

Mixing Rule of Sanches-Lacombe Equation of State for Prediction of Solvent Solubility in Polymer Solution

Gede Wibawa¹

Abstract—In this work, mixing rule of Sanches-Lacombe equation of state (SL-EoS) was developed for estimating vapor-liquid equilibria of solvent-polymer systems or solubility of solvent in polymer solutions. The model was derived by matching excess Gibbs energy of Sanches-Lacombe equation of state and that of group contribution model at zero pressure. Present model can be applied to wide range of pressure. In addition, this model covers systems with various molecular interactions, since functional group interaction parameters of UNIFAC-FV and UNIFAC-ZM models have been available for various groups.

Keywords— Equation of state, Mixing rule, Solubility, Polymer and solvent

I. PENDAHULUAN

Proses polimerisasi selalu melibatkan solven dimana sisa solven maupun monomer yang tidak terpolimerisasi perlu dipisahkan dari produk akhir agar produk tersebut memenuhi standard kesehatan, keamanan dan lingkungan. Untuk dapat melakukan desain maupun mengoperasikan sistim pemisah tersebut secara rasional dibutuhkan deskripsi kesetimbangan uap-cair (VLE) sistim solven-polimer atau solubilitas solven dalam polimer. Karena eksperimen untuk mendapatkan data solubilitas atau VLE yang akurat membutuhkan waktu dan biaya, model yang dapat memprediksi solubilitas sistim solven-polimer secara akurat sangat dibutuhkan.

Secara umum prediksi solubilitas dapat dilakukan dengan dua metode yaitu berdasarkan model koefisien aktifitas dan model persamaan keadaan. Untuk sistim dengan tekanan rendah sampai moderat, model-model termodinamika yang berdasarkan koefisien aktifitas telah banyak dikembangkan seperti UNIFAC-FV sebagaimana diterangkan pada referensi [1] dan [2], Entropic-FV pada referensi [3] dan UNIFAC-ZM pada referensi [4]. Model-model tersebut telah terbukti cukup akurat untuk memprediksi aktifitas solven pada tekanan rendah. Tetapi untuk tekanan kesetimbangan diatas tinggi model-model tersebut tidak memadai, karena ketergantungan terhadap tekanan tidak bisa direpresentasikan. Untuk tekanan rendah dan tinggi, VLE pada umumnya dihitung/diperkirakan menggunakan metode yang berdasarkan persamaan keadaan seperti ditunjukkan oleh referensi [5], [6]. Dimana metode dengan menggunakan persamaan keadaan mempunyai kelemahan yaitu tidak akurat dalam memperkirakan kesetimbangan dari sistim yang

non-ideal atau sistim dengan interaksi antar molekul kuat.

Berdasarkan kelebihan dari masing-masing metode tersebut, kombinasi persamaan keadaan atau equation of state (EoS) dengan model koefisien aktifitas atau model excess Gibbs energy (G^E) dalam telah banyak diusulkan untuk aplikasi pada tekanan tinggi dan sistim yang non-ideal. Dimana ketidak idealan dari campuran diperkirakan berdasarkan data VLE pada tekanan rendah [7], [8]. Khusus untuk aplikasi sistim solven-polimer, referensi [6] dan [9] mengkombinasikan persamaan Peng-Robinson EoS dengan G^E model. Karena data kritis untuk polimer tidak tersedia, maka parameter-parameter energi dan co-volume untuk masing-masing polimer di fitting dari data volumetrik dari polimer tersebut. Untuk aplikasi pada polymer solution, EoS yang dikembangkan dari lattice fluid model seperti Sanches-Lacombe equation of state (SL-EoS) yang diusulkan oleh Sanches dan Lacombe [5] mempunyai kelebihan karena bisa digunakan untuk mempresentasikan kelarutan polimer dalam senyawa hydrocarbon. Namun demikian penerapan model ini untuk campuran membutuhkan parameter campuran yang di fitting dari data eksperimen untuk campuran. Sehingga upaya penggabungan dari SL-EoS dengan model-model aktifitas koefisien seperti UNIFAC-FV dan UNIFAC-ZM dapat menggabungkan kelebihan-kelebihan dari metode tersebut sekaligus mengeliminasi kekurangannya.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengembangkan mixing rule dari SL-EoS berdasarkan G^E model. Dengan memanfaatkan ketersediaan parameter interaksi dari G^E model, kita bisa prediksi VLE pada tekanan tinggi.

