

Jurnal Kimia dan Kemasan, 40(1), 57-62, 2018

©Author(s); <http://dx.doi.org/10.24817/jkk.v40i1.3769>

AMINASI HYPERBRANCHED POLYGLYCEROL (HPG) DENGAN GAS AMONIA

Dwinna Rahmi

Balai Besar Kimia dan Kemasan,
Jl. Balai Kimia No. 1 Pekayon Pasar Rebo, Jakarta 13069. Indonesia

E-mail: dwinna2002@yahoo.com

Received : 21 Maret 2018; revised : 11 April 2018; accepted : 12 April 2018

ABSTRAK

AMINASI HYPERBRANCHED POLYGLYCEROL (HPG) DENGAN GAS AMONIA. *Hyperbranched polyglycerol amine (HPG-amina) adalah salah satu senyawa amin yang berpotensi diterapkan pada berbagai industri. Saat ini HPG-amina disintesis dari proses aminasi HPG dengan diethylamine melalui reaksi tosilasi. Metoda ini sulit bila ditingkatkan menjadi skala industri dan juga kurang ramah lingkungan. Penelitian ini bertujuan melakukan proses aminasi dengan menggunakan gas amonia dalam reaktor tertutup. Penambahan katalis logam Fe dan Ni, suhu reaksi dan waktu proses berpengaruh signifikan terhadap produk yang dihasilkan. Dari hasil uji gugus fungsi HPG-amina yang diproses dengan penambahan katalis Ni pada suhu 100 °C selama 8 jam menunjukkan adanya kandungan amina primer –CONH₂ dan amina sekunder R-NH dengan kandungan N total sebesar 6,7 ppm dan amonia bebas sebesar 3,4 ppm. Aminasi yang dilakukan tanpa penambahan katalis dan penambahan katalis Fe menghasilkan HPG-amina dengan sedikit gugus R-NH dan C=O yang belum bereaksi dengan amonia. Suhu proses di atas 100 °C menjadikan HPG-amina berwarna lebih gelap dan bahkan terlihat keruh. Proses yang dilakukan lebih dari 8 jam menurunkan kandungan N total menjadi 5,8 ppm.*

Kata Kunci : Amina, HPG-amina, Gas amonia

ABSTRACT

AMINATION OF HYPERBRANCHED POLYGLYCEROL USING AMMONIA GAS. *Hyperbranched polyglycerol amine (HPG-amine) is one of the potential amine compounds for application in various industries. Recently, the reaction of HPG-amine by using diethylamine through tosylation has been synthesized. However, this method is difficult to be upgraded to industrial scale and also less environmentally friendly. The purpose of this research is to apply amination process by using ammonia gas in the closed reactor. The addition of catalysts such as Fe and Ni, reaction temperature and time of the process have a significant effect on the product. The analysis of HPG-amine functional group processed by addition of Ni catalyst at temperature 100 °C for 8 hours showed the presence of primary amine –CONH₂ and secondary amine R-NH with N content of 6.7 ppm and 3.4 ppm of free ammonia. On the contrary, the amination process without the addition of catalyst and with the addition of Fe catalyst showed small peaks of R-NH and C=O, which was not reacted with the ammonia. The temperature at 160 °C - 290 °C produced darker and cloudy HPG-amine. The process performed over 8 hours reduced the total N content to 5.8 ppm.*

Keywords: Amine, HPG-amine, Ammonia gas

PENDAHULUAN

Produk amina merupakan bahan yang penting untuk industri kimia maupun proses biologi. Diantara produk amina yang sudah diproduksi di industri, alkohol amina merupakan produk yang paling banyak diproduksi saat ini (Bähn *et al.* 2011).

Hyperbranched polyglycerol (HPG) merupakan alkohol dengan rantai panjang dan bercabang. HPG adalah salah satu jenis *Hyperbranched Polymer (HP)* dengan struktur perpanjangan rantai dari gliserol. HP dikenal juga dengan polimer banyak cabang yang

termasuk makromolekul di mana berpotensi diaplikasikan pada berbagai bidang. HP yang kaya akan gugus fungsi dipakai sebagai bahan tambahan (aditif), pelapis (*coating*), nanoreaktor, *drug delivery*, katalis, sensor dan sebagainya (Gao dan Yan 2004). Industri yang sudah menggunakan HP di antaranya industri tekstil, plastik, membran, pelumas, *personal care* dan sebagainya (Seiler 2006). Dalam penggunaannya gugus fungsi pada HP dapat dimodifikasi untuk menyesuaikan dengan kebutuhan industri (Hajji dan Haag 2006), salah

satunya dengan amina. Beberapa *HPG* yang dimodifikasi dengan amina sudah tersedia secara komersial seperti *polysulfoneamine (HPSA)*, *polyesteramine (HPAEs)*, *polyamidoaine (PAMAM)* (Gao dan Yan 2004).

