

四乙基氯化铵与不同供氢溶剂形成的低共熔溶剂 分离芳烃/脂肪烃混合物研究

王言¹, 侯玉翠², 任树行¹, 么聪菲¹, 纪柚安¹, 吴卫泽¹

(1. 北京化工大学化学工程学院, 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029;
2. 太原师范学院化学系, 太原 030031)

摘要: 采用受氢溶剂 (hydrogen bond acceptor, HBA) 四乙基氯化铵 (tetraethylammonium chloride, TEAC) 与 3 种不同的供氢溶剂 (hydrogen bond donor, HBD) 即乙酞丙酸 (levulinic acid, LA)、乙二醇 (ethylene glycol, EG)、三乙二醇 (triethylene glycol, TEG) 分别组成低共熔溶剂 (deep eutectic solvents, DESs), 并用来分离甲苯/庚烷混合物体系。通过对比发现, 当 TEAC 与 LA 的物质的量比为 1:4 时, 合成的 DESs 能够较好地分离甲苯/庚烷混合物。然后用 TEAC 与 LA 合成的 DES 分离不同的模拟油, 当模拟油组成为甲苯和不同直链脂肪烃时, 发现脂肪烃链长越长, 越有利于得到纯度较高的芳烃产品; 当模拟油组成为苯和环己烷时, 发现 TEAC 与 LA 合成的 DES 对该体系也有较好的萃取效果。TEAC 与 LA 合成的 DES 对于两类模拟油体系均取得了较好的效果, 该研究可为 DESs 分离芳烃/脂肪烃体系的应用提供参考。

关键词: 萃取; 低共熔溶剂; 芳烃和脂肪烃混合物; 受氢溶剂; 供氢溶剂

中图分类号: TQ536.9

文献标识码: A

文章编号: 1674-2850(2017)01-0106-07

Separating aromatics from aromatics/aliphatics mixtures using deep eutectic solvents formed by tetraethylammonium chloride and different hydrogen bond donors

WANG Yan¹, HOU Yucui², REN Shuhang¹, YAO Congfei¹, JI Youan¹, WU Weize¹

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. Department of Chemistry, Taiyuan Normal University, Taiyuan 030031, China)

Abstract: In this paper, three kinds of deep eutectic solvents (DESs) were used to separate toluene/*n*-heptane mixtures. The DESs were made of tetraethylammonium chloride (TEAC) as a hydrogen bond acceptor (HBA) and levulinic acid (LA), ethylene glycol (EG), and triethylene glycol (TEG), which was used as a hydrogen bond donor (HBD) respectively. It was found that when the mole ratio of TEAC to LA was 1:4, this kind of DES showed the best performance to separate toluene from *n*-heptane among the three kinds of synthesized DESs. Then the DES made of TEAC and LA was used to separate various model oil systems. When the model oil was made of toluene and linear aliphatics, the longer the chain of aliphatics, the higher purity of toluene was obtained. When the model oil was made of benzene and cyclohexane, the DES could also separate the mixture well even though the aliphatic was in a ring state. As a conclusion, the DES made of TEAC and LA at a mole ratio of 1:4 can separate aromatics from aliphatics mixtures efficiently. This work can provide useful information for the application of DESs to

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金 (20120010110005); 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (2011CB201303); 财政部教育部长效机制项目 (BUCT)

作者简介: 王言 (1989—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向: 煤液化油产物的分离

通信联系人: 吴卫泽, 教授, 主要研究方向: 煤转化制化学品、烟气净化. E-mail: wzwu@mail.buct.edu.cn

separate aromatics/aliphatics mixtures.

