

## TỐI ƯU HÓA CHUYỂN HÓA ESTE MỠ CÁ TRA VỚI XÚC TÁC KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SỬ DỤNG PHƯƠNG PHÁP BỀ MẶT ĐÁP ỨNG

Lê Thị Thanh Hương<sup>(1)</sup>, Lê Việt Tân<sup>(1)</sup>, Phan Minh Tân<sup>(2)</sup>, Trần Thị Việt Hoa<sup>(3)</sup>

(1) Trường Đại học Công nghiệp Tp.Hồ Chí Minh

(2) Sở Khoa học và Công nghệ Tp.HCM

(3) Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

**TÓM TẮT:** Trong nghiên cứu này, biodiesel được điều chế từ mỡ cá tra, xúc tác dị thể KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng phản ứng chuyển hóa este với metanol. Nghiên cứu đã sử dụng phương pháp bề mặt đáp ứng dựa trên kiểu tâm phức hợp 4 biến với  $\alpha = 1,54671$ . Các biến của quá trình chuyển hóa este và mức độ được khảo sát là tỷ lệ mol metanol/mỡ ( $X_1$ : 7/1 – 9/1), hàm lượng xúc tác ( $X_2$ : 5 % – 7 %), thời gian phản ứng ( $X_3$ : 60 phút – 120 phút), nhiệt độ phản ứng ( $X_4$ : 55 °C – 65 °C). Kết quả cho thấy hiệu suất cao nhất của biodiesel đạt 92,8 % ở các điều kiện tối ưu như sau: tỷ lệ metanol/mỡ là 8,26/1, hàm lượng xúc tác 5,79 %, thời gian phản ứng 96 phút, nhiệt độ phản ứng 59,6 °C.

**Từ khóa:** Biodiesel, transesterification, tra fat, optimization, response surface methodology (RSM), central composite design (CCD).

### 1. GIỚI THIỆU

Thách thức lớn nhất hiện nay để phát triển sản xuất và thương mại hóa biodiesel chính là giá thành sản xuất. Biodiesel từ dầu thực vật thường đắt hơn diesel từ 10 - 50 % (diesel: 2,81 USD, biodiesel B 100: 3,40 USD) [1]. Có nhiều giải pháp đã được nghiên cứu để giải quyết vấn đề này như thu hồi và tái sử dụng glycerin và metanol, sử dụng xúc tác dị thể hay môi trường phản ứng siêu tới hạn, sử dụng các phương pháp mới như vi sóng, siêu âm... [2,3,4]. Để làm giảm giá thành, các nghiên cứu đều tập trung khảo sát các điều kiện thích hợp cho phản ứng chuyển hóa este. Tuy nhiên hầu hết thường sử dụng phương pháp tối ưu luân phiên từng biến. Mục tiêu của nghiên cứu này là tối ưu hóa các điều kiện của phản ứng điều chế biodiesel (tỷ lệ mol metanol/mỡ, hàm lượng xúc tác, thời gian và nhiệt độ phản ứng) từ mỡ cá tra với metanol, xúc tác dị thể KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sử dụng phương pháp quy hoạch thực nghiệm khảo sát bề mặt đáp ứng và đánh giá mức độ ảnh hưởng của các điều kiện này đối với hiệu suất của phản ứng.

### 2. NGUYÊN LIỆU VÀ THIẾT BỊ

Mỡ cá tra do Xí nghiệp đông lạnh thủy sản - Công ty xuất nhập khẩu Nông sản thực phẩm An Giang (Afiex) cung cấp, Al(OH)<sub>3</sub>, KOH 86 % (Trung Quốc), MeOH 90 % (công nghiệp). Các chất chuẩn và nội chuẩn sử dụng để phân tích metyl este (ME) của Sigma (Mỹ) và Fluka (Đan Mạch).

### 3. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

#### 3.1. Điều chế xúc tác KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Chất mang  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thu được sau khi nung Al(OH)<sub>3</sub> ở 650 °C trong 6 giờ. Xúc tác KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được điều chế từ KOH và  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng phương pháp tẩm ướt ở nhiệt độ thường với tỷ lệ KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là 7 mmol/g, thời gian tẩm 3 giờ, sau đó sấy ở 120 °C trong 24 giờ. Trước khi sử dụng, KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được sàng qua rây (90  $\mu$ m) tiêu chuẩn ASTM E11 (Retsch) và nung ở 550 °C trong 2,5 giờ. Đặc tính của xúc tác KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> được đánh giá bằng các thông số sau: bề mặt riêng (3000 – ChemBet), độ mạnh baz và hàm lượng baz (phương pháp chỉ thị Hammett-

acid benzoic), mức độ phân bố của KOH trên chất mang  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (phương pháp XRD trên thiết bị D8 Advance – Bruker, sử dụng ống phát tia X bằng Cu với bước sóng  $K_{\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$ , điện áp 40 Kv, cường độ dòng điện 40 mA, nhiệt độ 25 °C góc quét  $2\theta = 2^{\circ} - 75^{\circ}$ , bước quét 0,03°).

