Facultatea de Inginerie Chimică şi Protecția Mediului
Departamentul de Polimeri Naturali şi Sintetici
Ştiința şi Ingineria Polimerilor

„Ingineria utilajelor pentru sinteza şi prelucrarea polimerilor 1”

Laborator nr. 8

MODELAREA MATEMATICĂ ŞI SIMULAREA PROCESULUI DE POLICONDENSARE ÎN FILM LA OBȚINEREA POLIETILENTEREFTALATULUI

1. Considerații teoretice

Ecuația stoichiometrică a reacției de policondensare a bis-(2 hidroxietil)-tereftalatului poate fi scrisă în următoarea formă:

$$E + E \underset{k_2}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} Z + G \tag{1}$$

în care:

E – grupări $HO-CH_2-CH_2-O-CO-...$

Z – grupări $COO-CH_2-CH_2-OOC-...$

G – etilenglicol $HO-CH_2-CH_2-OH$

Viteza procesului de policondensare este:

$$\frac{d_g}{dt} = k_1 \cdot e^2 - 4 \cdot k_2 \cdot z \cdot g \tag{2}$$

în care:

g - concentrația etilenglicolului;

e – concentrația grupelor E;

z – concentrația grupelor Z;

k_1 – constanta vitezei reacției de policondensare;

k_2 – constanta reacției de glicoliză.

După cum se observă, procesul de policondensare poate fi considerat ca o reacție de echilibru de ordinul 2. Transferul de masă în filmul de topitură poate fi descris de legea difuziei:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \tag{3}$$

în care:

c – concentrația unei specii moleculare;

D- coeficientul de difuzie;

x- direcția perpendiculară pe planul filmului.

Dacă se consideră şi procesul de transformare, adică reacția chimică, atunci ecuația de bilanț de masă devine:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + r \tag{4}$$

în care:

r – viteza procesului de transformare a speciei moleculare C.

Dacă ne referim la procesul de policondensare, ecuațiile de viteză în raport cu cei trei componenți sunt:

$$\begin{cases} r_e = 2 \cdot \left(4 \cdot k_2 \cdot z \cdot g - k_1 \cdot e^2\right) \\ r_g = k_1 \cdot e^2 - 4 \cdot k_2 \cdot z \cdot g \\ r_z = k_1 \cdot e^2 - 4 \cdot k_2 \cdot z \cdot g \end{cases} \tag{5}$$

Ecuațiile de bilanț de masă pentru cele trei specii reactante, adică ecuațiile de continuitate, sunt în acest caz:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial e}{\partial t} = D_e \cdot \dfrac{\partial^2 e}{\partial x^2} + r_e \\ \dfrac{\partial g}{\partial t} = D_g \cdot \dfrac{\partial^2 g}{\partial x^2} + r_g \\ \dfrac{\partial z}{\partial t} = D_z \cdot \dfrac{\partial^2 z}{\partial x^2} + r_z \end{cases} \tag{6}$$

Condițiile inițiale şi la limită pentru procesul de policondensare sunt:

c.i. : $t=0,\ 0 \le x \le x_0,\ e=e_0,\ g=g_0,\ z=z_0$

c.11 : $t>0,\ x=0,\ \frac{\partial e}{\partial x} = 0,\ g=g_i,\ \frac{\partial z}{\partial x} = 0$ (7)

c.12 : $t>0,\ x=0,\ \frac{\partial e}{\partial x} = 0,\ \frac{\partial g}{\partial x} = 0,\ \frac{\partial z}{\partial x} = 0$

în care:

g_i – concentrația etilenglicolului la interfață;

e_0, g_0, z_0 – concentrațiile inițiale ale speciilor moleculare E, G, Z;

x_0 – grosimea filmului de topitură.

Pentru rezolvarea sistemului de ecuații (6), cu condițiile inițiale şi la limită (7), se foloseşte metoda Crank-Nicolson, care este o metodă cu diferențe finite, cu discretizarea realizată prin calculul unei valori medii, aşa cum rezultă din figura 1.