HPG dengan gugus fungsi amina juga sudah diaplikasikan pada proses katalisis (Salazar, Fomina, dan Fomine 2001) (Salazar, Fomina, dan Fomine 2001), pengantar obat (*drug delivery*) (Hellmund *et al.* 2015) dan sebagainya. Selain itu, *HPG* dapat menggantikan fungsi *PAMAM* yang lebih beracun karena muatan ion positifnya yang tinggi (Hellmund *et al.* 2015). Proses aminasi pada pembuatan *HPG-amine* yang umum dipakai adalah melalui tosilasi. *HPG* yang kaya gugus hidroksil membentuk gugus amina dari reaksi dengan dietilamin melalui reaksi tosilasi (Salazar, Fomina, dan Fomine 2001). Reaksi tosilasi dengan larutan *diethylamine* membutuhkan waktu dan tahapan yang panjang dengan pengamatan yang butuh kehati-hatian (Rahmi, Yunilawati, dan Riyanto 2016) sehingga sulit apabila diproduksi skala industri. Selain itu penggunaan dietilamin kurang ramah lingkungan.

Amonia adalah bahan amin yang umum dipakai untuk proses aminasi pada industri. Penggunaan gas amonia pada proses aminasi di industri sudah dilakukan sejak awal abad 20 (Bähn *et al.* 2011). Gas amonia selain lebih sesuai untuk skala industri juga ramah lingkungan. Hal ini karena penggunaan amonia sebagai pereaksi hanya menghasilkan air sebagai produk samping. Oleh karena itu, pada penelitian ini proses aminasi dilakukan dengan menggunakan gas amonia dan dilakukan dalam reaktor tertutup. Metoda ini nantinya dapat memberi data ke industri dan mempermudah dalam memperbesar produksi menjadi skala industri. Tujuan dari penelitian ini adalah mereaksikan *HPG* dengan gas amonia untuk menghasilkan *HPG-amine*.

BAHAN DAN METODE

Bahan dan Alat

Bahan utama adalah gliserol yang diperoleh dari PT. Wilmar Gersik Jawa Timur. Gas nitrogen dan gas amonia diperoleh dari PT. Windu. Katalis Ni pricat 9902 dari Johnson Matthey dan katalis Fe disiapkan dari $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ dari Merck yang dikalsinasi pada suhu 400°C .

Peralatan yang digunakan adalah reaktor tertutup merek PARR kapasitas 1 L yang dilengkapi dengan pemanas, pendingin, aliran pipa gas dan pengaduk.

Metode

HPG disiapkan dengan cara polimerisasi gliserol dengan penambahan katalis kapur tohor (Rahmi, Yunilawati, dan Riyanto 2016). Selanjutnya proses aminasi *HPG* dilakukan dengan mereaksikan *HPG* dengan gas amonia dengan penambahan katalis Fe dan Ni. Pemilihan katalis Fe dan Ni dikarenakan katalis ini lebih mudah didapat dan lebih ekonomis walaupun katalis dari logam tanah jarang diketahui lebih aktif pada proses aminasi alkohol (Hollmann 2008).

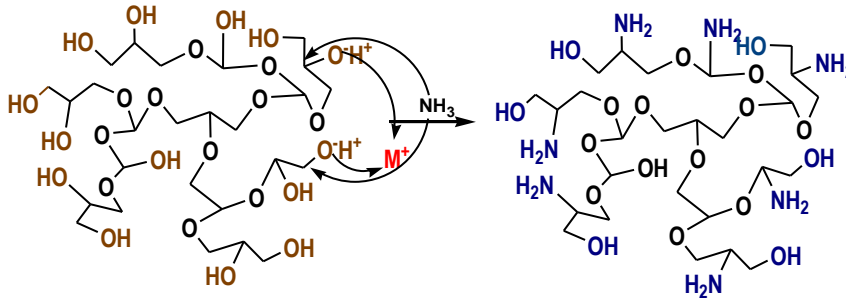
Sebanyak 500 g *HPG* ditambah katalis 1 % lalu dimasukkan ke dalam wadah reaktor. Selanjutnya reaktor ditutup dan *purging* dengan gas nitrogen selama 10 menit. Gas amonia dialirkan ke dalam reaktor sambil diaduk dengan kecepatan 100 rpm. Panaskan reaktor pada suhu tertentu (100°C , 160°C , 290°C) selama 20 jam.