### 3.2. Điều chế biodiesel

Tiến hành phản ứng chuyển hóa este mỡ cá tra với metanol, xúc tác KOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  theo quy trình như sau: Xúc tác KOH/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (tính trên khối lượng mỡ và metanol) và metanol được cho vào bình cầu 2 cổ khuấy mạnh trong vòng 20 phút ở nhiệt độ phòng bằng máy khuấy từ. Sau đó lắp hệ thống sinh hàn để hoàn lưu metanol với bình phản ứng. Hệ thống phản ứng được ổn nhiệt bằng nước, gia nhiệt và khuấy mạnh với tốc độ không đổi (600 rpm) bằng máy khuấy từ, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng được theo dõi bằng nhiệt kế. Mỡ cá tra được cho từ từ vào bình phản ứng và sau đó hỗn hợp được nâng đến nhiệt độ phản ứng. Sau khi phản ứng kết thúc, để nguội, lọc xúc tác và tiến hành tách pha trong phễu chiết 4 giờ. Rửa biodiesel thô 3 lần với nước cất nóng đến khi nước rửa trong và pH trung tính. Sấy sản phẩm 10 phút trong microwave ở công suất 320W [5,6].

### 3.3. Phân tích hàm lượng FAME có trong biodiesel bằng phương pháp GC

Hàm lượng các methyl este (FAME) được phân tích bằng phương pháp GC trên thiết bị HP 6890N, cột mao quản HP INNOWAX (30 m x 0,53 mm x 1  $\mu\text{m}$ ), khí mang heli, tỷ lệ chia dòng 50:1, nhiệt độ buồng tiêm 250 °C, nhiệt độ đầu dò 250 °C, nhiệt độ lò 210 °C, chế độ nhiệt của cột bắt đầu ở 120 °C giữ 2 phút, sau đó tăng đến 230 °C (7 °C/phút), giữ 15 phút. Chuẩn bị mẫu: hút 20  $\mu\text{l}$  mẫu biodiesel và 20  $\mu\text{l}$  chất nội chuẩn là methyl hexanoate cho vào bình 10 ml, sau đó thêm vào 960  $\mu\text{l}$  dung môi heptan, lắc đều. Hút 1  $\mu\text{l}$  tiêm vào buồng tiêm mẫu. Hiệu suất điều chế biodiesel (H) được định nghĩa là phần trăm khối lượng các methyl este thu được so với lý thuyết.

Hàm lượng các methyl este C (%):

$$C (\%) = \frac{(\sum A) - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{C_{IS} \times V_{IS}}{m} \times 100\%$$

- A: tổng diện tích pic FAME
- $A_{EI}$ : diện tích pic IS
- $C_{EI}$ : nồng độ IS (mg/ml)
- $V_{EI}$ : thể tích của IS (ml)
- m : khối lượng mẫu (mg).

Hiệu suất biodiesel H (%):

$$H (\%) = \frac{m_{\text{biodiesel}} \times C}{\frac{3m}{M} \times M_{\text{FAME}}} \times 100\%$$

- C : hàm lượng các methyl este
- $m_{\text{biodiesel}}$ : khối lượng biodiesel.
- m: khối lượng mỡ cá tra.
- M và  $M_{\text{FAME}}$ : khối lượng phân tử trung bình của mỡ cá tra và của FAME.