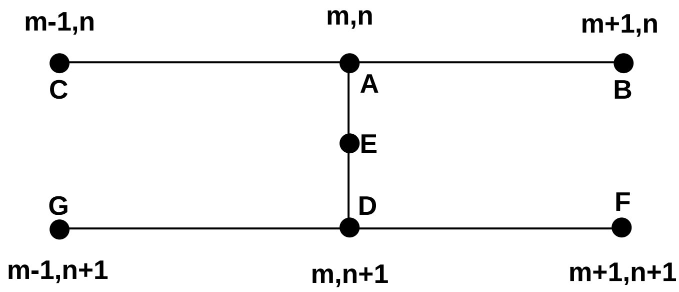

Fig. 1. *Discretizarea după metoda Crank-Nicolson*

În această metodă, o ecuație cu derivate parțiale este exprimată prin diferențe de ordinul 2, atât pentru variabila timp cât şi pentru cea spațială, în punctul E. Derivata în timp se aproximează prin:

$$\left.\frac{\partial c}{\partial t}\right|_E = \frac{c_{m,n+1} - c_{m,n}}{\Delta t} \qquad (8)$$

Derivata spațială de ordinul 2 în *punctul E* este media aritmetică a derivatelor corespunzătoare din *A şi D*:

$$\left.\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right|_E = \frac{1}{2}\cdot\left(\left.\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right|_A + \left.\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right|_D\right) \qquad (9)$$

De asemenea, şi funcțiile care intervin în ecuațiile cu derivate parțiale, spre exemplu funcțiile viteză de reacție, sunt mediate în acelaşi mod, adică:

$$\begin{cases} r_e\big|_E = \frac{1}{2}\cdot\left(r_e\cdot(n+1) + r_e(n)\right) \\ r_g\big|_E = \frac{1}{2}\cdot\left(r_g\cdot(n+1) + r_g(n)\right) \\ r_z\big|_E = \frac{1}{2}\cdot\left(r_z\cdot(n+1) + r_z(n)\right) \end{cases} \qquad (10)$$

După discretizarea tuturor termenilor sistemul de ecuații cu derivate parțiale conduce la următorul sistem de ecuații cu diferențe:

$$\begin{cases} \dfrac{e_{m,n+1}-e_{m,n}}{\Delta t} = \dfrac{D_e}{2\cdot\Delta x^2}\cdot\left(e_{m-1,n}-2e_{m,n}+e_{m+1,n}+e_{m-1,n+1}-2e_{m+1,n}+e_{m+1,n+1}\right)-\left(f\left(n+1\right)+f\left(n\right)\right) \\ \dfrac{g_{m,n+1}-g_{m,n}}{\Delta t} = \dfrac{D_g}{2\cdot\Delta x^2}\cdot\left(g_{m-1,n}-2g_{m,n}+g_{m+1,n}+g_{m-1,n+1}-2g_{m+1,n}+g_{m+1,n+1}\right)+\dfrac{1}{2}\left(f\left(n+1\right)+f\left(n\right)\right) \\ \dfrac{z_{m,n+1}-z_{m,n}}{\Delta t} = \dfrac{D_z}{2\cdot\Delta x^2}\cdot\left(z_{m-1,n}-2z_{m,n}+z_{m+1,n}+z_{m-1,n+1}-2z_{m+1,n}+z_{m+1,n+1}\right)+\dfrac{1}{2}\left(f\left(n+1\right)+f\left(n\right)\right) \end{cases} \tag{11}$$

în care:

$$f = k_1\cdot e^2 - 4\cdot k_2\cdot z\cdot g = F(e,g,z) \tag{12}$$

Din sistemul de ecuații (11) se pot explicita concentrațiile la intervalul următor de timp, pentru fiecare punct din spațiul filmului