Untuk mengetahui gugus fungsi maka dilakukan uji dengan *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)*. Analisis N total dilakukan dengan cara Kjeldahl yang umum dipakai untuk analisis sampel yang mengandung nitrogen, sedangkan analisis kandungan amina dengan mendidihkan sampel terlebih dahulu untuk menghilangkan amonia bebas kemudian dititrasi dengan HCl. Total amina dihitung dengan cara mengalikan volume HCl dengan konsentrasi HCl dan berat molekul amina lalu dibagi berat sampel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses aminasi dibagi dua yaitu aminasi secara reduksi dan aminasi dengan menggunakan amonia. Aminasi secara reduksi dilakukan pada senyawa yang sudah mengandung gugus amina (Santoro *et al.* 2012) sedangkan proses aminasi dengan amonia yang dikenal dengan amonolisis (Griffin, Atherton, dan Page 2013). Amonolisis adalah proses aminasi senyawa lain seperti alkohol, eter dan keton dengan amonia. Pada penelitian ini poligliserol yang merupakan polioliol di amonolisis dengan menggunakan gas amonia.

Berbeda dengan aminasi alkohol lainnya, produk samping air pada aminasi poligliserol tidak banyak. Ini karena pada proses polimerisasi gliserol menjadi *HPG*, air yang sudah terpisah dan sebagian menguap (Rahmi *et al.* 2017). Sama seperti proses kimia umumnya, proses aminasi dipengaruhi oleh katalis, suhu dan waktu (Likhari *et al.* 2009). Ilustrasi mekanisme reaksi *HPG* dengan gas amonia dapat dilihat pada Gambar 1.



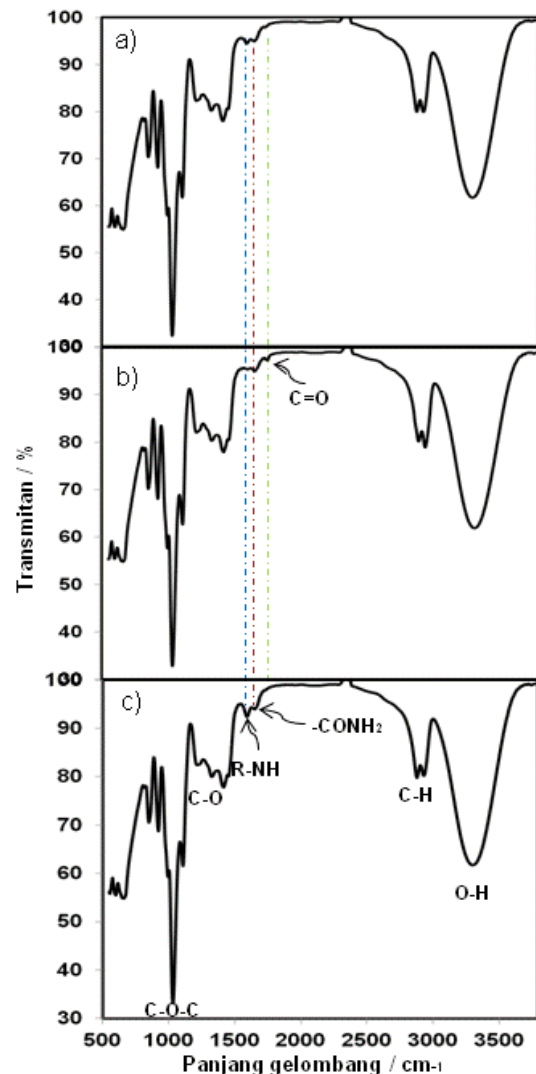
Gambar 1. Ilustrasi mekanisme reaksi aminasi HPG dengan gas amonia (Bähn *et al.* 2011)

Pada Gambar 1 terlihat katalis logam (M) yang kaya akan muatan positif menarik gugus hidroksi (OH), selanjutnya gugus C pada HPG yang kaya muatan positif mengikat gas amonia yang dialirkan ke dalam reaktor yang berisi poligliserol.

