

PERTUBED-CHAIN STATISTICAL ASSOCIATING FLUID THEORY (PC-SAFT) EQUATION OF STATE UNTUK PREDIKSI VAPOR-LIQUID EQUILIBRIA SISTEM SOLVEN + ANTI-SOLVEN CO₂

Puji Arianti, Siti Mahmudah dan Gede Wibawa*

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Kampus ITS Sukolilo Surabaya ,60111 Indonesia
Tel: 031-5946240 Fax: 031-5999282

*Email: gwibawa@chem-eng.its.ac.id (corresponding author)

Abstract

In this work, the reliability of PC-SAFT equation of state developed by Sadowski et al., Ind. Eng. Chem. Res. 40 (2001) 1244 has been evaluated in prediction of vapor-liquid equilibria (VLE) for solvent + anti solvent CO₂ systems. The systems studied were divided into four categories, there were CO₂ + hidrocarbon normal alkane, CO₂ + hidrocarbon cyclic, CO₂ + hidrocarbon aromatic, and CO₂ + hidrocarbon ketone systems. The results show that PC-SAFT equation of state is capable of predicting VLE accurately for all categories of the systems with overall average absolute deviation of 2.4 %. The performance of PC-SAFT was found to be better than Peng-Robinson equation of states. In addition, the VLE behavior of those systems obtained in this work is necessary to be applied for designing and optimizing production of nano and micro particle in supercritical anti-solvent process.

Kata kunci: PC-SAFT; vapor-liquid equilibria; solvent + anti-solvent CO₂; Supercritical Anti Solvent (SAS)

1. Pendahuluan

Produksi partikel nano dan mikro dengan *controlled particle size (PS)* dan *particle size distribution (PSD)* sangat penting untuk beberapa industri, misalnya industri farmasi dan polimer. Karena partikel submicronic (yang mendekati ukuran mikron) sulit diperoleh dengan metode tradisional, metode fluida superkritis dikembangkan dalam usaha memanfaatkan kekuatan difusivitas solven yang tinggi yang merupakan karakteristik fluida pada kondisi operasi tertentu (Wang et al., 2000).

Beberapa metode teknologi fluida superkritis yang telah dikembangkan antara lain *Rapid Expansion of Supercritical Solutions (RESS)*, *Gas anti Solvent (GAS)*, *Supercritical Anti Solvent process (SAS)*, *Solution Enhanced Dispersion by Supercritical Fluids (SEDS)*, dan *Particle from Gas saturated Solutions (PGSS)*. Metode fluida superkritis yang banyak dikembangkan saat ini yaitu berdasarkan proses *Supercritical Anti Solvent (SAS)* yang menggunakan CO₂ superkritis sebagai anti-solven dan telah diaplikasikan pada beberapa komponen misalnya bubuk micron bahan-bahan farmasi, polimer dan biopolimer, superkonduktor dan katalis, zat pewarna dan bahan peledak. Proses *Supercritical Anti Solvent (SAS)* diaplikasikan pada industri farmasi karena mudah dalam pemisahan dan *recovery* solven dan anti-solven sehingga menghasilkan produk dengan kemurnian tinggi. Pada polimer, penggunaan CO₂ superkritis sebagai anti-solven dimaksudkan untuk menurunkan daya larut solven dalam larutan polimer sehingga polimer dapat terkristalkan kembali (Lee et al., 2008). Pada penelitian tersebut dipelajari pengaruh kelakuan fase solven + anti-solven CO₂ pada morfologi pembentukan partikel proses SAS dimana diperoleh bahwa nano-partikel dengan ukuran *uniform* dapat terbentuk pada *supercritical-region* atau pada fase liquid bertekanan yang kaya CO₂. Untuk partikel dengan ukuran mikron dihasilkan pada *superheated vapor-region*, sedangkan agregat dengan kepadatan tinggi dari partikel submikron dihasilkan pada daerah kesetimbangan vapor-liquid. Hasil tersebut sangat jelas menunjukkan bahwa vapor-liquid equilibria solven + anti-solven CO₂ merupakan faktor yang penting dalam mengendalikan pembentukan morfologi partikel dari suatu material yang berpengaruh pada ukuran rata-rata dan distribusi ukuran partikel.

