*Rev. Colomb. Quím.*, 2012, **41**(1): 89-107

# ESTUDIO DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE BENCENO + (HEXANO, HEPTANO Y CICLOHEXANO) CON EL LÍQUIDO IÓNICO 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO ETILSULFATO A 308,15 K

# STUDY OF LIQUID-LIQUID EQUILIBRIUM OF BENZENE + (HEXANE, HEPTANE AND CYCLOHEXANE) WITH THE IONIC LIQUID 1-ETHYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM ETHYLSULFATE AT 308.15 K

# ESTUDO DO EQUILÍBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DE BENZENO + (HEXANO, HEPTANO E CICLO-HEXANO) COM O LÍQUIDO IÔNICO 1-ETIL-3-METILIMIDAZOLIO ETILSULFATO A 308,15 K

*Marlon Martínez Reina*[1], *Eliseo Amado González*[2,3] *Yonny Mauricio Muñoz Muñoz*[4]

Recibido: 01/02/12 – Aceptado 16/04/12

**RESUMEN**

Se determinó el equilibrio líquido-líquido (ELL) de los sistemas ternarios benceno + (hexano, heptano y ciclohexano) con el líquido iónico 1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato (EMIM-Et$SO_4$) a 308,15 K; la selectividad (S) y el coeficiente de distribución ($\beta$) se calcularon desde los datos experimentales que se utilizaron para determinar la capacidad del líquido iónico como solvente para la separación del aromático desde sus mezclas con hidrocarburos alifáticos. La región de inmiscibilidad aumentó en el siguiente orden: ciclohexano < hexano < heptano. La consistencia de los datos experimentales del ELL es evaluado usando la ecuación de Othmer-Tobias. La composición de las fases en equilibrio se correlacionó con los modelos para coeficientes de actividad NRTL y Uniquac.

**Palabras clave:** líquido iónico, equilibrio líquido-líquido, aromático, alifático, NRTL, Uniquac.

**ABSTRACT**

The equilibrium liquid-liquid (ELL) of ternary systems benzene + (hexane, heptane and cyclohexane) with the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate (EMIM-Et$S0_4$) at 308.15 K, selectivity (S) and the distribution coefficient ($\beta$) are calculated from experimental data. The ability of ionic

1 Programa de Maestría en Química. Universidad de Pamplona, Pamplona, Norte de Santander, Colombia.

2 Km 1, vía Bucaramanga, L-206. Ibear. Universidad de Pamplona, Pamplona, Norte de Santander, Colombia.

3 eamadog@unipamplona.edu.co

4 Programa de Doctorado en Ingeniería Química. Universidad del Valle. Cali, Colombia.

liquid as solvent for separation of the aromatic from their mixtures with aliphatic hydrocarbons is analyzed. The region of immiscibility increased in the following order: cyclohexane < hexane < heptane. The consistency of the experimental data of ELL is evaluated using the equation of Othmer-Tobias. The composition of the phases in equilibrium is correlated with the models for the activity coefficient NRTL and UNIQUAC.

**Key words**: Liquid ionic, liquid – liquid equilibrium, aromatic, aliphatic, NRTL, UNIQUAC.

## RESUMO

O equilíbrio líquido-líquido (ELL) de los sistemas ternários benzeno + (hexano, heptano e ciclo-hexano) com o líquido iônico 1-etil-3-metilimidazólio etilsulfato (EMIM-Et$S0_4$) com 308,15 K, seletividade (S) e o coeficiente de distribuição (β) são calculados a partir dos dados experimentais. Ela determina a capacidade de líquido iônico como solvente para a separação de aromático a partir de suas misturas com hidrocarbonetos alifáticos. A região de imiscibilidade aumentou na seguinte ordem: ciclo-hexano <hexano <heptano. A consistência dos dados experimentais de ELL é avaliada usando a equação de Othmer-Tobias. A composição das fases de equilíbrio foi correlacionada com os modelos para coeficientes atividade NRTL e Uniquac.