II. METODE PENGEMBANGAN HUKUM CAMPURAN

Berdasarkan lattice fluid theory, Sanches dan Lacombe (1978) mengembangkan persamaan keadaan yang dikenal dengan SL-EoS:

$$\frac{\tilde{P}}{\tilde{T}} = -\ln(1 - \tilde{\rho}) - \left(1 - \frac{1}{r}\right)\tilde{\rho} - \frac{\tilde{\rho}^2}{\tilde{T}} \quad (1)$$

variable-variabel reduce didefinisikan dalam term parameter karakteristik seperti berikut:

$$\tilde{T} = \frac{T}{T^*}; \quad \tilde{P} = \frac{P}{P^*}; \quad \tilde{\rho} = \frac{\rho}{\rho^*} \quad (2)$$

$$T^* = \frac{\varepsilon^*}{k}; \quad P^* = \frac{\varepsilon^*}{v^*} \quad (3)$$

T^* , P^* dan ρ^* adalah karakteristik temperature, tekanan dan densitas. ε^* adalah energi interaksi, dan v^* adalah karakteristik volume dari lattice site. Untuk

Naskah diterima 7 Maret 2007, selesai revisi pada Mei 2007

¹ G. Wibawa adalah dosen jurusan Teknik Kimia, FTI, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, INDONESIA

campuran, parameter-parameter karakteristiknya dievaluasi berdasarkan hukum pencampuran berikut:

$$P^* = \sum_i \sum_j \phi_i \phi_j P_{ij}^* \quad (4)$$

$$P_{ij}^* = (1 - k_{ij}) (P_i P_j)^{0.5} \quad (5)$$

$$T^* = P^* \sum_i \phi_i^0 T_i^* / P_i^* \quad (6)$$

$$v^* = \sum_i \phi_i^0 v_i^* \quad (7)$$

$$1/\rho^* = \sum (\omega_i / \rho_i^*) \quad (8)$$

$$1/r = \sum (\phi_i^0 / r_i^0) \quad (9)$$

$$\phi_i^0 = (\phi_i P_i^* / T_i^*) / \sum_j (\phi_j P_j^* / T_j^*) \quad (10)$$

$$\phi_i = (\omega_i / \rho_i^*) / \sum_j (\omega_j / \rho_j^*) \quad (11)$$

Persamaan (4)–(9) adalah mixing rule konvensional dari SL-EoS, dimana terlihat bahwa dibutuhkan parameter interaksi k_{ij} yang harus difitting dari data eksperimen. Dalam beberapa kasus diasumsikan tidak ada interaksi antara solven dan polimer ($k_{ij}=0$) namun asumsi ini akan memberikan deviasi yang cukup signifikan terutama untuk sistim yang merupakan campuran non-ideal atau dengan polaritas tinggi.

Berikut adalah penurunan hukum pencampuran dengan menggabungkan SL-EoS dengan excess energi Gibbs pada tekanan nol sesuai dengan prosedur yang dikembangkan oleh referensi [5]. Dari persamaan SL-EoS, energi Gibbs untuk komponen murni diperoleh:

$$G_i = r_i N_i kT \left\{ -\frac{\tilde{p}_i}{\tilde{T}_i} + \frac{\tilde{P}_i}{\tilde{p}_i \tilde{T}_i} + \frac{(1-\tilde{p}_i)}{\tilde{p}_i} \ln(1-\tilde{p}_i) + \frac{1}{r_i} \ln \tilde{p}_i \right\} \quad (12)$$