$$\begin{cases} \left(1+2\cdot\dfrac{D_e\Delta t}{2\Delta x^2}\right)\cdot e_{m,n+1} = \dfrac{D_e\Delta t}{2\Delta x^2}\cdot\left(e_{m-1,n}+e_{m+1,n}+e_{m-1,n+1}+e_{m+1,n+1}\right)+ \\ \qquad +\left(1-2\cdot\dfrac{D_e\Delta t}{2\Delta x^2}\right)\cdot e_{m,n}-\Delta t\cdot\left(f\left(n+1\right)+f(n)\right) \\ \left(1+2\cdot\dfrac{D_g\Delta t}{2\Delta x^2}\right)\cdot g_{m,n+1} = \dfrac{D_g\Delta t}{2\Delta x^2}\cdot\left(g_{m-1,n}+g_{m+1,n}+g_{m-1,n+1}+g_{m+1,n+1}\right)+ \\ \qquad +\left(1-2\cdot\dfrac{D_g\Delta t}{2\Delta x^2}\right)\cdot g_{m,n}+\dfrac{\Delta t}{2}\cdot\left(f\left(n+1\right)+f(n)\right) \\ \left(1+2\cdot\dfrac{D_z\Delta t}{2\Delta x^2}\right)\cdot z_{m,n+1} = \dfrac{D_z\Delta t}{2\Delta x^2}\cdot\left(z_{m-1,n}+z_{m+1,n}+z_{m-1,n+1}+z_{m+1,n+1}\right)+ \\ \qquad +\left(1-2\cdot\dfrac{D_z\Delta t}{2\Delta x^2}\right)\cdot z_{m,n}+\dfrac{\Delta t}{2}\cdot\left(f\left(n+1\right)+f(n)\right) \end{cases} \tag{13}$$

Dacă notăm modulele celor trei ecuații:

$$\begin{aligned} M_e &= \frac{D_e\Delta t}{2\cdot\Delta x^2} \\ M_g &= \frac{D_g\Delta t}{2\cdot\Delta x^2} \\ M_z &= \frac{D_z\Delta t}{2\cdot\Delta x^2} \end{aligned} \tag{14}$$

şi:

$$\begin{aligned} k_e &= \frac{1}{1+2M_e}\ ;\ k_g = \frac{1}{1+2M_g}\ ;\ k_z = \frac{1}{1+2M_z} \\ k_{me} &= 1-2M_e\ ;\ k_{mg} = 1-2M_g\ ;\ k_{mz} = 1-2M_z \end{aligned} \tag{15}$$

sistemul de ecuații cu diferențe (13) devine:

$$\begin{cases} e_{m,n+1} = k_e \cdot \left(k_{me} \cdot e_{m,n} + M_e \left(e_{m-1,n} + e_{m+1,n} + e_{m-1,n+1} + e_{m+1,n+1} \right) - \Delta t \left(f(n+1) + f(n) \right) \right) \\ g_{m,n+1} = k_g \cdot \left(k_{mg} \cdot g_{m,n} + M_g \left(g_{m-1,n} + g_{m+1,n} + g_{m-1,n+1} + g_{m+1,n+1} \right) + \dfrac{\Delta t}{2} \left(f(n+1) + f(n) \right) \right) \\ z_{m,n+1} = k_z \cdot \left(k_{mz} \cdot z_{m,n} + M_z \left(z_{m-1,n} + z_{m+1,n} + z_{m-1,n+1} + z_{m+1,n+1} \right) + \dfrac{\Delta t}{2} \left(f(n+1) + f(n) \right) \right) \end{cases} \quad (16)$$

În toate ecuațiile de mai sus indicii m şi n se referă la spațiu respectiv, timp. În ultimul set de ecuații termenii la timpul actual pot fi ordonați, obținându-se expresiile:

$$\begin{cases} r_{m,n} = k_e \cdot \left(k_{me} \cdot e_{m,n} + M_e (e_{m-1,n} + e_{m+1,n} \right) - \Delta t \cdot f(n)) \\ s_{m,n} = k_g \cdot \left(k_{mg} \cdot g_{m,n} + M_g (g_{m-1,n} + g_{m+1,n} \right) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot f(n)) \\ t_{m,n} = k_z \cdot \left(k_{mz} \cdot z_{m,n} + M_z (z_{m-1,n} + z_{m+1,n} \right) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot f(n)) \end{cases} \quad (17)$$

care înlocuite în sistemul (16) conduc la sistemul final de ecuații cu diferențe:

$$\begin{cases} e_{m,n+1} = r_{m,n} + k_e (M_e (e_{m-1,n} + e_{m+1,n}) - \Delta t \cdot f(n+1)) \\ g_{m,n+1} = s_{m,n} + k_g (M_g (g_{m-1,n} + g_{m+1,n}) - \dfrac{\Delta t}{2} \cdot f(n+1)) \\ z_{m,n+1} = t_{m,n} + k_z (M_z (z_{m-1,n} + z_{m+1,n}) - \dfrac{\Delta t}{2} \cdot f(n+1)) \end{cases} \quad (18)$$