Pengaruh jenis katalis terhadap gugus amina

Pada penelitian ini katalis yang digunakan adalah katalis logam yaitu Fe dan Ni. Proses dilakukan pada suhu 240 °C, waktu 20 jam dan kecepatan pengadukan 100 rpm. Produk HPG-amine yang dihasilkan berwarna coklat tua dan selanjutnya diuji gugus fungsi dengan FTIR. Gambar 2 memperlihatkan spektrum dari produk HPG-amine tanpa katalis, dengan katalis Fe dan dengan katalis Ni. Katalis logam banyak digunakan dalam proses aminasi alkohol dengan amonia. Katalis logam yang umum dipakai adalah krom (Cr), nikel (Ni), kobal (Co), besi (Fe) dan tembaga (Cu) (Bähn *et al.* 2011).

Pada Gambar 2 ada beberapa gugus yang menandakan adanya gugus poliol yaitu gugus hidroksi (O-H) pada panjang gelombang 3200 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} ; gugus alkana (C-H) pada panjang gelombang 2960 cm^{-1} – 2850 cm^{-1} ; dan gugus C-O pada panjang gelombang 1000 cm^{-1} – 1250 cm^{-1} . Puncak-puncak ini terlihat pada ketiga spektrum yaitu pada produk yang diproses tanpa katalis, katalis Fe dan katalis Ni. Perbedaan terlihat pada puncak yang muncul pada panjang gelombang 1592 cm^{-1} dan 1667 cm^{-1} . Gugus fungsi pada pajang gelombang 1580 cm^{-1} – 1660 cm^{-1} diindikasikan sebagai amina sekunder R-NH dan gugus fungsi pada panjang gelombang 1650 cm^{-1} – 1690 cm^{-1} adalah sebagai amina primer -CONH₂ (Khatri *et al.* 2006). Pada Gambar 2 terlihat adanya tiga puncak pada panjang gelombang 1592 cm^{-1} yang diindikasikan sebagai R-NH; pada panjang gelombang 1667 cm^{-1} yang diindikasikan sebagai -CONH₂; dan panjang gelombang 1750 cm^{-1} yang mengindikasikan sebagai C=O.



Gambar 2. Spektrum FTIR produk HPG-amine dengan proses: (a) tanpa katalis, (b) katalis Fe, (c) katalis Ni.

Gugus amina pada Gambar 2a yaitu aminasi tanpa katalis terlihat dua puncak kecil yang terindikasi sebagai R-NH dan C=O.

Penggunaan katalis Fe sudah dilakukan oleh Pan, Ng, dan Zhao (2015) pada reaksi alkohol melalui asam lewis. Pada Gambar 2b, HPG-amina yang diproses dengan bantuan katalis Fe terlihat dua puncak yang menonjol yaitu gugus karbonil C=O dan amina primer -CONH₂. Aminasi alkohol dengan penambahan katalis logam dimulai dengan oksidasi alkohol menjadi senyawa karbonil, lalu mereduksi imina menjadi senyawa amina (Likhari *et al.* 2009).

Proses aminasi aldehid dan alkohol dengan penambahan katalis Ni sudah dilakukan oleh Gomez, Peters, dan Maschmeyer (2002). Gambar 2c yaitu produk dengan proses aminasi menggunakan katalis Ni terlihat dua puncak pada panjang gelombang 1592 cm⁻¹ yaitu amina sekunder R-NH dan amina primer -CONH₂. Dari hasil di atas diketahui bahwa dengan bantuan katalis reaksi aminasi dengan gas amonia dapat terjadi. Katalis Ni lebih reaktif dibandingkan dengan katalis Fe. Ini terlihat dari gugus amina yang terbentuk.