Energi Gibbs untuk campuran adalah:

$$G = rNkT \left\{ -\frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} + \frac{\tilde{P}}{\tilde{p}\tilde{T}} + \frac{(1-\tilde{p})}{\tilde{p}} \ln(1-\tilde{p}) + \frac{1}{r} \ln \tilde{p} + \sum_i \frac{\phi_i}{r_i} \ln \frac{\phi_i}{\omega_i} \right\} \quad (13)$$

Sehingga, excess energi Gibbs bisa diperoleh:

$$G^E = G - \sum G_i - NkTx_i \ln x_i$$

$$G^E = rNkTQ - \sum_i r_i N_i kTQ_i + NkT \left\{ r \sum_i \frac{\phi_i}{r_i} \ln \frac{\phi_i}{\omega_i} - \sum_i x_i \ln x_i \right\} \quad (14)$$

Pada $\tilde{P} = 0$

$$G^E = G_0^E \quad (15)$$

$$\tilde{T} = \frac{Tk}{\varepsilon^*} = \frac{1}{2.4524} \left\{ \frac{G_0^E}{rNkT} + \frac{1}{rN} \sum_j r_j N_j Q_j - \sum_j \frac{\phi_j}{r_j} \ln \frac{\phi_j}{\omega_j} - \frac{1}{r} \sum_j x_j \ln x_j + 0.0049 \ln r + 3.2507 \right\} \quad (21)$$

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Dengan hukum pencampuran yang diperoleh dari matching persamaan SL-EoS dengan model excess energi Gibbs dengan hasil seperti ditunjukkan dengan pers. (21) kemudian digunakan untuk memprediksi VLE sistim butane-polystyrene (PS) dan isobutane-PS dimana hasil prediksi dibandingkan dengan data eksperimen referensi [7] seperti ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3. Hasil tersebut juga dibandingkan dengan hasil prediksi menggunakan hukum pencampuran konvensional pers. (4)–(11) dengan menetapkan interaksinya k_{ij} sama dengan nol hasil ditunjukkan pada Gambar 2 untuk solubilitas butane dalam poly-

$$Q = -\frac{\tilde{p}}{\tilde{T}} + \frac{(1-\tilde{p})}{\tilde{p}} \ln(1-\tilde{p}) + \frac{1}{r} \ln \tilde{p} \quad (16)$$

$$Q_i = -\frac{\tilde{p}_i}{\tilde{T}_i} + \frac{(1-\tilde{p}_i)}{\tilde{p}_i} \ln(1-\tilde{p}_i) + \frac{1}{r_i} \ln \tilde{p}_i \quad (17)$$

Karena $\tilde{p} = f(\tilde{T}, r)$, $Q = f(\tilde{T}, r)$, sehingga pers. (16) dan (17) bisa disederhanakan dengan pendekatan berikut:

$$Q = -0.0049 \ln r - 3.2507 + 2.4524\tilde{T} \quad (18)$$

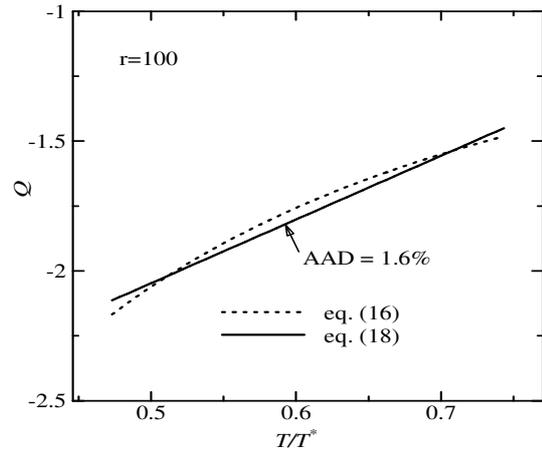
$$Q_i = -0.0049 \ln r_i - 3.2507 + 2.4524\tilde{T}_i \quad (19)$$