### 3.4. Thiết kế mô hình thực nghiệm

Bài toán tối ưu được lập dựa trên hàm hồi qui được xác định bằng phương pháp qui hoạch thực nghiệm là hàm mô tả hiệu suất biodiesel. Mô hình thực nghiệm sử dụng trong nghiên cứu này là mô hình phức hợp tại tâm (CCD) để khảo sát ảnh hưởng đồng thời của các nhân tố độc lập (tỷ lệ mol metanol/mỡ, hàm lượng xúc tác, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng) đối với hiệu suất biodiesel [7,8]. Điều kiện ràng buộc là giới hạn vùng nghiên cứu. Bảng 1 trình bày phạm vi và mức biến đổi của các nhân tố được khảo sát. Số thí nghiệm được tính theo công thức

$N = 2^n + 2n + n_0 = 2^4 + 2.4 + 3 = 27$  gồm 16 thí nghiệm ở hai mức ( $2^4$ ), 8 thí nghiệm ở điểm sao và 3 điểm thí nghiệm tại tâm với  $\alpha$  được xác định là 1,5467. Mô hình thống kê biểu diễn sự phụ thuộc của hiệu suất phản ứng điều chế biodiesel vào các nhân tố được mã hóa là một phương trình đa thức bậc hai như sau:

$$Y = b_0 + \sum_{j=1}^4 b_j x_j + \sum_{ij=1}^4 b_{ij} x_i x_j + \sum_{j=1}^4 b_{jj} x_j^2$$

- Y : hiệu suất tạo thành biodiesel (%).
- $b_0$  : hệ số hồi qui bậc 0.
- $X_i$  : nhân tố được mã hóa ảnh hưởng đến Y (tỉ lệ mol metanol/mỡ cá, hàm lượng xúc tác, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng).
- $b_j$  : hệ số hồi qui bậc 1 mô tả ảnh hưởng của nhân tố  $X_i$  đối với Y.
- $b_{ij}$  : hệ số hồi qui tương tác mô tả ảnh hưởng đồng thời hai nhân tố  $X_i$  và  $X_j$  đối với Y.
- $b_{ii}$  : hệ số hồi qui bậc 2 mô tả ảnh hưởng của nhân tố  $X_i$  đối với Y.

**Bảng 1.** Phạm vi biến đổi của các nhân tố độc lập trong phản ứng chuyển hóa este

Nhân tố	Nhân tố được mã hoá	Đơn vị	Mức nghiên cứu		
			-1	0	+1
Tỷ lệ metanol/mỡ cá ( $Z_1$ )	$X_1$	mol/mol	7	8	9
Hàm lượng xúc tác ( $Z_2$ )	$X_2$	% khối lượng	5	6	7
Thời gian phản ứng ( $Z_3$ )	$X_3$	phút	60	90	120
Nhiệt độ phản ứng ( $Z_4$ )	$X_4$	°C	55	60	65

### 3.5. Phân tích thống kê

Phần mềm Statgraphics Centurion XV.II được sử dụng để phân tích phương sai và phân tích hồi qui các kết quả thực nghiệm.

## 4. KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

### 4.1. Đặc tính của xúc tác KOH/ $\gamma$ - $Al_2O_3$

Diện tích bề mặt riêng của  $\gamma$ - $Al_2O_3$  và của xúc tác KOH/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  là 142,86 m<sup>2</sup>/g và 23,43 m<sup>2</sup>/g. Diện tích bề mặt riêng giảm do một phần KOH bám dính trên bề mặt  $\gamma$ - $Al_2O_3$  và một phần chui vào các mao quản của  $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Hàm lượng baz của KOH/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  là 3,91 (mmol/g) và độ mạnh baz là  $9,8 < pH < 12$  [11]. Kết quả phân tích phổ XRD của KOH/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  cho thấy cấu trúc của chất mang vẫn không bị thay đổi sau khi được tẩm KOH.

### 4.2. Phân tích ảnh hưởng của các nhân tố đến phương trình hồi qui (ANOVA)

Từ kết quả thực nghiệm theo phương án đã thiết kế, bằng chương trình Statgraphics Centurion XV.II tiến hành loại bỏ các hệ số hồi qui không phù hợp tức là các hệ số có  $F < F_{(0,05,1,14)} = 4,6$ , và kiểm tra sự phù hợp của mô hình bằng chuẩn Fisher ( $F_{mô hình} = 14,29 < F_{bảng}(0,05,14,2) = 19,42$ ) (Bảng 2). Mô hình toán học mô tả quá trình nghiên cứu như sau:

Dạng mã hoá:

$$Y = 92,5579 + 0,6588 * X_1 - 0,6935 * X_2 + 0,4721 * X_3 - 0,6129 * X_4 - 1,6131 * X_1^2 - 1,8325 * X_2^2 - 1,54412 * X_3^2 - 1,78029 * X_4^2 - 0,5625 * X_1 * X_2 - 0,9375 * X_1 * X_4 - 0,775 * X_2 * X_3 - 2,6125 * X_2 * X_4$$