Key words: extraction; deep eutectic solvents; aromatics and aliphatics mixtures; hydrogen bond acceptor; hydrogen bond donor

0 引言

芳香化合物是重要的化工原料, 广泛应用于各类化学品生产^[1]。芳香化合物主要来源于石化行业的重整石脑油, 其构成主要为芳香烃和脂肪烃化合物, 由于该体系组分众多, 容易形成共沸现象, 而导致精馏方法不可行, 所以工业中一般采用液液萃取的方法进行分离。目前, 工业常用的有机萃取剂包括环丁砜 (sulfolane)、*N*-甲基吡咯烷酮 (*N*-methyl-2-pyrrolidone) 和 *N*-甲酰吗啉 (*N*-formylmorpholine), 这些萃取剂容易得到且有一定的萃取效果, 但它们均有很强的毒性、挥发性及易燃易爆特性, 因此这些传统萃取剂严重威胁环境 and 安全。此外, 这些传统萃取剂可部分溶解在萃余相, 从而导致萃取剂回收过程困难, 因此人们一直在寻找新的萃取剂。

DESs 是近年来发展的一种新型溶剂, 该溶剂在芳烃分离领域中表现出很大潜力^[2-10]。将 DESs 用于分离芳烃/脂肪烃混合物体系始于 2012 年 KAREEM 等^[11]的报道, 他们最先采用四丁基溴化磷+环丁砜/乙二醇形成 DESs, 并将其用于甲苯/庚烷混合物中甲苯的萃取, 证实其作为萃取剂的可能性, 并且发现 DESs 不溶于萃余相, 大大简化了萃取剂的再生。之后人们又报道了一系列的 DESs 并将其用于芳烃的萃取过程^[6, 12-16], 取得了一定的效果。这些 DESs 的共同点就是 HBA 均为较长侧链的丁基, 但短侧链及各种 DESs 结构对 DESs 的萃取效果影响仍不清楚。WANG 等^[1]最近解决了这个问题, 他们合成了一系列的 DESs, 考察 DESs 的结构对 DESs 分离芳烃/脂肪烃混合物的影响, 与前人研究不同的是, 他们发现 HBA 中较短的侧链 (如 TEAC) 与 HBD (如 LA、EG 及 TEG) 形成的 DESs 能够很好地分离甲苯/庚烷体系。

上述研究表明, TEAC 是一种高效的萃取分离芳烃的 HBA。WANG 等^[1]虽然得到 3 种效果较好的 HBD, 如 LA、EG、TEG 等, 但只考察了 TEAC 与不同的 HBD 在物质的量比为 1:4 条件下的分离效果, 而 TEAC 与 HBD 的比值变化对 DESs 分离芳烃的影响及何种 HBD 形成的 DESs 分离效果更好尚不清楚; 此外, 他们的模型油只用了甲苯和庚烷, 对于不同芳烃/脂肪烃混合物尤其是当脂肪烃为环状物质时也缺乏探讨。因此, 本文旨在解决以上两个问题, 并通过实验进一步发现所合成的 DESs 分离不同芳烃/脂肪烃混合物体系的规律。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: TEAC (纯度>98%, 阿拉丁试剂公司), LA (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), EG (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), TEG (纯度>98%, 阿拉丁试剂公司), 环丁砜 (纯度>98%, 阿拉丁试剂公司), 甲苯 (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), 苯 (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), 环己烷 (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), 苯 (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), 己烷 (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), 庚烷 (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), 辛烷 (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), 壬烷 (纯度>99%, 阿拉丁试剂公司), 娃哈哈纯净水。

合成 DESs 使用的仪器: DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器 (郑州长城科工贸有限公司), BS-224S 精密天平 (德国 Sartorius 公司, 精度为 0.1 mg)。

1.2 萃取剂 DES 的合成与相平衡实验

DES 的合成: 在一个 150 mL 的锥形瓶中进行, 首先按照一定的质量比分别称量 HBA 和 HBD, 分别加入锥形瓶中, 将磁子加入到锥形瓶中并密封好瓶口, 然后将锥形瓶放入 70℃ 的水浴中进行搅拌, 直至瓶中形成均一透明的液体, 所合成 DES 的水分通过卡尔费休水分测定仪进行滴定 (ZDJ-400S, 北京先驱威锋技术开发公司), 滴定结果显示所有合成的 DESs 质量分数均小于 0.4%。

相平衡实验: 用天平 (ME204E, Mettler Toledo, 精度为 0.1 mg) 准确称量一定量的 DES 并将其加入到 10 mL 的离心管中, 随后快速加入一定体积的庚烷与甲苯混合物溶液, 放入磁子, 密封试管, 放入一定温度的水浴中进行搅拌, 水浴的温度变化为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。将试管中液体搅拌 1 h 后, 静置 12 h 使溶液充分分层, 保证体系达到相平衡状态。