Sistemul de ecuații (18), care este neliniar datorită neliniarității funcției f va trebui să fie rezolvat iterativ. Pentru aceasta se adoptă valorile pentru e, g, z de la timpul următor ca fiind aproximativ egale cu cele de la timpul actual, adică cele inițiale şi se calculează e, g, z la t=Δt. Pentru a determina valorile la timpul 2Δt se consideră ca valori inițiale cele obținute prin extrapolare liniară a valorilor de la $t=t_i$ şi $t=t_i+\Delta t$, adică:

$$\begin{cases} e_{m,n+1} = 2 \cdot e_{m,n} - e_{m,n-1} \\ g_{m,n+1} = 2 \cdot g_{m,n} - g_{m,n-1} \\ z_{m,n+1} = 2 \cdot z_{m,n} - z_{m,n-1} \end{cases} \quad (19)$$

Pentru timpii mai mari de 2Δt, valorile inițiale în procesul iterativ se obțin prin extrapolare parabolică a valorilor de la ultimii trei timpi:

$$\begin{cases} e_{m,n+1} = e_{m,n-2} + 3 \cdot \left(e_{m,n} - e_{m,n-1} \right) \\ g_{m,n+1} = g_{m,n-2} + 3 \cdot \left(g_{m,n} - g_{m,n-1} \right) \\ z_{m,n+1} = z_{m,n-2} + 3 \cdot \left(z_{m,n} - z_{m,n-1} \right) \end{cases} \quad (20)$$

Pentru a uşura efectuarea calculelor se rețin numai valorile ultimelor două etape de calcul. Pentru aceasta se introduc următoarele tablouri:

$$\begin{aligned}
&a(1,i) = e_{i,n-2}\\
&a(2,i) = e_{i,n-1}\\
&b(1,i) = g_{i,n-2}\\
&b(2,i) = g_{i,n-1}\\
&c(1,i) = z_{i,n-2}\\
&c(2,i) = z_{i,n-1}\\
&f(i) = F(e_{m,n}, g_{m,n}, z_{m,n})\\
&w(i) = F(e_{m,n}, g_{m,n}, z_{m,n})
\end{aligned} \tag{21}$$

în care:

i – indicele poziției din grosimea filmului ($i \equiv m$).

Sistemul de ecuații (18) care trebuie rezolvat iterativ este necesar să fie actualizat pentru condițiile inițiale şi la limită. Astfel, pentru $t = t_i$ avem următoarele notații:

$$\begin{aligned}
&n(i) = e_0\\
&v(i) = g_0\\
&x(i) = z_0\\
&f(i) = F_0(e_0, g_0, z_0) = w(i)\\
&a(1,i) = e_0\\
&a(2,i) = e_0\\
&b(1,i) = g_0\\
&b(2,i) = g_0\\
&c(1,i) = z_0\\
&c(2,i) = z_0
\end{aligned} \tag{22}$$

Pentru $t \neq t_i$ notațiile de mai sus devin:

$$\begin{aligned}
&n(i) = e(i)\\
&v(i) = g(i)\\
&x(i) = z(i)\\
&f(i) = F(e(i), g(i), z(i))
\end{aligned} \tag{23}$$

Dat fiind faptul că în procesul de calcul nu se rețin decât valorile a două intervale precedente şi cele rezultate din calcul pentru funcțiile *e, g, z* este necesar numai un indice. Dacă considerăm condițiile la limită (7), se obțin următoarele formule de calcul în procesul iterativ:

Pentru $x=0$ (adică $m=0$ şi deci $i=1$), avem:

$$\begin{cases} r(i) = k_e(k_{me} \cdot a\left(2,i\right) + 2M_e \cdot a(2,i) - \Delta t \cdot w(i)) \\ s(i) = g(i) \\ t(i) = k_z(k_{mz} \cdot c\left(2,i\right) + 2M_z \cdot c(2,i) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot w(i)) \end{cases} \tag{24}$$