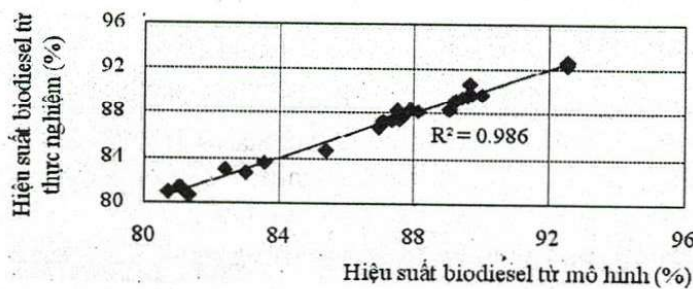
Dạng thực:

$$Y = - 659,03 + 41,3931 * Z_1 + 59,4718 * Z_2 + 0,4562 * Z_3 + 12,9829 * Z_4 - 1,6131 * Z_1^2 - 1,8325 * Z_2^2 - 0,00171 * Z_3^2 - 0,0712 * Z_4^2 - 0,5625 * Z_1 * Z_2 - 0,1875 * Z_1 * Z_4 - 0,0258 * Z_2 * Z_3 - 0,5225 * Z_2 * Z_4$$

Độ tương quan giữa hiệu suất biodiesel thu được từ thực nghiệm và hiệu suất biodiesel tính toán từ phương trình hồi quy là 98,6 % (Hình 1). Như vậy có thể kết luận rằng mô hình hồi quy đã mô tả đúng các kết quả thực nghiệm. Hệ số tương quan cho biết 98,66 % sự biến đổi của hiệu suất biodiesel là do ảnh hưởng của các biến độc lập  $X_1, X_2, X_3$  và  $X_4$  và chỉ có 1,34 % sự thay đổi là do các yếu tố không xác định được gây ra.

**Bảng 2.** Kết quả phân tích ảnh hưởng của các nhân tố mã hóa đối với mô hình hồi quy

Nhân tố	Tổng bình phương	Bậc tự do	Phương sai	Tỷ số F	Hệ số hồi quy
$b_0$					92,55790
$X_1$	9,02156	1	9,02156	30,87	0,65883
$X_2$	9,99891	1	9,99891	34,21	-0,69359
$X_3$	4,63185	1	4,63185	15,85	0,47207
$X_4$	7,80749	1	7,80749	26,71	-0,61289
$X_1^2$	29,78390	1	29,78390	101,91	-1,61309
$X_2^2$	38,43910	1	38,43910	131,52	-1,83254
$X_3^2$	27,29140	1	27,29140	93,38	-1,54412
$X_4^2$	36,27830	1	36,27830	124,13	-1,78029
$X_1X_2$	5,06250	1	5,06250	17,32	-0,56250
$X_1X_4$	14,06250	1	14,06250	48,11	-0,93750
$X_2X_3$	9,61000	1	9,61000	32,88	-0,77500
$X_2X_4$	109,20300	1	109,20300	373,64	-2,61250
Sai số	4,09177	14	0,29227		



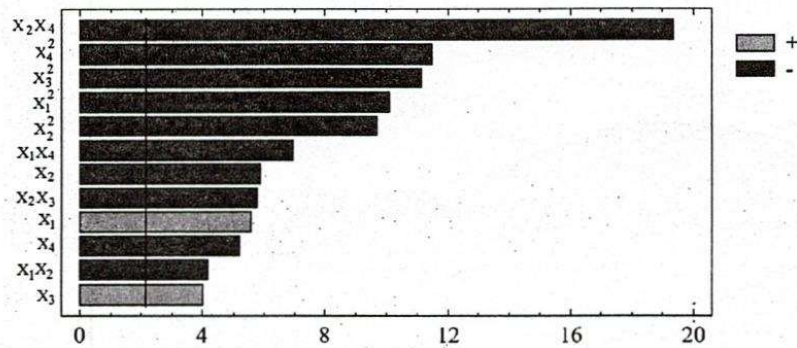
**Hình 1.** Hiệu suất biodiesel thực nghiệm so với mô hình được xây dựng