Vapor-liquid equilibria sistem solven + anti-solven CO₂ dapat diperoleh secara eksperimen maupun prediksi. Walaupun data eksperimen untuk sistem solven + anti-solven CO₂ telah tersedia namun model termodinamika yang dapat menghitung secara akurat VLE tersebut sangat diperlukan untuk interpolasi, ekstrapolasi, maupun prediksi. Disamping itu model termodinamika yang handal juga diperlukan dalam aplikasi proses menggunakan software proses simulasi seperti Aspen Tech, Aspen Hysys, Pro II, dan lain-lain. Pendekatan korelasi empiris *single-phase property* dan model koefisien aktivitas atau *cubic equation of state* sering digunakan untuk perhitungan phase equilibria. Namun model ini biasanya akurat pada kondisi dan type sistem terbatas (komponen murni dan beberapa campuran) serta tidak meliputi semua range temperature dan tekanan.

Sampai tahun 1979, aplikasi *equation of state* hanya terbatas untuk sistem non-polar atau sedikit polar karena *quadratic mixing rules* empiris yang digunakan dalam perhitungan. Huron dan Vidal (1979) memperluas range aplikasi untuk sistem polar dengan memperkenalkan g^E -*mixing rules*. Pada pendekatannya, parameter biner g^E -model termasuk parameter biner empiris k_{ij} diaplikasikan untuk menghitung koefisien fugasitas yang dibutuhkan. Untuk mendapatkan prediktif group kontribusi, *equation of state* PSRK prediktif g^E -model, termasuk korelasi g^E -model Wilson, NRTL atau UNIQUAC digunakan oleh Holderbaum dan Gmehling untuk memprediksi g^E -value yang dibutuhkan. Dengan group kontribusi PSRK *equation of state*, range aplikasi UNIFAC diperluas untuk kondisi superkritis. Meskipun hasilnya memuaskan, PSRK memiliki kekurangan yaitu Soave-Redlich-Kwong *equation of state* yang digunakan pada PSRK menunjukkan hasil yang kurang akurat untuk prediksi densitas liquid komponen murni maupun campuran (Gmehling, 2003).

EoS semiempiris yang dikembangkan pada akhir tahun 80'an, misalnya *Statistical Associating Fluid Theory (SAFT) equation of state* yang dikembangkan oleh Chapman et al. (1990) di Cornell University dan Exxon Research yang berdasarkan pada TPT Wertheim (Wertheim, 1984a, 1984b dan 1986), dimana parameter SAFT untuk range fluida yang cukup luas yaitu komponen organik (parafin, hidrokarbon aromatik, alkohol, ketone, dan lain-lain), light gas, air, fluida polar, elektrolit, copolimer dan polimer, dapat menunjukkan hubungan akurat dari fase keseimbangan multikomponen pada tekanan rendah dan tinggi (Huang dan Radosz, 1990). Dari SAFT *equation of state*, berdasarkan *perturbation* orde pertama hukum termodinamika Wertheim yang mengaplikasikan teori *perturbation* dengan data simulasi rantai *square-well* menghasilkan *Perturbed Chain Statistical Associating Fluid Theory (PC-SAFT) Equation of State* yang dikembangkan oleh Gross dan Sadowski (2001). PC-SAFT yang telah dikembangkan ini digunakan pada model asimetris dan sistem non-ideal, dimana sejauh ini hasilnya dapat diterima. PC-SAFT telah diaplikasikan pada liquid-liquid equilibria campuran polimer pada tekanan tinggi dan campuran polimer dengan berbagai macam solven hidrokarbon, dimana telah menunjukkan performance yang lebih baik dibandingkan *original* SAFT. Juga telah diaplikasikan pada campuran asosiasi alkohol dalam hidrokarbon rantai pendek, dimana kedua vapor-liquid dan liquid-liquid equilibrium telah dideskripsikan secara simultan dengan single binary interaction parameter.