Pengaruh suhu terhadap kandungan amina

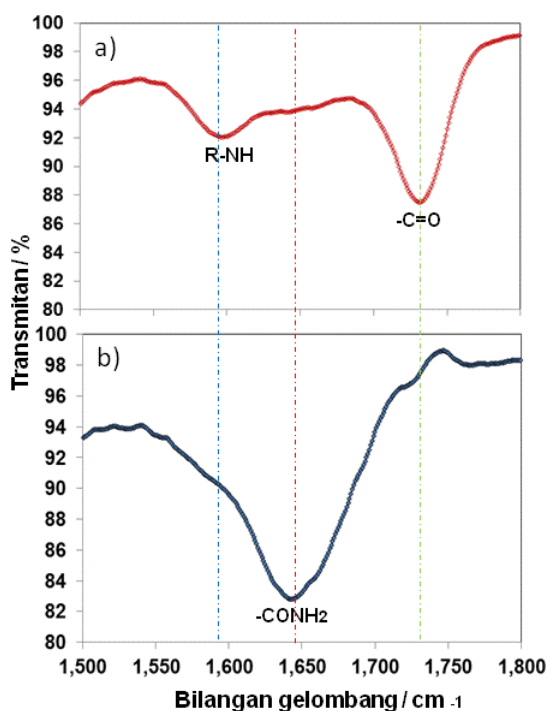
Suhu juga diketahui dapat mempercepat reaksi. Akan tetapi suhu juga mempengaruhi penampakan produk akhir yang dihasilkan. Hal ini juga dipengaruhi oleh sifat dan karakteristik dari bahan yang diaminiasi. Menurut Bähn *et al.* (2011) reaksi aminasi metanol dan amonia membutuhkan suhu tinggi 300 °C – 500 °C, sedangkan Likhari *et al.* (2009) mereaksikan alkohol rantai panjang dengan amonia pada suhu 160 °C. Pada penelitian ini dilakukan proses aminasi dengan penambahan katalis Ni dalam HPG yang diproses pada suhu yang ditentukan yaitu 100 °C, 160 °C dan 290 °C selama 20 jam. Pemilihan suhu ini berdasarkan kepada titik didih gliserol yaitu 290 °C, HPG-amina 160 °C dan dibawah titik didih HPG-amina. Hasil dapat dilihat pada Tabel 1 yaitu hasil pengamatan fisik pada warna dan penampakan dari produk HPG-amina yang dihasilkan. Produk HPG-amina yang diproses pada suhu 100 °C dan 160 °C berwarna kuning jernih sedangkan yang diproses pada suhu 290 °C menghasilkan HPG-amina berwarna coklat tua keruh. Hal ini kemungkinan berhubungan dengan titik didih bahan. Ketika gliserol diproses pada suhu 250 °C menghasilkan produk berwarna kuning muda bening, ini karena titik didih gliserol pada 290 °C (Rahmi, Yunilawati, dan Riyanto 2016). Dari uji titik didih diketahui titik didih HPG adalah 160 °C, sehingga pemanasan di atas titik didih menjadikan produk terlihat gosong. Selain itu, proses aminasi kondisi tidak vakum karena selama proses gas amonia dialirkan

menyebabkan kemungkinan adanya udara masuk.

Selanjutnya untuk HPG-amina yang jernih, yaitu HPG-amina yang diproses pada suhu 100 °C dan 160 °C, dilakukan uji gugus fungsi dengan FTIR. Terlihat pada Gambar 3 adanya perbedaan puncak yang keluar pada panjang gelombang yang berbeda. Gambar 3a adalah HPG-amina yang diproses pada suhu 160 °C, menghasilkan gugus amina sekunder R-NH dan karboksil C=O. Amina sekunder terjadi karena proses aminasi masih berlanjut yang merubah amina primer menjadi amina sekunder. Produk ini juga masih menyisakan gugus karboksil yang belum bereaksi dengan amonia untuk menghasilkan gugus amonia. Gambar 3b yaitu proses aminasi pada suhu 100 °C terlihat adanya gugus amina primer -CONH₂.

Tabel 1. Warna dan penampakan produk HPG-amina

No	Suhu / °C	Warna	Penampakan
1	100	Kuning muda	Jernih
2	160	Kuning tua	Jernih
3	290	Coklat tua	Keruh



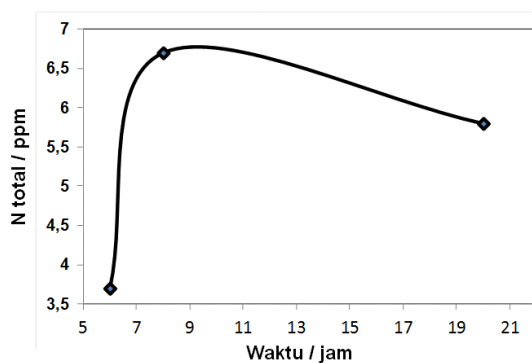
Gambar 3. Spektrum FTIR produk amina dengan katalis Ni pada (a) suhu 160 °C, (b) suhu 100 °C.