### 4.3. Ảnh hưởng của các nhân tố đến hiệu suất điều chế biodiesel

#### Mức độ ảnh hưởng của các nhân tố

Phương trình hồi quy trên cho thấy hiệu suất biodiesel chịu ảnh hưởng bậc 1, bậc 2 của tỷ lệ metanol/mỡ, hàm lượng xúc tác, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng và chịu ảnh hưởng đồng thời của các cặp tỷ lệ metanol/mỡ và hàm lượng xúc tác, tỷ lệ metanol/mỡ và nhiệt độ phản ứng, hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng, hàm lượng xúc tác và nhiệt độ phản ứng. Chỉ có tỷ lệ mol metanol/mỡ và thời gian phản ứng có ảnh hưởng tiêu cực ở bậc 1 đến hiệu suất

biodiesel còn các nhân tố khác đều ảnh hưởng tích cực đến hiệu suất biodiesel ở cả bậc 1 và 2 (Hình 2).

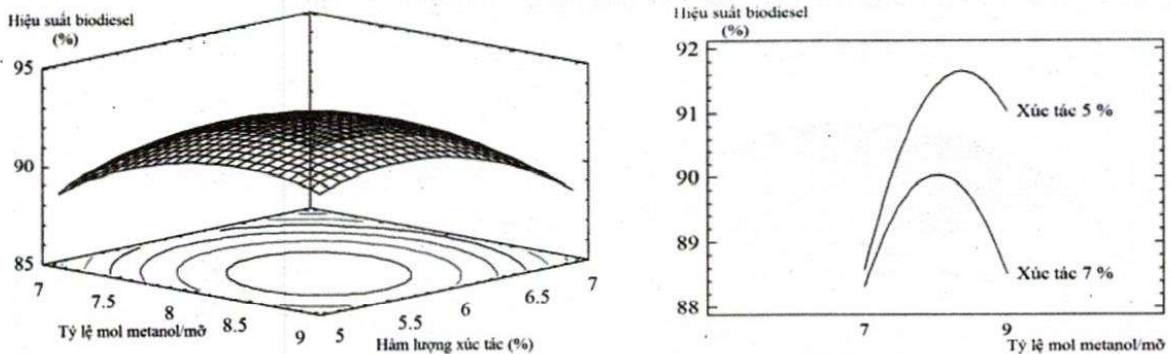


Hình 2. Mức độ ảnh hưởng của các nhân tố đến phản ứng điều chế biodiesel

Mức độ ảnh hưởng của các nhân tố bậc 1 và bậc 2 đối với hiệu suất biodiesel được xếp theo thứ tự sau: hàm lượng xúc tác, tỷ lệ mol metanol/mỡ, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng. Như vậy, hàm lượng xúc tác có ảnh hưởng lớn nhất đối với hiệu suất biodiesel đối với cả bậc 1 và bậc 2. Ảnh hưởng đồng thời của hàm lượng xúc tác và nhiệt độ phản ứng lớn nhất so với ảnh hưởng của các cặp nhân tố tỷ lệ mol metanol/mỡ và nhiệt độ phản ứng, hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng, tỷ lệ mol metanol/mỡ và hàm lượng xúc tác.

**Ảnh hưởng đồng thời của tỷ lệ mol metanol/mỡ và hàm lượng xúc tác**

Kết quả khảo sát ảnh hưởng đồng thời tỷ lệ mol metanol/mỡ và hàm lượng xúc tác đến hiệu suất biodiesel ở điều kiện cố định nhiệt độ phản ứng 60 °C và thời gian phản ứng 90 phút được trình bày ở hình 3. Dễ dàng nhận thấy ở tỷ lệ mol metanol/mỡ khoảng 7/1, việc thay đổi hàm lượng xúc tác từ 5% đến 7% không ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất biodiesel.



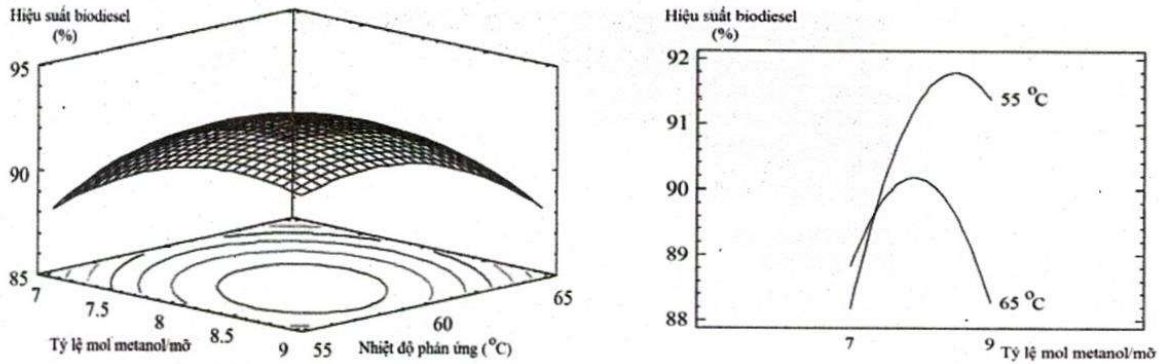
Hình 3. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol/mỡ và hàm lượng xúc tác