**Palavras-chave:** líquido iônico, equilíbrio líquido-Líquido (ELL), aromático, alifáticos, NRTL, Uniquac.

## INTRODUCCIÓN

En la industria petroquímica, los procesos de destilación para la separación de aromáticos desde compuestos alifáticos no son eficientes debido a que los puntos de ebullición de los hidrocarburos involucrados son muy cercanos. Por tanto, esta separación se hace industrialmente por extracción líquido-líquido. Sin embargo existe un reto constante para disminuir los costos del proceso y reducir al mínimo los daños ambientales causados con los solventes tradicionales. Una alternativa que actualmente es objeto de intensos estudios es el uso de líquidos iónicos como solventes en procesos de extracción líquido-líquido, incluyendo la separación de hidrocarburos aromáticos y alifáticos (1, 2).

Los líquido iónicos (LI) son una familia de compuestos constituida por iones que tienen un punto de fusión inferior a 373,15 K (3, 4), pues están formados por iones asimétricos y voluminosos, los cuales presentan fuerzas atractivas más débiles que las sales iónicas convencionales, con un alto grado de asimetría que inhibe su cristalización. La estructura de los LI presenta un catión orgánico con un heteroátomo (N, P o S): imidazolio, piridinio, pirrolidinio, tetra alquil amonio, fosfonio y sulfonio asociado a un anión orgánico o inorgánico: alquil sulfato, haluro, nitrato, acetato, tetrafluoroborato, hexafluorofosfato y otros (5). El interés por los LI como disolventes en diferentes procesos químicos se debe a su excelente estabilidad térmica, elevada polaridad, despreciable presión de vapor y a que permanecen inalterados cuando se mezclan con diferentes compuestos orgánicos (6). Sin embargo, la principal

característica es que sus propiedades fisicoquímicas pueden ajustarse mediante modificaciones estructurales del catión o el anión. Es decir, los LI pueden convertirse potencialmente en solventes diseñados (7) y se proyectan como potenciales solventes verdes para remplazar los solventes orgánicos volátiles tradicionales en procesos de catálisis, síntesis orgánica, extracción líquido-líquido, electroquímica y química analítica (8-12).

Recientes estudios del equilibrio líquido-líquido (ELL) de sistemas ternarios alcano + aromático + LI han incluido alcanos desde hexano hasta nonano y undecano en mezclas ternarias con una amplia variedad de LI a 298,15 K (13-22). En mezclas con EMIM-$EtSO_4$ se han evaluado los ELL de ciclo alifático con tolueno, benceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno a 298,15 K (23-27). Domínguez et al. (28) reportaron el ELL de (ciclohexano, metilciclohexano y ciclooctano) + tolueno + 1-butil-3-metilimidazolio metilsulfato a 298,15 K; Seoane et al. (29) determinaron el ELL de (heptano y ciclohexano) + tolueno + 4-metil-N--butilpyridinio bistrifluorometil sulfonil imida a 298,15 K; finalmente, Corderi et al. (30) estudiaron el ELL del sistema (heptano y ciclohexano) + benceno + 1-etil-3-metilimidazolio bistrifluorometil sulfonil imida a 298,15 K. Los datos del ELL de sistemas ternarios alcano + aromático + LI se reportan en la mayoría de los casos a 298,15 K; pocos estudios se han realizado a temperaturas diferentes (17, 20, 22).

Los LI basados en el anión alquilsulfato (R-$SO_4$) han alcanzado en la última década un gran interés; se pueden sintetizar de forma eficiente a un costo razonable, están libres de haluros, son estables térmicamente y tienen bajo punto de fusión (22). El grupo de investigación viene realizando el estudio sistemático de las propiedades fisicoquímicas del EMIM-$EtSO_4$ en mezclas binarias (31) y en mezclas ternarias para evaluar la capacidad del LI como solvente para la extracción de aromáticos desde sus mezclas con hidrocarburos alifáticos. En el presente artículo se reportan datos experimentales del ELL de los sistemas hexano, heptano y ciclohexano + benceno + EMIM-$EtSO_4$ a 308,15 K. La elección de los hidrocarburos en los sistemas se basa en la composición de la nafta C4 a C12 (32) y en las aplicaciones industriales del benceno. Desde los datos del ELL se determinó la selectividad y el coeficiente de distribución para comparar los sistemas estudiados y analizar el efecto de la naturaleza del alifático (hexano, heptano y ciclohexano) sobre el ELL a 308,15 K. La consistencia de las líneas de equilibrio en las mezclas ternarias se estudió con la ecuación de Othmer-Tobias, y la composición de las fases en equilibrio fue correlacionada con los modelos de coeficientes de actividad NRTL y Uniquac. La Figura 1 muestra la estructura del LI EMIM-$EtSO_4$.