Pentru $x<x_0$, adică $i<m+1$:

$$\begin{cases} r(i) = k_e(k_{me} \cdot a\left(2,i\right) + M_e \cdot (a(2,i-1)) + a(2,i+1) - \Delta t \cdot w(i)) \\ s(i) = k_g(k_{mg} \cdot b(2,i) + M_g(b(2,i-1) + b(2,i+1)) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot w(i)) \\ t(i) = k_z(k_{mz} \cdot c\left(2,i\right) + M_z \cdot (c(2,i-1) + (c(2,i+1) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot w(i)) \end{cases} \tag{25}$$

Pentru $x=0$ (adică $i=m+1$):

$$\begin{cases} r(i) = k_e(k_{me} \cdot a\left(2,i\right) + 2M_e \cdot a(2,i-1)) - \Delta t \cdot w(i)) \\ s(i) = k_g(k_{mg} \cdot b(2,i) + 2M_g \cdot b(2,i-1) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot w(i)) \\ t(i) = k_z(k_{mz} \cdot c\left(2,i\right) + 2M_z \cdot c(2,i-1) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot w(i)) \end{cases} \tag{26}$$

În sistemele (24) şi (26) s-a considerat că $a(2,i-1)=a(2,i+1)$ şi la fel pentru b şi c, ceea ce reflectă derivatele spaţiale egale cu zero la interfaţa filmului. Se obţin în final următoarele relaţii pentru calculul iterativ:

$a.\ pentru\ x = 0$

$$\begin{cases} e(i) = r(i) + 2M_e \cdot k_e \cdot n(i) - \Delta t \cdot k_e \cdot f(i) \\ g(i) = s(i) \\ z(i) = t(i) + 2M_z \cdot k_z \cdot x(i) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot k_z \cdot f(i) \end{cases} \tag{27}$$

$b.\ pentru\ x < 0$

$$\begin{cases} e(i) = r(i) + k_e \cdot (M_e(n(i-1) + n(i+1)) - \Delta t \cdot f(i) \\ g(i) = s(i) + k_g \cdot (M_g(v(i-1) + v(i+1)) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot f(i) \\ z(i) = t(i) + k_z \cdot (M_z(x(i-1) + x(i+1)) + \dfrac{\Delta t}{2} \cdot f(i) \end{cases} \tag{28}$$

c. pentru $x < x_0$

$$\begin{cases} e(i) = r(i) + k_e \cdot (2M_e(n(i-1) - \Delta t \cdot f(i) \\ g(i) = s(i) + k_g \cdot (2M_g(v(i-1) + \frac{\Delta t}{2} \cdot f(i) \\ z(i) = t(i) + k_z \cdot (2M_z(x(i-1) + \frac{\Delta t}{2} \cdot f(i) \end{cases} \tag{29}$$

Procesul iterativ se consideră încheiat dacă este îndeplinită condiția (simultan):

$$\begin{aligned} &ere < er \\ &erg < er \\ &erz < er \end{aligned} \tag{30}$$

Astfel, după fiecare iterație se actualizează valorile cu relațiile:

$$\begin{aligned} &ere = e(i) - n(i)\ , \quad 1 \le i \le m+1 \\ &erg = g(i) - v(i), \quad 1 \le i \le m+1 \\ &erz = z(i) - x(i), \quad 1 \le i \le m+1 \end{aligned} \tag{31}$$

De asemenea, la încheierea procesului iterativ se calculează valorile medii pentru grosimea filmului, pentru concentrațiile speciilor *E, G şi Z*, cu ajutorul integralelor:

$$s_e = \frac{\int_0^{x_0} e \cdot dy}{\int_0^{x_0} dy} = \frac{\frac{\Delta x}{2}\left(e(1) + 2e(2) + ... + e(i)\right) + e(i+1))}{x_0}$$
$$= \frac{1}{m} \cdot \left[\frac{e(1)}{2} + e(2) + ...e(i) + \frac{e(i+1)}{2} \right] \tag{32}$$

şl la fel pentru s_g şi s_z, pentru care se vor media valorile *g(i)* şi, respectiv, *z(i)*.

În sfârşit, se poate calcula gradul de policondensare, adică:

$$GP = \frac{1}{1 - x_e} \tag{33}$$

în care: x_e reprezintă conversia speciei E.

Înlocuind valorile de mai sus se obține:

$$GP = \frac{1}{1 - (1 - \frac{s_e}{e_0})} = \frac{e_0}{s_e} \tag{34}$$

Aplicație MathCad