Penggunaan model yang tepat dan akurat untuk prediksi properti termodinamika dan phase equilibria solven + anti solven CO₂ sangat dibutuhkan, sehingga tujuan penelitian ini adalah untuk mengevaluasi kemampuan model PC-SAFT *equation of state* dalam memprediksi vapor-liquid equilibria sistem solven + anti-solven CO₂ serta mengetahui kelakuan fase sistem tersebut yang dapat digunakan dalam proses Supercritical Anti Solvent (SAS).

2. Metode

Penelitian ini dibagi menjadi 3 tahapan yaitu menyusun database parameter komponen murni sistem biner solven + anti-solven CO₂, melakukan perhitungan data VLE dengan model PC-SAFT EoS, serta melakukan evaluasi kelakuan fase sistem tersebut. Prosedur perhitungan dari penyusunan data parameter komponen murni (yaitu jumlah segmen tiap rantai m , temperature-independent diameter segment σ , dan parameter energi segmen ϵ/k) sistem biner solven + anti-solven CO₂. Kemudian berdasarkan data yang diperoleh dibuat suatu program perhitungan PC-SAFT EoS dengan menggunakan software Fortran dan melakukan validasi program tersebut. Setelah program perhitungan yang dibuat valid kemudian menghitung VLE sistem solven + anti-solven CO₂ dengan pemodelan PC-SAFT serta membandingkan akurasi model dengan data eksperimen. Dan yang terakhir adalah melakukan evaluasi kelakuan fase sistem tersebut. Sistem yang diteliti dibagi menjadi 4 bagian yaitu campuran CO₂ dengan solven hidrokarbon normal alkana, hidrokarbon siklis, aromatis dan ketone seperti ditunjukkan pada Tabel 1.

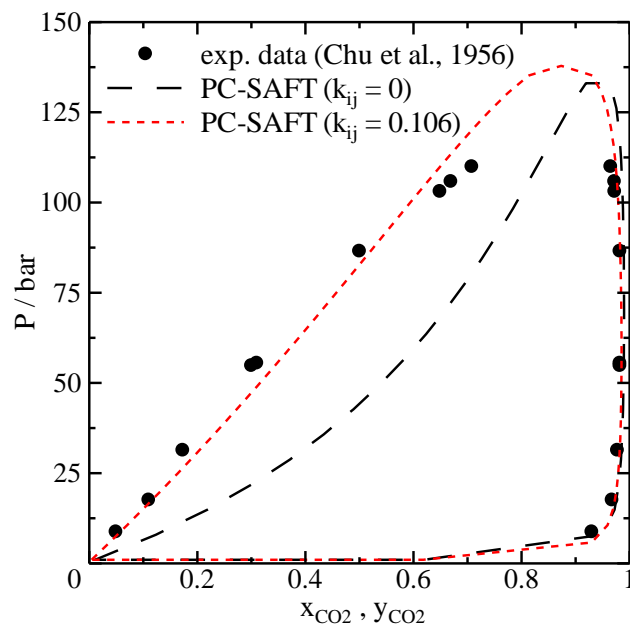
3. Hasil dan Pembahasan

Penelitian ini difokuskan pada aplikasi model PC-SAFT untuk sistem non ideal solven + anti-solven CO₂. Perbandingan VLE hasil pemodelan PC-SAFT dengan data eksperimen yang diambil dari database yang dikompilasi oleh Chu et al. (1956) dinyatakan dalam persen *Average Absolute Deviation (AAD)*. Pada suhu konstan hasil perhitungan VLE model PC-SAFT dibandingkan dengan data eksperimen CO₂-solven ditunjukkan Gambar 1 dan 2 masing-masing untuk sistem isothermal dan isobaris.