Pengaruh lama proses terhadap kandungan amina

Waktu proses merupakan salah satu faktor yang menentukan kecepatan dan ketepatan suatu reaksi aminasi (Bähn *et al.* 2011). Santoro *et al.* (2012) melakukan reaksi aminasi alkohol dengan variabel waktu selama 2 jam - 24 jam dengan katalis Cu, didapat bahwa 6 jam merupakan waktu yang optimal. Gomez *et al.* (2002) melakukan proses aminasi dengan katalis Ni selama 4 jam – 6 jam.

Pada penelitian ini, selain jenis katalis dan suhu proses, waktu proses juga menentukan produk HPG-amina yang dihasilkan. Untuk mengetahui pengaruh waktu dilakukan proses selama 6 jam, 8 jam dan 20 jam, pada suhu 100 °C dengan katalis Ni. Kandungan amina yang terkandung dalam HPG-amina diprediksi dengan menguji kandungan N total. Hasilnya dapat dilihat pada Gambar 4.

Proses yang dilakukan selama waktu 6 jam menghasilkan total N 3,7 ppm; 8 jam sebanyak 6,7 ppm; dan 20 jam menghasilkan 5,8 ppm. Pada kurva terlihat kandungan N total menurun pada HPG-amina yang dihasilkan dengan lama proses 20 jam. Hal ini kemungkinan terjadi karena dengan waktu yang lama menjadikan proses aminasi berlanjut, yang merubah amina primer menjadi amina sekunder. Dari analisa kandungan amina untuk HPG yang diaminasi dengan katalis Ni pada suhu 100 °C selama 8 jam diketahui sebesar 3,4 ppm dari 6,7 ppm total N. Hal ini menunjukkan bahwa ada sebanyak 3,3 ppm merupakan amonia bebas.



Gambar 4. Kurva hubungan lama proses dengan N total dalam HPG-amina

KESIMPULAN

Aminasi HPG-amina dengan menggunakan gas amonia merupakan proses yang dimungkinkan untuk diperbesar menjadi skala industri serta lebih ramah lingkungan. Katalis berperan penting pada proses aminasi dimana tanpa katalis, tidak dapat merubah gugus hidroksi menjadi gugus amina.

Penggunaan katalis Fe sudah menghasilkan gugus amina, namun masih ada gugus karbonil C=O yang belum teraminasi. Penggunaan katalis Ni menghasilkan HPG-amina dengan gugus amina primer $-\text{CONH}_2$ dan amina sekunder R-NH. Suhu yang tinggi yaitu lebih dari 100 °C menjadikan produk HPG-amina berwarna lebih gelap dan keruh. Proses yang dilakukan lebih dari 8 jam menurunkan kandungan gugus amina yang terikat pada HP. Dalam penelitian ini HPG-amina yang diproses pada suhu 100 °C, waktu 8 jam dengan penambahan katalis Ni menghasilkan total N sebanyak 6,7 ppm dan kandungan amina sebanyak 3,4 ppm.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih penulis sampaikan kepada Kepala BBKK yang sudah memfasilitasi pelaksanaan penelitian ini. Terima kasih juga kepada rekan-rekan yang sudah membantu memodifikasi reaktor dan analisa kandungan amina sehingga selesainya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Bähn, S., S. Imm, L. Neubert, M. Zhang, H. Neumann, dan M. Beller. 2011. "The Catalytic Amination of Alcohols." *ChemCatChem* 3 (12): 1853–64. doi:10.1002/cctc.201100255.
- Gao, C., dan D. Yan. 2004. "Hyperbranched Polymers: From Synthesis to Applications." *Progress in Polymer Science* 29 (3): 183–275. doi:10.1016/j.progpolymsci.2003.12.002.
- Gomez, S., J.A. Peters, dan T. Maschmeyer. 2002. "The Reductive Amination of Aldehydes and Ketones and the Hydrogenation of Nitriles: Mechanistic Aspects and Selectivity Control." *Advanced Synthesis and Catalysis* 334 (10): 1037–57. https://www.thevespiary.org/rhodium/Rhodium/hive/hiveboard/picproxie_docs/000531624-AdvancedSynthesisAndCatalysis_Vol_344_Issue_10_p_1.pdf.
- Griffin, J., J. Atherton, dan M.I. Page. 2013. "The Ammonolysis of Esters in Liquid Ammonia." *Journal of Physical Organic Chemistry* 26 (12): 1032–37. doi:10.1002/poc.3148.
- Hajji, C., dan R. Haag. 2006. "Hyperbranched Polymers as Platforms for Catalysts." In *Dendrimer Catalysis*, 20:149–76. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag. doi:10.1007/3418_035.
- Hellmund, M., K. Achazi, F. Neumann, Bala N. S. Thota, Nan Ma, dan R. Haag. 2015. "Systematic Adjustment of Charge Densities and Size of Polyglycerol Amines