1.3 待测样品的制备与分析

待测样品制备: 当试管体系达到相平衡后, 用移液枪从上相移取约 0.06 g 样品, 将其放入 10 mL 的锥形瓶中并用丙酮进行稀释, 之后加入一定量的内标物正辛烷, 制成样品用于后续分析。对于下相溶液的分析, 用移液枪移取 0.80 g 下相并将其转移到 10 mL 的离心管中, 加入一定体积的蒸馏水, 随后加入一定质量的内标物正辛烷, 之后密封好试管, 将试管震荡 30 min 后离心 5 min。随后用移液枪吸取离心管中约 0.1 mL 的上相液体并将其转移至 10 mL 的容量瓶中, 用丙酮进行稀释, 将制得的样品用于气相色谱分析。

样品分析: 采用气相色谱仪 (GC-2014, Shimadzu) 对所制得的上下相样品进行分析, 气相色谱仪采用氢火焰离子化检测器 (hydrogen flame ionization detector, FID), 毛细管柱为 RTX-5 (30 m \times 0.25 mm \times 0.25 μm), 载气为氮气。分析过程采用程序升温方法, 初温为 50℃, 保持 6 min, 终温为 110℃, 保留 3 min, 升温速率为 10℃/min。对于每个待测样品至少做 2 次平行分析, 测量误差约为 1%。用气相色谱针从上述制得的上下相样品中分别抽取 0.1 μL 的样品并注入到气相色谱仪中进行分析, 每个样品至少分析 2 次以减少分析误差。

1.4 物理量的计算

在萃取体系达到相平衡后, 表征相平衡状态的物理量主要包括芳烃的选择性 S 、分配系数 D 、下相芳烃物质的纯度 P (%), 各物理量的计算公式如下。

芳烃和脂肪烃的分配系数 D_{aro} 和 D_{ali} 分别定义为

$$D_{\text{aro}} = x_{\text{aro}}^{\text{DES}} / x_{\text{aro}}^{\text{oil}}, \quad (1)$$

$$D_{\text{ali}} = x_{\text{ali}}^{\text{DES}} / x_{\text{ali}}^{\text{oil}}, \quad (2)$$