Untuk semua sistem pada suhu konstan $k_{ij} = 0$ nilai AAD (%) sebesar 24.6 % dan untuk k_{ij} yang difitting dari data eksperimen nilai AAD (%) sebesar 3.2 %. Sedangkan pada tekanan konstan untuk semua sistem dengan $k_{ij} = 0$ nilai AAD (%) sebesar 3.5 % dan untuk k_{ij} yang difitting dari data eksperimen nilai AAD (%) sebesar 0.8 %. Namun karena hal tersebut menghasilkan AAD (%) yang besar, sehingga perlu dilakukan fitting k_{ij} yang sesuai untuk masing-masing sistem. Suatu sistem dengan CO₂ selalu membutuhkan tambahan parameter interaksi biner k_{ij} dalam *mixing rule*-nya karena CO₂ memiliki *quadrupole moment* yang menunjukkan *dispersive attraction* serta merupakan fluida yang berasosiasi sehingga memiliki interaksi antar molekul yang kuat (Gross dan Sadowski, 2001).

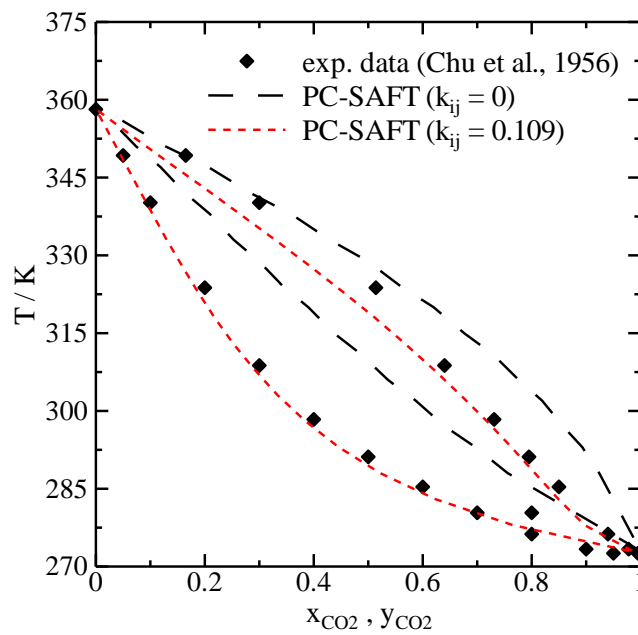
Tabel 1 Pengelompokan sistem solven + anti-solven CO₂

Sitem	Solven
CO ₂ - <i>n</i> -Alkana	Propane Butane
CO ₂ -Siklis	Cyclohexane Methylcyclopentane Methylcyclohexane Ethylcyclopentane Ethylcyclohexane
CO ₂ -Aromatis	Benzene Toluene Ethylbenzene m-xylene o-xylene p-xylene
CO ₂ -Ketone	Acetone Methyl ethyl ketone Diisopropyl ketone Diethyl ketone



Gambar 1 Perbandingan VLE Diagram sistem CO₂ -Toluene pada suhu 352.15 K antara PC-SAFT dengan data eksperimen

Hasil perhitungan model PC-SAFT juga dibandingkan dengan persamaan keadaan Peng-Robinson yang dihitung oleh Gross dan Sadowski (2001) seperti ditunjukkan Tabel 3. Dari tersebut ditunjukkan bahwa overall AAD untuk semua sistem dengan perhitungan Peng-Robinson sebesar 7.4 % sedangkan overall AAD dengan perhitungan PC-SAFT sebesar 2.4 %. Sehingga model PC-SAFT yang dievaluasi pada penelitian ini menunjukkan akurasi yang lebih baik daripada Peng-Robinson untuk prediksi vapor-liquid equilibria sistem solven + anti-solven CO₂.



