóa biodiesel cũng như trong nghiên cứu xác định chế độ hoạt động tối ưu của hệ thiết bị chuyển hóa biodiesel. (Các nội dung mô phỏng và tối ưu hóa sẽ được trình bày trong bài báo tiếp theo).

Phương pháp nhận dạng được trình bày trong bài báo này cũng có thể được ứng dụng một cách thuận lợi trong tác vụ mô hình hóa các đối tượng công nghệ khác, đặc biệt là trong các trường hợp các mô tả toán học của đối tượng cần nghiên cứu chứa quá nhiều tham số cần phải nhận dạng.

**DEVELOPING EXPANDED POWELL'S ALGORITHM TO IDENTIFY THE  
MATHEMATICAL MODEL PARAMETERS FOR TRANSESTERIFICATION OF  
FISH FAT INTO BIODIESEL FUEL**

**Le Xuan Hai, Le Huynh Tuyet Anh**

University of Technology, VNU-HCM

**ABSTRACT:** *By employing the system approach methodology, this research showed the expansion of Powell's algorithm to solve the identification of kinetic parameters in the differential equation system which describes the transesterification of fish fat into biodiesel fuel. The expanded Powell's method is developed on the basis of the algorithm that combines Taxi-Cab method with random search method and gradient method (steepest descent method).*

*The obtained results allow us to simulate and optimize the biodiesel fuel production in order to assess the influence of technological factors on the effect of process and to determine the optimal operation conditions.*

*The expanded Powell's algorithm can also be advantageously applied to simulation or optimization in the cases when the mathematical model of the research object contains several parameters which must be identified.*

**Key words:** *system approach methodology, the transesterification of fish fat, biodiesel fuel.*

**TÀI LIỆU THAM KHẢO**

- [1]. G. Knoth, Biodiesel Handbook, edited by J. V. Gerpen, J. Krahl, and G. Knothe. Champaign, Illinois: AOCS Press, (2005).
- [2]. L. T. T. Huong, P. M. Tan, T. T. V. Hoa, and S. Lee, *Kinetics of the KOH Catalyzed-Methanolysis for Biodiesel Production from Fat of Tra Catfish*, Journal of the Korean Oil Chemists' Society, 25(3), 299 (2008).
- [3]. H. Nouredini and D. Zhu, *Kinetics of Transesterification of Soybean oil*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 74(11), 1457 (1997).
- [4]. D. Darnoko and M. Cheryan, *Kinetics of palm oil transesterification in a batch reactor*, Journal of the American Oil Chemists' Society, 77(12), 1263 (2000).
- [5]. K. Komers, F. Skopal, and R. Stloukal, *Kinetics and mechanism of the KOH-catalyzed methanolysis of rapeseed oil for biodiesel production*, Eur. J. Lipid. Sci. Technol, 104 (11), 728 (2002).
- [6]. G. Vicente, M. Marti'nez, J. Aracil, and A. Esteban, *Kinetics of sunflower oil methanolysis*, Ind. Eng. Chem. Res, 44, 5447 (2005).

- [7]. B. Freedman, R.O. Butterfield, E.H. Pryde. *Transesterification kinetics of soybean oil*. JAOCS, 63 (10) 1357 (1986)
- [8]. T.F. Edgar, D.M. Himmelblau. Optimization of chemical processes. McGraw-Hill Book Company, New York (1989)
- [9]. Vu Thi Thu Ha, Le Anh Tuan, Pham Minh Tuan, Nguyen The Truc. Production of biodiesel based cat-fish oil and utilization of biodiesel B5 in engines in transport vehicles. Proceeding of The IFOST 2009, p. 2-7 (2009).
- [10]. Yasuaki Maeda, Le Tu Thanh, ..., New green chemistry for the biodiesel fuel production from waste fish oil and jatropa oil in Vietnam, Proceeding of The IFOST 2009, p. 101- 104 (2009).
- [11]. Nguyễn Nhật Lệ. *Tối ưu hóa ứng dụng*, NXB KHKT, Hà Nội (2000)
- [12]. Lê Xuân Hải, Lê Anh Kiên. *Tiếp cận hệ thống đốt rác thải trong thiết bị kiểu cột nhồi*. Tạp chí Phát triển Khoa học & Công nghệ - Đại Học Quốc Gia Tp HCM , tập 11, N<sup>o</sup>8, tr. 77-88 (2008)