其中, x 为物质的量分数; x 的上标 DES 和 oil 分别表示富 DES 相与富油相; x 的下标 aro 和 ali 分别表示芳烃和脂肪烃。

芳烃的选择性 S 定义为

$$S = D_{\text{aro}} / D_{\text{ali}}, \quad (3)$$

其中, D_{aro} 为甲苯的分配系数; D_{ali} 为庚烷的分配系数。

下相芳烃的纯度 P 用质量分数表示, 即

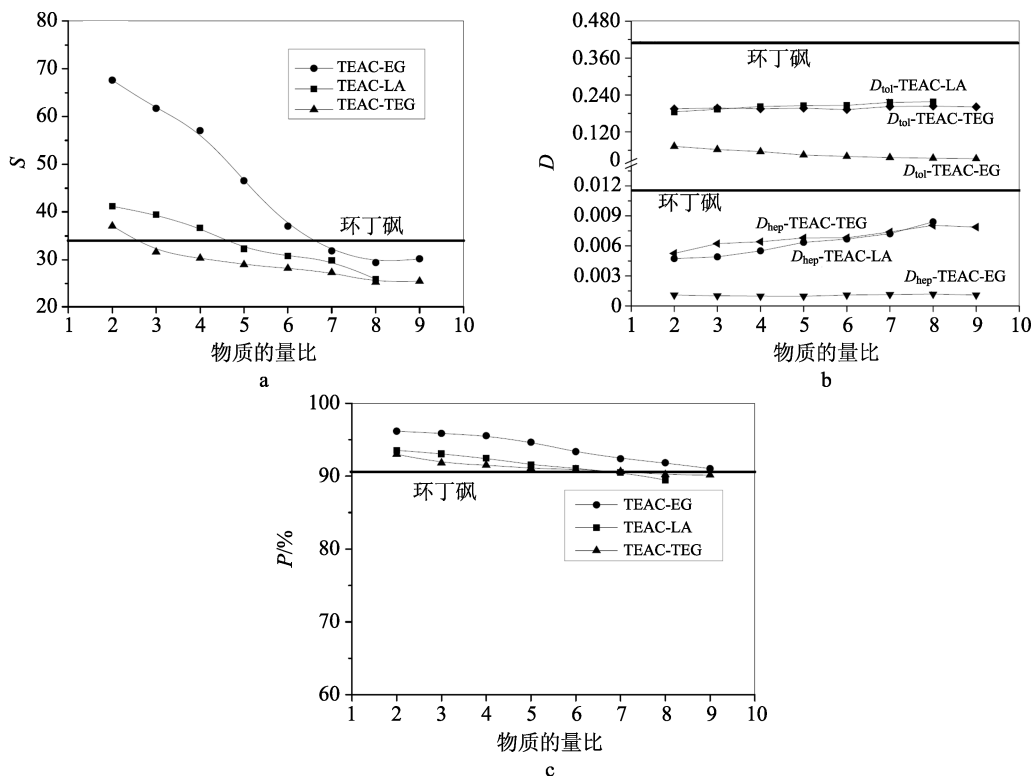
$$P = \frac{w_{\text{d}}^{\text{aro}}}{w_{\text{d}}^{\text{aro}} + w_{\text{d}}^{\text{ali}}} \times 100\%, \quad (4)$$

其中, w 为物质的质量分数; w 的上标 aro 和 ali 分别表示芳烃和脂肪烃; w 的下标 d 表示体系的下相。

2 结果与讨论

2.1 TEAC 与不同 HBD 的物质的量比对 DES 分离甲苯/庚烷体系的影响

DES 由 HBA 和 HBD 组成, 由于 HBA 与 HBD 的结构不同, 因此两者不同的配比会影响芳烃的萃取效果, 而 WANG 等^[1]没有对此进行研究, 因此有必要进行进一步研究。由 WANG 等^[1]的工作可知, 当 HBA 为 TEAC 时, 3 种 HBD 即 EG、LA 及 TEG 均有较好的萃取效果, 因此分别用这些 HBD 在不同物质的量比下与 TEAC 合成 DESs, 然后用于分离甲苯/庚烷体系, 所得的选择性 S 值、分配系数 D 值及下相甲苯纯度 P 值如图 1 所示。