Ilustrasi plot dari pendekatan pers (16) dan (17) menjadi persamaan (18) dan (19) ditampilkan pada Gambar 1, bentuk linear dipilih agar persamaannya menjadi lebih sederhana. Akurasi dari pendekatan persamaan tersebut kurang dari 3 %. Untuk tekanan nol, excess energi Gibbs bisa diperoleh dari koefisien aktifitas dengan persamaan berikut:

$$G_0^E = NkT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (20)$$

γ_i dapat diperkirakan dengan model-model aktifitas koefisien seperti UNIFAC-FV, Entropic-FV, UNIFAC-ZM.

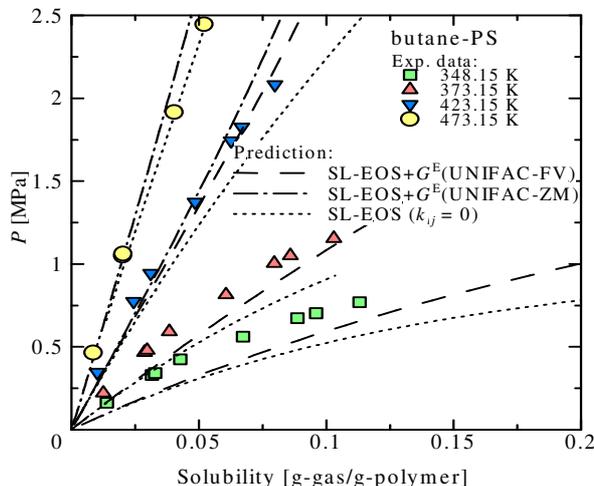
Selanjutnya, karakteristik energi interaksi campuran, ε^* bisa diperoleh dari penurunan persamaan (14) sampai dengan (20) sehingga diperoleh persamaan (21). Dengan r dan v^* dihitung menggunakan hukum pencampuran konvensional.



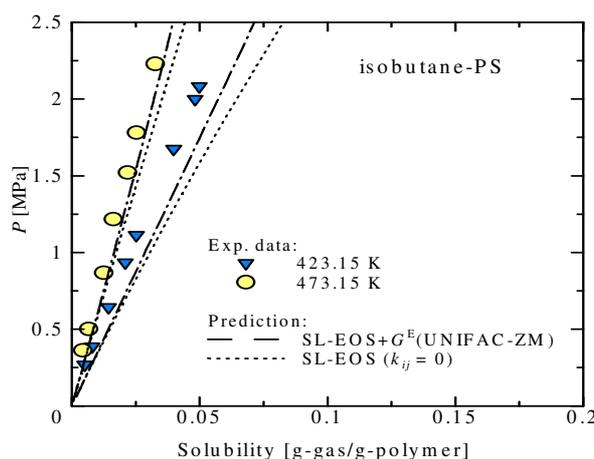
Gambar 1. Illustration plot of approximation of eq. (16)

styrene dan Gambar 3 untuk solubilitas isobutane dalam polysterene. Dari gambar tersebut yang ditampilkan terlihat bahwa peningkatan akurasi dari hukum pencampuran ini cukup signifikan. Dalam menghitung excess energi Gibbs menggunakan persamaan UNIFAC-FV, perhitungan free-volumnya membutuhkan input molar volume solven dan polimer ini yang membuat penggunaan persamaan menyulitkan terutama untuk molar volume solven diatas suhu kritisnya. Disamping itu, metode prediksi volume molar solven yang sederhana diatas suhu kritisnya tidak tersedia atau tidak akurat. Untuk itu penggunaan model UNIFAC-ZM lebih mudah karena model tersebut tidak mem-

butuhkan input molar volume baik solven maupun polimer. Dengan alasan tersebut diatas maka pada suhu 423.15 K keatas, excess energi Gibbs dihitung dengan model UNIFAC-ZM. Karena terbatasnya data eksperimen yang tersedia model ini baru bisa diuji untuk 2 sistem. Untuk lebih lanjut, lebih banyak sistim dengan range lebih luas perlu digunakan untuk menguji validitas dari model pencampuran yang diusulkan.