- Reduces Cytotoxic Effects and Enhances Cellular Uptake.” *Biomaterials Science* 3 (11). Royal Society of Chemistry: 1459–65. doi:10.1039/C5BM00187K.
- Hollmann, D. 2008. “New Applications of the Borrowing Hydrogen Methodology-Selective Synthesis of Amines and Mechanistic Studies.” Thesis. Universität Rostock.
https://www.researchgate.net/profile/Dirk_Hollmann/publication/268419509_NEW_APPLICATIONS_OF_THE_BORROWING_HYDROGEN_METHODODOLOGY_SELECTIVE_SYNTHESIS_OF_AMINES_AND_MECHANISTIC_STUDIES/links/554718370cf24107d3980fcb.pdf.
- Khatri, R.A., S.S. Chuang, Y. Soong, dan M. Gray. 2006. “Thermal and Chemical Stability of Regenerable Solid Amine Sorbent for CO₂ Capture.” *Energy & Fuels* 20 (4): 1514–20.
- Likhar, P.R., R. Arundhathi, M.L. Kantam, dan P.S. Prathima. 2009. “Amination of Alcohols Catalyzed by Copper-Aluminium Hydrotalcite: A Green Synthesis of Amines.” *European Journal of Organic Chemistry* 2009 (31): 5383–89. doi:10.1002/ejoc.200900628.
- Pan, Hui-Jie, Teng Wei Ng, dan Yu Zhao. 2015. “Iron-Catalyzed Amination of Alcohols Assisted by Lewis Acid.” *Chemical Communications* 51 (59): 11907–10. doi:10.1039/C5CC03399C.
- Rahmi, D., R. Yunilawati, dan A. Riyanto. 2016. “Sintesis Katalis Logam Berpenyangga Dendrimer Poligliserol Berbasis Turunan Kelapa Sawit.” *Jurnal Kimia Dan Kemasan* 38 (2): 61–68.
- Rahmi, D., R. Yunilawati, A. Riyanto, dan C. Nuraeni. 2017. “Karakteristik Mineral Lokal Sebagai Katalis Pada Sintesis Poligliserol Banyak Cabang (Hyperbranched Polyglycerol).” *Jurnal Kimia Dan Kemasan* 39 (2): 39–46. <http://ejournal.kemenperin.go.id/jkk/article/view/3347>.
- Salazar, R., L. Fomina, dan S. Fomine. 2001. “Functionalized Polyglycidol-CuCl-Complexes as Catalysts in the Oxidative Coupling Reaction of Terminal Acetylenes.” *Polymer Bulletin* 47 (2): 151–58. doi:10.1007/s002890170006.
- Santoro, F., R. Psaro, N. Ravasio, dan F. Zaccheria. 2012. “Reductive Amination of Ketones or Amination of Alcohols over Heterogeneous Cu Catalysts: Matching the Catalyst Support with the N-Alkylating Agent.” *ChemCatChem* 4 (9): 1249–54. doi:10.1002/cctc.201200213.
- Seiler, M. 2006. “Hyperbranched Polymers: Phase Behavior and New Applications in the Field of Chemical Engineering.” *Fluid Phase Equilibria* 241 (1–2): 155–74. doi:10.1016/j.fluid.2005.12.042.