注: 分离条件为模拟油中甲苯的质量分数=30%, $m_{DES}:m_{oil}=1:1$, $T=30^{\circ}C$

图 1 HBD 与 HBA 的物质的量比对 DES 萃取甲苯的选择性 S 值 (a)、甲苯和庚烷分配系数 D 值 (b) 及下相甲苯纯度 P 值 (c) 的影响

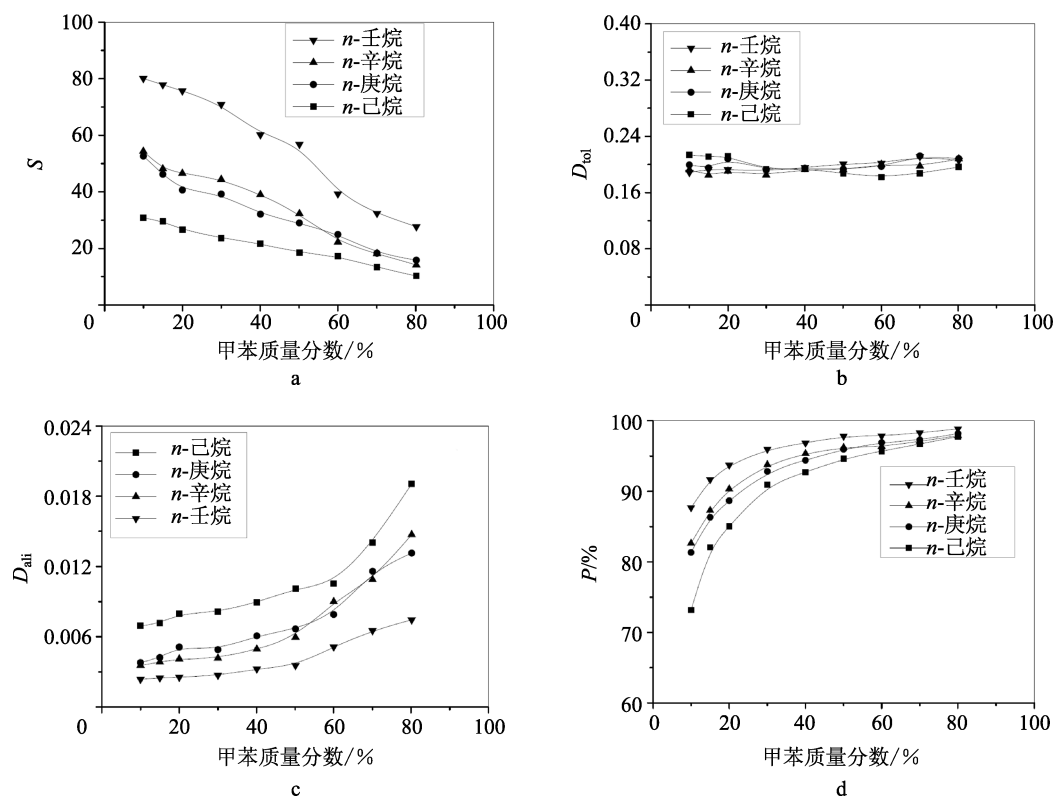
Fig. 1 Effects of the mole ratio of HBD to HBA on S values (a), D_{tol} and D_{hep} values (b), and P values (c) of the toluene extraction using DES

由图 1a 可知, 3 种 DESs 的 S 值排序为 TEAC-EG > TEAC-LA > TEAC-TEG。对于 DES 而言, 萃取甲苯的 S 值随 HBD 与 HBA 物质的量比的增大而减小, 曲线上并没有出现峰值, 说明 HBD 和 HBA 对甲苯萃取起到相反的作用, TEAC 含量增大有利于 S 值的提高, 而 HBD 含量增大则会使 S 值下降。造成这种现象的原因是短侧链的 HBA 即 TEAC 在油中的溶解度很小, 而相比之下起主要萃取作用的 HBD 在油中具有一定的溶解度, 从而 HBD 与甲苯和庚烷的作用较强, HBD 含量增大而 TEAC 含量减小造成 S 值下降。由图 1b、图 1c 可知, 当 DES 为 TEAC-LA 与 TEAC-TEG 时, 两者的 D_{tol} 值约为 TEAC-EG 的 3 倍, 而同时 3 种 DESs 下相甲苯的纯度 P 值均为 95% 左右, 其中 TEAC-LA 的萃取 D_{tol} 值及纯度 P 值略高于 TEAC-TEG 相应的值。因此, 综合对比之下, 当 DES 为 TEAC-LA 时, 萃取效果较优异。

由图1还可以看出, HBD与HBA比值在等于2、3和4时效果较好, 当比值大于4时萃取效果则会出现较明显的下降, 因此TEAC与LA的比值最终选为4. 综上, 当采用TEAC与LA合成DES且TEAC与LA的比值为4时萃取效果较好.

2.2 TEAC与LA形成的DES分离甲苯/脂肪烃混合物体系

图2显示了构成模拟油的不同链长的脂肪烃对TEAC-LA这种DES分离甲苯/脂肪烃混合物体系效果的影响.