Với tỷ lệ mol metanol/mỡ từ 7,5/1 đến 9/1, hiệu suất biodiesel càng thấp khi hàm lượng xúc tác càng cao. Điều này là do ảnh hưởng tương tác đồng thời của hàm lượng xúc tác và tỷ lệ mol metanol/mỡ làm giảm khả năng tiếp xúc pha của xúc tác với metanol trong hỗn hợp phản ứng.

**Ảnh hưởng đồng thời của tỷ lệ mol metanol/mỡ và nhiệt độ phản ứng**

Kết quả khảo sát ảnh hưởng đồng thời tỷ lệ mol metanol/mỡ và nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel ở điều kiện cố định hàm lượng xúc tác 6 % và thời gian phản ứng 90 phút được trình bày ở hình 4. Ở tỷ lệ mol metanol/mỡ thấp khoảng 7/1 thì hiệu suất biodiesel trong vùng nhiệt độ khảo sát không khác biệt nhiều. Có sự khác biệt đáng kể về hiệu suất biodiesel khi tăng tỷ lệ mol metanol/mỡ khoảng từ 7,5/1 đến 9/1. Hiệu suất biodiesel cao hơn khi nhiệt độ phản ứng thấp hơn. Ảnh hưởng đồng thời của hàm lượng metanol cao và thời gian phản ứng dài nên

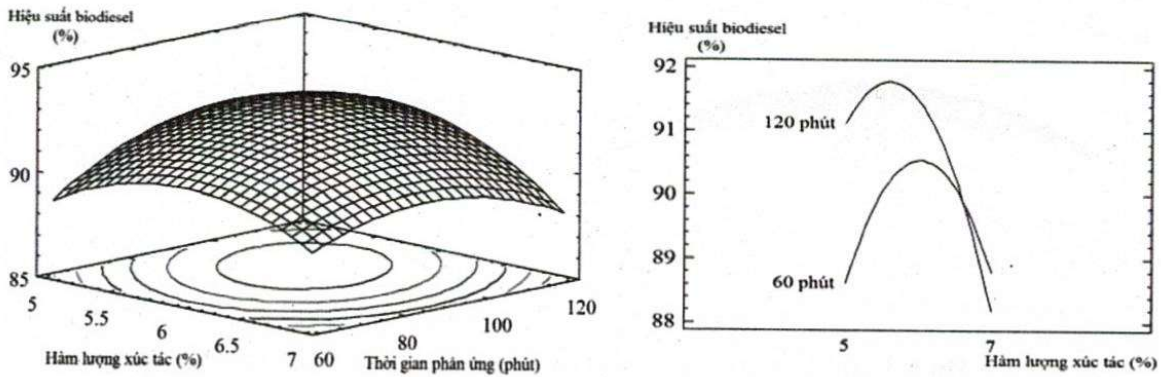
khi nhiệt độ phản ứng ở gần nhiệt độ bay hơi của metanol sẽ làm giảm đáng kể hiệu suất của phản ứng chuyển hóa este.



Hình 4. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol metanol/mỡ và nhiệt độ phản ứng

#### Ảnh hưởng đồng thời của hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng đồng thời hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng đến hiệu suất biodiesel ở điều kiện cố định tỷ lệ mol metanol/mỡ 8/1 và nhiệt độ phản ứng 60 °C được trình bày ở hình 5. Ở hàm lượng xúc tác thấp (5 %), thời gian phản ứng dài (120 phút) cho hiệu suất cao hơn hẳn so với thời gian phản ứng ngắn (60 phút). Khi hàm lượng xúc tác tăng đến 6,8 % thì phản ứng chuyển hóa với thời gian 60 phút và 120 phút có hiệu suất biodiesel bằng nhau. Nếu tăng hàm lượng xúc tác gần đến 7 % thì hiệu suất biodiesel có xu hướng cao hơn khi thời gian phản ứng ngắn. Kết quả này do ảnh hưởng tương tác đồng thời hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng. Nhiệt độ phản ứng gần nhiệt độ bay hơi của metanol, thời gian phản ứng dài làm giảm lượng metanol trong hỗn hợp phản ứng, còn lượng xúc tác sử dụng quá nhiều lại làm giảm khả năng tiếp xúc pha dẫn đến hiệu suất của phản ứng chuyển hóa giảm.