Gambar 2. Solubilitas butane dalam polysterene



Gambar 3. Solubilitas isobutane dalam polysterene

IV. KESIMPULAN

Hukum pencampuran baru yang diperoleh dari matching SL-EoS dengan excess energi Gibbs pada tekanan sama dengan nol telah diperoleh pada penelitian ini. Model pencampuran ini dimaksudkan untuk aplikasi VLE sistim solven-polimer pada tekanan tinggi dengan memanfaatkan parameter-parameter grup dari model kontribusi grup yang tersedia untuk tekanan rendah. Karena tersedianya data eksperimen yang masih terbatas, validasi dari model ini hanya diuji untuk sistin butane-PS dan isobutane-PS. Namun demikian hasil yang ditunjukkan cukup prospektif untuk menjadi model prediksi yang harus dipertimbangkan dikemudian hari karena kesederhanaannya.

V. UCAPAN TERIMA KASIH

Ucapan terimakasih disampaikan kepada Prof. Shigeki Takishima Graduate School of Engineering Hiroshima

University Japan atas saran dan diskusi yang konstruktif dalam penyempurnaan artikel ini.

VI. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Oishi, T. and J. M. Prausnitz, "Estimation of solvent activities in polymer solutions using a group contribution method", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, Vol.17, pp. 333-339. 1978.
- [2] Wibawa, G., S. Takishima, Y. Sato, H. Masuoka, "Revision of UNIFAC group interaction parameters of group contribution models to improve prediction results of vapor-liquid equilibria for solvent-polymer systems", *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 202, pp. 367-383. 2002.
- [3] Elbro, H. S., Aa. Fredenslund and P. Rasmussen, "A new simple equation for the prediction of solvent activities in polymer solutions", *Macromolecules*, Vol. 23, pp. 4707-4714. 1990.
- [4] Zhong, C., Y. Sato, H. Masuoka and X. Chen, "Improvement of predictive accuracy of the UNIFAC model for vapor-liquid equilibria of polymer solutions", *Fluid Phase Equilib.*, Vol. 123, pp. 97-106. 1996.
- [5] Sanches, I. C. and R. H. Lacombe, "Statistical thermodynamics of polymer solutions", *Macromolecules*, Vol. 11, pp.1145-1156. 1978.
- [6] Louli, V. and D. Tassios, "Vapor-liquid equilibrium in polymer-solven systems with a cubic equation of state", *Fluid Phase Equilib.*, Vol.168, pp.165-182. 2000.
- [7] Wong, D. S. H., H. Orbey and S. I. Sandler, "Equation of state mixing rule for nonideal mixture using available activity coefficient model that allows extrapolation over large range of temperature and pressure", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol.31, pp. 2033-2039. 1992.
- [8] Michelsen, M. L., "Matching equation of state mixing rules to activity coefficient model expressions", *Fluid Phase Equilib.*, Vol.121, pp. 15-26. 1996.
- [9] Tochigi, K., "Prediction of vapor-liquid equilibria in nonpolymer and polymer solutions using an ASOG-based equation of state (PRASOG)", *Fluid Phase Equilib.*, Vol.144, pp. 59-68. 1998

VII. NOTASI

G	Gibbs energy [J]
k	Gas constant
k_{ij}	Interaction parameter
N	Number of moles
P	Pressure [Mpa]
r	Number of site occupied by molecules
T	Temperature [K]
v	Specific volume [m ³ /kg]
w	Mass fraction
x	Mole fraction
ϕ	Segment fraction
ρ	Density [kg/m ³]
\mathcal{E}	Energy parameter
Superscripts	
E	Excess
*	Characteristic parameter
Subscripts	
i, j	Component
1,2	Solvent, polymer
0	Property at zero pressure