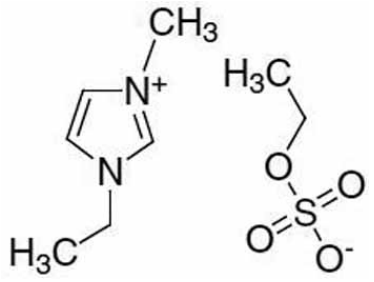


**Figura 1.** Estructura del LI EMIM-$EtSO_4$

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

Reactivos: hexano (99,0 %) de Merck, heptano (99,5 %) de Mallinckrodt Chemicals, ciclohexano (99,5 %) de Carlo Erba, benceno (99,8 %) de Carlo Erba y EMIM-$EtSO_4$ (98,0 %) de Sigma Aldrich. El contenido de agua (ppm) en los reactivos se determinó por el método de Karl Fischer en un titroline KF, hexano 60 ppm, heptano 51 ppm, ciclohexano 11 ppm, benceno 85 ppm y EMIM-$EtSO_4$ 52 ppm. La densidad e índice de refracción de los componentes puros se midieron a 298,15 K con la metodología descrita en Martínez y Amado (31), y se comparan con valores de la literatura en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Valores experimentales y datos de literatura para la densidad e índice de refracción de los componentes puros a 298,15 K.

| Sustancia | ρ(g cm$^{-3}$) | | $\eta_D$ | |
|---|---|---|---|---|
| | Experimental | Literatura | Experimental | Literatura |
| EMIM-EtSO4 | 1,2374 | 1,23737 (33) | 1,4790 | 1,47889 (34) |
| Hexano | 0,6549 | 0,6549 (35) | 1,3723 | 1,37234 (36) |
| Heptano | 0,6796 | 0,6796 (37) | 1,3853 | 1,3853 (37) |
| Ciclohexano | 0,7738 | 0,77380 (38) | 1,4235 | 1,42346 (38) |
| Benceno | 0,8736 | 0,8736 (39) | 1,4974 | 1,49729 (39) |

### Determinación del equilibrio líquido-líquido

El ELL de los sistemas hexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$), heptano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$) y ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$) se determinó utilizando celdas de vidrio enchaquetadas (volumen interno 20 mL). Las mezclas se prepararon por peso en una balanza Ohaus con una precisión de 0,0001g. En el interior de la celda se coloca una barra magnética cubierta con teflón para realizar el proceso de agitación de la mezcla y así permitir un mayor contacto entre las fases. Se utilizó un tiempo de agitación de 6 h para asegurar una buena transferencia de masa entre las fases según la metodología propuesta por Alonso et al. (40). La temperatura se controla utilizando un termostato digital PolyScience con una precisión de ±0,01K que se conecta a la celda a través de una chaqueta de vidrio por la que circula agua. Una vez detenida la agitación, se deja el sistema en reposo durante 12 h para que la mezcla alcance el equilibrio a 308,15 K (40). La fase superior libre de LI se analizó por RMN-$^1$H en un Bruker 400 para confirmar la no presencia de sal.

## ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

La composición de sal en cada fase se estableció por análisis gravimétrico. Una cantidad medida de muestra líquida se colocó en un rotavapor hasta obtener el peso constante de la sal. RMN-$^1$H se utilizó para descartar la presencia de los analitos en el LI. Un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard (HP), serie 6890, equipado con detector FID se empleó para establecer la composición de hidrocarburos en las muestras libres de sal. Una colum-

na de acero HP-FFAP (25 m x 0,2 mm) se usó para separar los componentes en las muestras. Temperatura inicial 343 K por 3 min, rampa de calentamiento de 10 $^{o}$ min$^{-1}$ y temperatura final 423 K constante por 1 min. La rata de flujo del gas de arrastre —helio— de 1 mL min$^{-1}$. El método del estándar interno de cromatografía de gases se utilizó para analizar el contenido de los tres componentes.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los datos del ELL para las mezclas ternarias de hexano, heptano o ciclohexano con benceno y EMIM-Et$SO_4$ a 308,15 K se resumen en la Tabla 2 junto con el coeficiente de distribución (β), la selectividad (S) y el porcentaje de remoción de aromático calculados con las ecuaciones 1, 2 y 3:

$$\beta = \frac{x_s^{II}}{x_s^{I}} \qquad [1]$$

Donde $x_s^I$ y $x_s^{II}$ son la fracción molar del benceno en las fases en equilibrio (I = fase rica en hidrocarburo y II = fase rica en LI).

$$S = \frac{x_s^{II} x_j^{I}}{x_s^{I} x_j^{II}} = \beta \frac{x_j^{I}}{x_j^{II}} \qquad [2]$$

Donde $x_j^I$ y $x_j^{II}$ son la fracción molar del alifático (hexano, heptano o ciclohexano) en las fases en equilibrio.

$$\% \text{ remoción aromático} = \frac{w_{LI}}{w_H + w_{LI}} \qquad [3]$$

Donde $w_{LI}$ y $w_H$ son la fracción en masa del benceno en las fase rica en LI e hidrocarburo, respectivamente.

En las Figuras 2-4 se muestran los diagramas ternarios del ELL de las mezclas hexano, heptano y ciclohexano + benceno + EMIM-Et$SO_4$; en los sistemas se observan líneas de equilibrio con tendencia a mezclas binarias; la fase superior es una mezcla de alifático + aromático, y la fase inferior rica en LI muestra composiciones apreciables del aromático y baja concentración del hidrocarburo alifático. La comparación de las Figuras 2 y 4 indican que la región de inmiscibilidad en las mezclas ternarias depende de la naturaleza del hidrocarburo alifático y se incrementa cuando el alifático de 6 carbonos cambia desde ciclohexano, en la Figura, 4 hasta el alifático lineal, Figura 2; las mezclas de ciclohexano con benceno en el ELL muestran una fase extracto rica en LI con mayor concentración del hidrocarburo alifático en comparación con las mezclas hexano-benceno y heptano-benceno; esto se refleja en selectividades (Tabla 2), menores cuando la extracción del aromático se realiza desde el cicloalcano.

La Figura 5 muestra claramente cómo la selectividad del EMIM-Et$SO_4$ varía en el siguiente orden: ciclohexano < hexano < heptano. La selectividad se incrementa con el número de carbonos en el alifático lineal desde C6 hasta C7; en la medida en que el hidrocarburo se hace más apolar, disminuye su solubilidad en el LI favoreciendo la selectividad del solvente hacia el benceno; la alta polaridad del anión R-$SO_4$ explica la baja solubilidad de los alifáticos en el LI.

Valores superiores a la unidad en selectividad para los sistemas estudiados (Tabla 2) indican que el LI EMIM-Et$SO_4$ se puede usar como solvente en procesos

**Tabla 2.** Datos del ELL a 308,15 K en fracción molar para mezclas ternarias de hexano, heptano o ciclohexano con benceno y LI; % remoción de aromático, coeficiente de distribución (β) y selectividad (S)