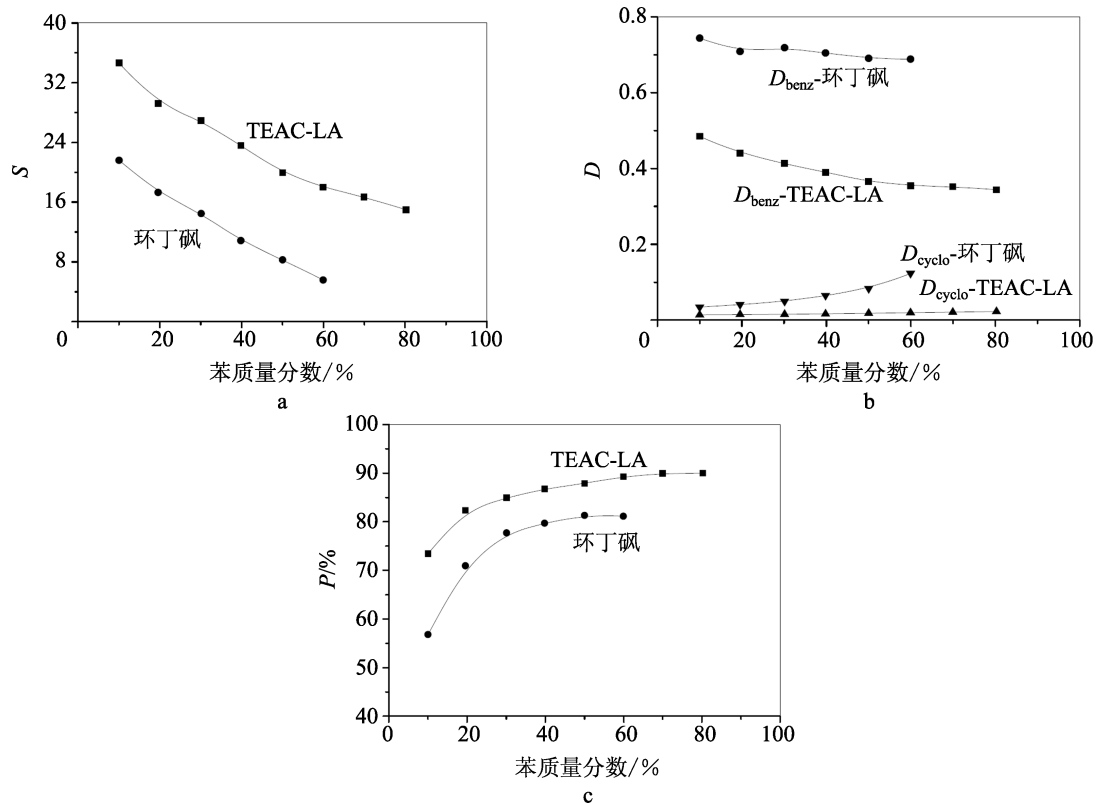
注: 分离条件为 $n_{LA}:n_{TEAC}=4:1$, $m_{DES}:m_{oil}=1:1$, $T=30^{\circ}\text{C}$

图2 构成模拟油脂肪烃对三元体系甲苯+脂肪烃+DES的 S 值(a)、 D_{tol} 值(b)、 D_{ali} 值(c)及甲苯纯度 P 值(d)的影响
Fig. 2 Effects of aliphatic compounds on S values (a), D_{tol} values (b), D_{ali} values (c), and P values (d) for the ternary system of toluene+aliphatics+DES

由图2a~图2c可知, 当DES为TEAC-LA时, 不同链长的脂肪烃对甲苯萃取效果影响较大, 其 S 值大小顺序随脂肪烃的改变规律如下: 壬烷>辛烷>庚烷>己烷, D_{tol} 值基本不变, 而 D_{ali} 值大小顺序为己烷>庚烷>辛烷>壬烷. 当模拟油中甲苯的质量分数为10%、脂肪烃分别为正己烷和正壬烷时, S 值分别为30.8和80.1, 而相应的 D_{tol} 值则分别为0.214和0.189, 相应的 D_{hex} 值和 D_{non} 值分别为0.0069和0.0024, 这就说明当脂肪烃和甲苯形成模拟油时, 脂肪烃的链长越长, 被萃取到下相的甲苯纯度越高. 由图2c可知, D_{ali} 值随链长增加下降非常明显, 造成这种现象的原因是当脂肪烃链长增加时, 其与甲苯的作用力增强, 从而使DES不容易将脂肪烃萃取到下相; 另一方面, 由于脂肪烃链长增加, 其分子体积增加, 从而不利于脂肪烃进入体系下相DES的空穴结构中, 上述两方面原因导致构成模拟油的脂肪烃链长增加, D_{ali} 值下降较多, 从而使 D_{tol} 与 D_{ali} 的比值即 S 值升高[如式(3)所示]. 由图2d可知, 当脂肪烃为壬烷时, 其 P 值最高. 综上, 当模拟油中脂肪烃链长较长时, 能够显著提高萃取芳烃的纯度且对芳烃萃取率影响不大.