Gambar 2 Perbandingan VLE Diagram sistem $\text{CO}_2 - n\text{-Propane}$ pada tekanan 34.3971 bar antara PC-SAFT dengan data eksperimen

Tabel 2 Hasil Perhitungan AAD (%) untuk sistim isobaris

Sistem	P / bar	k_{ij}	AAD (%)
$\text{CO}_2 - n\text{-Propane}$	34.3971	0	2.7
		0.109	0.5
	41.3298	0	2.6
		0.109	0.6
	48.2626	0	3.1
		0.109	0.7
55.062	0	2.8	
	0.109	0.7	
$\text{CO}_2 - n\text{-Butane}$	41.3298	0	3.9
		0.120	0.8
	55.062	0	4.2
		0.120	0.9
	68.9275	0	4.9
0.120		1.1	

Tabel 3 Hasil Perhitungan AAD (%) untuk sistim isothermal

Sistem	T / K	k_{ij}	AAD (%)
CO ₂ - <i>n</i> -Propane	310.95	0	29.1
		0.109	3.7
	327.55	0	24.1
		0.109	3.6
CO ₂ - <i>n</i> -Butane	310.95	0	18.7
		0.109	3.7
	344.25	0	25.2
		0.120	2.5
CO ₂ - Toluene	344.25	0	22.6
		0.120	2.2
	377.59	0	14.1
CO ₂ - Toluene	352.15	0	38.5
		0.106	3.5

Tabel 4 Perbandingan AAD (%) PC-SAFT dan Peng-Robinson

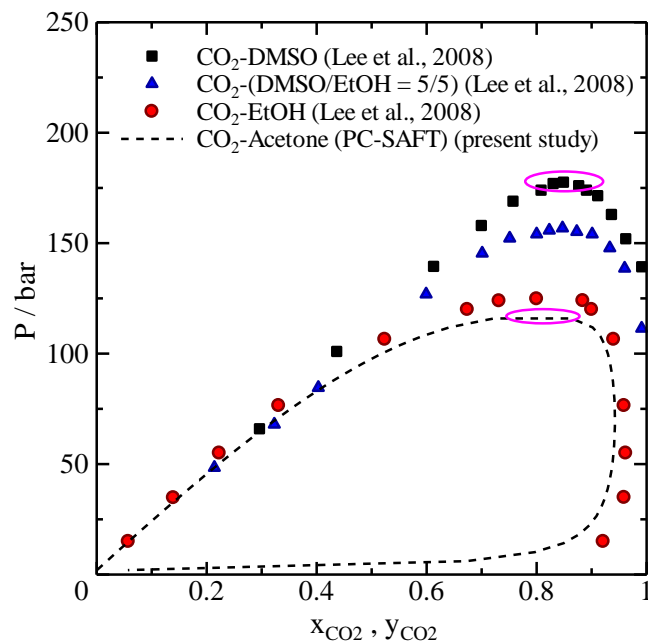
Sistem	PC-SAFT (<i>present study</i>)		Peng-Robinson (diteliti oleh Gross and Sadowski, 2001)	
	k_{ij}	AAD (%)	k_{ij}	AAD (%)
CO ₂ - <i>n</i> -Propane	0.109	1.9	0.128	3.9
CO ₂ - <i>n</i> -Butane	0.120	1.8	0.124	8.5
CO ₂ - Toluene	0.106	3.5	0.107	9.9
Rata-rata		2.4		7.4

Model PC-SAFT dapat diaplikasikan pada sistem solven + anti-solven CO₂ untuk proses *Supercritical Anti Solvent* (SAS), yaitu untuk prediksi VLE serta mengetahui kelakuan fase sistem pada suhu maupun tekanan tertentu. Kelakuan fase dan vapor-liquid equilibria solven + anti-solven CO₂ merupakan faktor yang penting dalam pembentukan morfologi partikel suatu material, dimana akan berpengaruh pada ukuran rata-rata dan distribusi ukuran partikel. Dari VLE diagram sistem solven + anti-solven CO₂ dapat dijelaskan bahwa nano-partikel dengan ukuran *uniform* dapat terbentuk pada *supercritical-region* atau pada fase liquid bertekanan yang kaya CO₂. Untuk partikel dengan ukuran mikron dihasilkan pada *superheated vapor-region*, sedangkan agregat dengan kepadatan tinggi dari partikel submikron dihasilkan pada daerah kesetimbangan vapor-liquid (Lee et al., 2008). Sehingga model PC-SAFT dapat memprediksi kondisi operasi produksi partikel nano dan mikro, serta *boundary* fase sistem solven + anti-solven CO₂ dapat mengontrol ukuran rata-rata dan distribusi ukuran partikel.