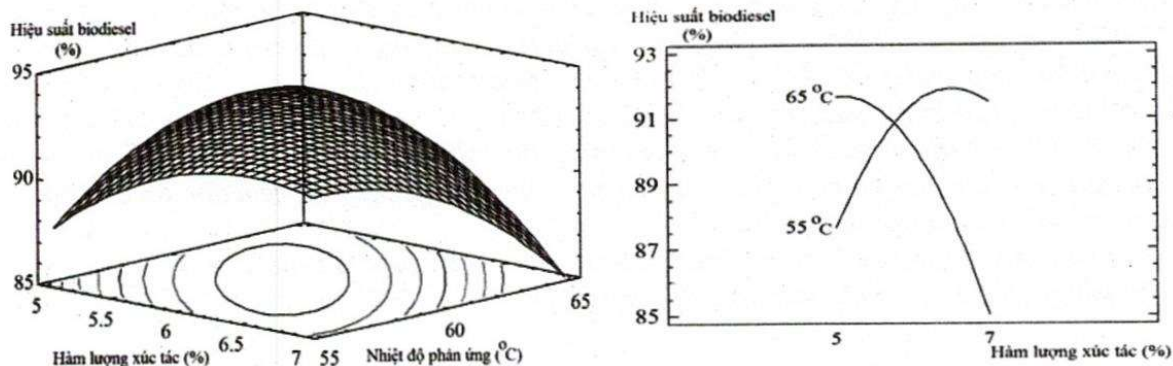


Hình 5. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng

#### Ảnh hưởng đồng thời của hàm lượng xúc tác và nhiệt độ phản ứng

Kết quả khảo sát ảnh hưởng đồng thời hàm lượng xúc tác và nhiệt độ phản ứng đến hiệu suất biodiesel ở điều kiện cố định tỷ lệ mol metanol/mỡ 8/1 và thời gian phản ứng 90 phút được trình bày ở hình 6. Vì hàm lượng xúc tác và nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng lớn nhất đến hiệu suất điều chế biodiesel đối với cả bậc 2 và tương tác đồng thời nên những thay đổi nhỏ của hai nhân tố này sẽ dẫn đến sự biến đổi đáng kể về hiệu suất. Với hàm lượng xúc tác thấp (5 %), hiệu suất biodiesel ở nhiệt độ phản ứng 65 °C cao hơn nhiều ở nhiệt độ phản ứng 55 °C. Khi tăng hàm lượng xúc tác lên khoảng 6 % thì hiệu suất biodiesel bằng nhau ở hai nhiệt độ phản ứng.

Tiếp tục tăng hàm lượng xúc tác đến 7 % thì ngược lại: hiệu suất biodiesel nhiệt độ phản ứng ở 65 °C thấp hơn đáng kể so với ở nhiệt độ 55 °C.



Hình 6. Ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác và nhiệt độ phản ứng

### Điều kiện tối ưu điều chế biodiesel từ mỡ cá tra xúc tác KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Từ phương trình hồi quy ở trên, điều kiện tối ưu để đạt được hiệu suất biodiesel cao nhất (92,8 %) như sau: tỷ lệ metanol/mỡ 8,26/1, hàm lượng xúc tác 5,79 %, thời gian phản ứng 96 phút và nhiệt độ phản ứng 59,6 °C.

## 5. KẾT LUẬN

Dựa vào các kết quả nghiên cứu điều chế biodiesel từ mỡ cá tra với metanol, xúc tác KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bằng phương pháp bề mặt đáp ứng, có thể kết luận rằng:

- Hiệu suất biodiesel chịu ảnh hưởng bậc 1, bậc 2 của cả bốn nhân tố nghiên cứu: tỷ lệ metanol/mỡ, hàm lượng xúc tác, thời gian phản ứng, nhiệt độ phản ứng và chịu ảnh hưởng đồng thời của các cặp nhân tố tỷ lệ metanol/mỡ và hàm lượng xúc tác, tỷ lệ metanol/mỡ và nhiệt độ phản ứng, hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng, hàm lượng xúc tác và nhiệt độ phản ứng.
- Hàm lượng xúc tác có ảnh hưởng lớn nhất và nhiệt độ phản ứng có ảnh hưởng thấp nhất đối với hiệu suất biodiesel đối với cả bậc 1 và bậc 2. Ảnh hưởng đồng thời của hàm lượng xúc tác và thời gian phản ứng lớn nhất so với ảnh hưởng của các cặp nhân tố khác.
- Hiệu suất điều chế biodiesel đạt tối ưu (92,8 %) ở điều kiện: tỷ lệ metanol/mỡ là 8,26/1, hàm lượng xúc tác 5,79 %, nhiệt độ phản ứng 59,6 °C và thời gian phản ứng 96 phút.
- Xúc tác KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là một xúc tác dị thể hiệu quả để điều chế biodiesel từ mỡ cá tra cho hiệu suất cao với các điều kiện phản ứng tương đương như khi sử dụng các xúc tác đồng thể (KOH, NaOH) và có thể tái sử dụng được nhiều lần.

## OPTIMIZATION OF TRANSESTERIFICATION OF TRA FAT WITH KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST USING RESPONSE SURFACE METHODOLOGY

Le Thi Thanh Huong<sup>(1)</sup>, Le Viet Tan<sup>(1)</sup>, Phan Minh Tan<sup>(2)</sup>, Tran Thi Viet Hoa<sup>(3)</sup>

(1) Ho Chi Minh City University of Industry

(2) The Department of Science and Technology of Ho Chi Minh city

(3) University of Technology, VNU-HCM

**ABSTRACT:** In this study, biodiesel was produced from fat of tra catfish by methanolysis reaction with KOH/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> heterogenous catalyst. This research was carried out using response surface methodology (RSM) based on four-variable central composite design (CCD) with  $\alpha = 1,54671$ . The transesterification process variables and their investigated ranges were methanol/fat molar ratio ( $X_1$ : 7/1 – 9/1), catalyst concentration ( $X_2$ : 5 % – 7 %), reaction time ( $X_3$ : 60 min – 120 min), and reaction temperature ( $X_4$ : 55 °C – 65 °C). The result show the biodiesel yield could be reach up to 92,8 % using the following optimized reaction condition: molar ratio of methanol/fat at 8,26/1, catalyst concentration of 5,79 %, reaction time of 96 min, and reaction temperature at 59,6 °C.

**Keywords:** Biodiesel, transesterification, tra fat, optimization, response surface methodology (RSM), central composite design (CCD).

### TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. U.S Department of Energy, Energy Efficiency and Renewable Energy, *Clean Cities Alternative Fuel Price Report*, September 2005.
- [2]. L. C. Mehçer, V. Sagar, S.N. Naik, *Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **10**, 248–268 (2006).
- [3]. A. Kawashima, K. Matsubara, K. Honda, *Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production*, *Bioresource technology*, **99**, 3439-3443 (2008).
- [4]. E. Lotero, J. Goodwin, A. Bruce Jr, K. Suwannakarn, Yijun Liu, and D. Lopez, *The Catalysis of Biodiesel Synthesis*, *Catalysis*, **19**, 50-58 (2006).
- [5]. L. T. T. Huong, P. M. Tân, T.T.V. Hoa, *Biodiesel Production From Fat of Tra Catfish and Basa Catfish*, *Journal of The Korean Oil Chemists'Society*, **25**(3), 299-312 (2008).
- [6]. L. T. T. Huong, P. M. Tan, T. T. V. Hoa, *Biodiesel production from fat of tra catfish with KOH catalyst assisted by microwave*, *Tạp chí Hóa học*, **47**(2A), 440-446 (2009).
- [7]. M. A. Bezerra, R. E. Santell, et al, *Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry*, *Talanta*, **76**, 965-977 (2008).
- [8]. C. J. Shieh, H. F. Liao, C. C. Lee, *Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology*, **88**(2), 103-106 (2003).
- [9]. H. Nhâm, *Hóa học vô cơ*, Nhà xuất bản Giáo dục, Hà Nội, 2005, Tập 2, 36-37.
- [10]. W. Xie, H. Peng, L. Chen, *Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst*, *Applied Catalysis A : General* **300**, 67-74 (2006).
- [11]. W. H. J. Stork, G. T. Pott, *Studies of compound formation on alkali/gamma.-aluminum oxide catalyst systems using chromium, iron, and manganese luminescence*, *J. Phys. Chem.*, **78**(24), 2496–2506 (1974).