2.3 TEAC 与 LA 形成的 DES 分离苯/环己烷混合物体系

当模拟油体系组成为芳烃和链状脂肪烃时, 由于两者之间结构差异较大, 因此能够采用 TEAC-LA 这种 DES 实现两者的分离, 但是当模拟油中的脂肪烃为环状结构时, 脂肪烃与芳烃之间都有环状结构, 两者结构的相似性大大增加, 此时 TEAC-LA 这种 DES 对芳烃的萃取效果还未知, 因此本节采用 TEAC-LA 分离苯/环己烷体系, 同时采用工业萃取剂环丁砜作为对比, 图 3 为 TEAC-LA 这种 DES 分离苯/环己烷的效果。



注: 分离条件为 $n_{\text{LA}}:n_{\text{TEAC}}=4:1$, $m_{\text{DES}}:m_{\text{oil}}=1:1$, $T=30^\circ\text{C}$

图 3 苯/环己烷体系对 DES 分离芳烃 S 值 (a)、 D_{benz} 和 D_{cyclo} 值 (b) 以及 P 值 (c) 的影响

Fig. 3 Effects of the model oil consisting of benzene and cyclohexane on S values (a), D_{benz} and D_{cyclo} values (b) and P values (c)

由图 3a 可知, TEAC-LA 相的 S 值约为环丁砜的 2 倍, 表明即使脂肪烃为环状结构, DES 仍然能够保持较好的萃取效果。此外, 在实验过程中发现, 当模拟油中苯的质量分数约为 60% 时, 环丁砜就会完全溶解在油相。相比之下, 采用 TEAC-LA 即使当苯的质量分数约为 80% 时, DES 体系仍能看到明显的分层, 因此环丁砜并不适合用于高浓度芳烃的萃取。由图 3b 可知, TEAC-LA 的苯分配系数 D_{benz} 值虽然约为环丁砜对应值的 60%, 但 TEAC-LA 的 D_{cyclo} 值远远小于环丁砜的对应值, 意味着 TEAC-LA 萃取的苯的纯度更高, 这也可以由图 3c 中看出, TEAC-LA 的 P 最大值约为 90%, 而环丁砜的 P 最大值则只有 80%。对比 TEAC-LA 分离甲苯/庚烷体系的效果, 可以得到体系中环状脂肪烃的存在确实不利于 DES 的萃取, 如对比甲苯/庚烷、苯/环己烷体系, 当两体系中芳烃的质量分数均为 30% 时, DES 对两体系芳烃的 S 值分别为 39.2 和 26.4, 说明了芳烃和环状脂肪烃之间作用力增强, 不易得到纯度较高的芳烃; 而两种芳烃的 D_{aro} 值则分别为 0.205 和 0.413, 说明苯与 DES 的作用力比甲苯的强, 这可以从两种芳烃的分子结构来解释, 由于苯的对称性高于甲苯, 所以其电子云分布均匀从而苯与 LA 分子中的羰基作用力变强, 使得 D_{benz} 值约为 D_{tol} 值的 3 倍。综上, 当模拟油中的脂肪烃为环形结构如环己烷时, TEAC-LA 仍然能保持较好的萃取效果。

3 结论

采用 TEAC 分别与 LA、EG、TEG 在不同的物质的量比下合成 DESs, 并将其用于分离甲苯/庚烷混合物体系, 研究发现, TEAC 与 LA 在 1:4 的条件下合成的 DES 分离甲苯的效果最好, 并且发现该 DES 中 TEAC 含量的增加、LA 含量的下降有利于提高甲苯的选择性 S 值; 将这种 DES 用于分离不同的芳烃/脂肪烃混合物, 以甲苯和不同链长脂肪烃的混合物为模拟油时, 研究发现脂肪烃链长越长, 该种 DES 对甲苯的选择性 S 值越高; 以苯和环己烷的混合物为模拟油时, 该种 DES 也能很好地分离这类脂肪烃呈环状结构的混合物体系。综上表明, 由 TEAC 和 LA 在物质的量为 1:4 条件下合成的 DES 能够很好地分离多种模拟油体系, 有进一步工业应用的价值。