Aplikasi lain model PC-SAFT pada proses SAS yaitu untuk prediksi penentuan solven yang akan digunakan yang dapat menghasilkan titik kritis yang lebih rendah dan range kondisi operasi SAS yang luas, seperti ditunjukkan Gambar 3. Gambar tersebut menunjukkan sistem CO₂-DMSO pada suhu 348.15 K memiliki titik kritis pada tekanan kritis 177.6 bar, setelah ditambahkan ethanol (DMSO/EtOH = 5/5) maka tekanan kritis sistem tersebut menjadi lebih rendah yaitu 156.8 bar, namun tetap berada di atas tekanan kritis sistem CO₂-ethanol yang berada pada tekanan 124.8 bar.

3. Kesimpulan

Dari hasil penelitian aplikasi model PC-SAFT EoS untuk prediksi vapor-liquid equilibria sistem CO₂ dengan solven hidrokarbon normal alkana, hidrokarbon siklis, aromatis dan ketone menunjukkan bahwa model ini akurat dengan akurasi overall nilai AAD (%) untuk $k_{ij} = 0$ sebesar 14.0 % dan untuk k_{ij} yang difitting dari data eksperimen sebesar 2.4 %. Dibandingkan dengan Peng-Robinson untuk prediksi vapor-liquid equilibria sistem solven + anti-solven CO₂, model PC-SAFT yang dievaluasi pada penelitian ini menunjukkan akurasi yang lebih baik. Hasil perhitungan yang diperoleh dapat digunakan sebagai acuan dalam pemetaan kondisi operasi proses SAS.



Gambar 4 VLE Diagram sistem CO₂-DMSO-EtOH dan CO₂-Acetone pada suhu 348.15 K

Daftar Pustaka

- Champman, W. G.; Gubbins, K. E.; Jackson, G.; Radosz, M. New Reference Equation of State for Associating Liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1709.
- Chu, J. C.; Wong, S. L.; Levy, S. L.; and Paul, R., Vapor-liquid Equilibrium Data, Publisher, Inc. J. W. Edwards, Ann Arbor, Michigan. 130 (1956) 143.
- Dixon, D. J.; Johnston, K. P. Polymeric Materials Formed by Precipitation with a Compressed Fluid Antisolvent. *AIChE Journal.* 39 (1993) 127-140.
- Gmehling, J. Potential of Thermodynamic Tools (group contribution methods, factual data banks) for the Development of Chemical Processes. *Fluid Phase Equilibria.* 210 (2003) 161-173.
- Gross, J.; Sadowski, G. Perturbed-Chain SAFT: An Equation of State Based on a Perturbation Theory for Chain Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1244.
- Huang, S. H.; Radosz, M. Equation of State for Small, Large, Polydisperse and Associating Molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 2284.
- Huron, M. J.; Vidal, J., New mixing rules in simple equation of state for representing vapour-liquid equilibria of strongly nonideal mixtures, *Fluid Phase Equilib.* 3 (1979) 255-271.
- Lee, M. J.; Lin, H. M.; Chang, S. C. The influence of phase behavior on the morphology of protein α -chymotrypsin prepared via a supercritical anti-solvent process *J. of Supercritical Fluids* 44 (2008) 219-229.
- Wang, W. Lyophilization and development of solid protein pharmaceuticals, *Int. J. Pharm.* 203 (2000) 1-60.
- Wertheim, M. S. Fluids With Highly Directional Attractive Forces. I. Statistical Thermodynamics. *J. Sats. Phys.* 35 (1984a) 19.
- Wertheim, M. S. Fluids With Highly Directional Attractive Forces. II. Thermodynamics Perturbation Theory and Integral Equations. *J. Sats. Phys.* 35 (1984b) 35.
- Wertheim, M. S. Fluids With Highly Directional Attractive Forces. III. Multiple Attractions Sites. *J. Sats. Phys.* 42 (1986) 459.