[参考文献] (References)

- [1] WANG Y, HOU Y C, WU W Z, et al. Roles of a hydrogen bond donor and a hydrogen bond acceptor in the extraction of toluene from *n*-heptane using deep eutectic solvents[J]. Green Chemistry, 2016, 18(10): 3089-3097.
- [2] PANG K, HOU Y C, WU W Z, et al. Efficient separation of phenols from oils via forming deep eutectic solvents[J]. Green Chemistry, 2012, 14(9): 2398-2401.
- [3] GUO W J, HOU Y C, REN S H, et al. Formation of deep eutectic solvents by phenols and choline chloride and their physical properties[J]. Journal of Chemical and Engineering Data, 2013, 58(4): 866-872.
- [4] GUO W J, HOU Y C, WU W Z, et al. Separation of phenol from model oils with quaternary ammonium salts via forming deep eutectic solvents[J]. Green Chemistry, 2013, 15(1): 226-229.
- [5] HOU Y C, LI J, REN S H, et al. Separation of the isomers of benzene poly(carboxylic acid)s by quaternary ammonium salt via formation of deep eutectic solvents[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(47): 13646-13650.
- [6] HOU Y C, LI Z Y, REN S H, et al. Separation of toluene from toluene/alkane mixtures with phosphonium salt based deep eutectic solvents[J]. Fuel Processing Technology, 2015, 135: 99-104.
- [7] SMITH E L, ABBOTT A P, RYDER K S. Deep eutectic solvents (DESs) and their applications[J]. Chemical Reviews, 2014, 114(21): 11060-11082.
- [8] TANG B, ROW K H. Recent developments in deep eutectic solvents in chemical sciences[J]. Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly, 2013, 144(10): 1427-1454.
- [9] TANG B, ZHANG H, ROW K H. Application of deep eutectic solvents in the extraction and separation of target compounds from various samples[J]. Journal of Separation Science, 2015, 38(6): 1053-1064.
- [10] ZHANG Q H, VIGIER K D O, ROYER S, et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(21): 7108-7146.
- [11] KAREEM M A, MJALLI F S, HASHIM M A, et al. Phase equilibria of toluene/heptane with tetrabutylphosphonium bromide based on deep eutectic solvents for the potential use in the separation of aromatics from naphtha[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 333: 47-54.
- [12] KAREEM M A, MJALLI F S, HASHIM M A, et al. Liquid-liquid equilibria for the ternary system (phosphonium based deep eutectic solvent-benzene-hexane) at different temperatures: a new solvent introduced[J]. Fluid Phase Equilibria, 2012, 314: 52-59.
- [13] KAREEM M A, MJALLI F S, HASHIM M A, et al. Phase equilibria of toluene/heptane with deep eutectic solvents based on ethyltriphenylphosphonium iodide for the potential use in the separation of aromatics from naphtha[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2013, 65: 138-149.
- [14] MUYONO S, HIZADDIN H F, ALNASHEF I M, et al. Separation of BTEX aromatics from *n*-octane using a (tetrabutylammonium bromide+sulfolane) deep eutectic solvent-experiments and COSMO-RS prediction[J]. RSC Advances, 2014, 4(34): 17597-17606.
- [15] HIZADDIN H F, SARWONO M, HASHIM M A, et al. Coupling the capabilities of different complexing agents into deep eutectic solvents to enhance the separation of aromatics from aliphatics[J]. Journal of Chemical Thermodynamics, 2015, 84: 67-75.
- [16] GONZALEZ A S B, FRANCISCO M, JIMENO G, et al. Liquid-liquid equilibrium data for the systems {LTTM+benzene+hexane} and {LTTM+ethyl acetate+hexane} at different temperatures and atmospheric pressure[J]. Fluid Phase Equilibria, 2013, 360: 54-62.