| Fase rica en hidrocarburo | | | Fase rica en LI | | | % remoción de aromático | β | S |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_3$ | | | |
| hexano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-$EtSO_4$($x_3$) | | | | | | | | |
| 0,9380 | 0,0620 | 0,0000 | 0,0077 | 0,0411 | 0,9512 | 19,9 | 0,66 | 80,75 |
| 0,8749 | 0,1251 | 0,0000 | 0,0081 | 0,0715 | 0,9204 | 17,9 | 0,57 | 61,73 |
| 0,8106 | 0,1894 | 0,0000 | 0,0074 | 0,1050 | 0,8876 | 17,7 | 0,55 | 60,73 |
| 0,7658 | 0,2342 | 0,0000 | 0,0076 | 0,1251 | 0,8673 | 17,3 | 0,53 | 53,82 |
| 0,7284 | 0,2716 | 0,0000 | 0,0071 | 0,1418 | 0,8511 | 17,1 | 0,52 | 53,56 |
| 0,6851 | 0,3149 | 0,0000 | 0,0074 | 0,1516 | 0,8410 | 16,0 | 0,48 | 44,57 |
| 0,5437 | 0,4563 | 0,0000 | 0,0076 | 0,2319 | 0,7605 | 17,4 | 0,51 | 36,36 |
| 0,4581 | 0,5419 | 0,0000 | 0,0077 | 0,2814 | 0,7109 | 18,2 | 0,52 | 30,89 |
| heptano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-$EtSO_4$ | | | | | | | | |
| 0,9471 | 0,0529 | 0,0000 | 0,0026 | 0,0150 | 0,9824 | 10,7 | 0,28 | 103,29 |
| 0,8744 | 0,1256 | 0,0000 | 0,0029 | 0,0411 | 0,9560 | 12,2 | 0,33 | 98,67 |
| 0,7949 | 0,2051 | 0,0000 | 0,0032 | 0,0614 | 0,9354 | 11,2 | 0,30 | 74,36 |
| 0,7406 | 0,2594 | 0,0000 | 0,0039 | 0,1011 | 0,8950 | 14,4 | 0,39 | 74,01 |
| 0,6255 | 0,3745 | 0,0000 | 0,0041 | 0,1581 | 0,8378 | 15,6 | 0,42 | 64,41 |
| 0,5406 | 0,4594 | 0,0000 | 0,0052 | 0,2785 | 0,7163 | 22,2 | 0,61 | 63,02 |
| 0,4028 | 0,5972 | 0,0000 | 0,0036 | 0,2914 | 0,7050 | 18,3 | 0,49 | 54,60 |
| 0,3177 | 0,6823 | 0,0000 | 0,0038 | 0,3145 | 0,6817 | 17,4 | 0,46 | 38,54 |
| ciclohexano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-$EtSO_4$($x_3$) | | | | | | | | |
| 0,9380 | 0,0620 | 0,0000 | 0,0380 | 0,0420 | 0,9200 | 20,2 | 0,68 | 16,72 |
| 0,8416 | 0,1584 | 0,0000 | 0,0375 | 0,0894 | 0,8731 | 17,8 | 0,56 | 12,67 |
| 0,7636 | 0,2364 | 0,0000 | 0,0345 | 0,1251 | 0,8404 | 17,2 | 0,53 | 11,71 |
| 0,6463 | 0,3537 | 0,0000 | 0,0301 | 0,1624 | 0,8075 | 15,5 | 0,46 | 9,86 |
| 0,5184 | 0,4816 | 0,0000 | 0,0245 | 0,2187 | 0,7568 | 15,7 | 0,45 | 9,61 |
| 0,4088 | 0,5912 | 0,0000 | 0,0191 | 0,2613 | 0,7196 | 15,6 | 0,44 | 9,46 |
| 0,2504 | 0,7496 | 0,0000 | 0,0174 | 0,3411 | 0,6415 | 16,8 | 0,46 | 6,55 |
| 0,1281 | 0,8719 | 0,0000 | 0,0084 | 0,3711 | 0,6205 | 16,0 | 0,43 | 6,49 |

de extracción líquido-líquido para separar benceno desde sus mezclas con hidrocarburos alifáticos; las interacciones tipo π-π entre el soluto aromático y el catión de imidazolio del LI favorecen el proceso de extracción (20).

En los tres sistemas estudiados se reporta que la selectividad disminuye con el incremento de benceno en la fase rica en hidrocarburo (Figura 5); con el aumento del aromático, la distancia entre el benceno y los cationes del LI se hace más grande causando una disminución de las fuerzas de interacción y la selectividad (23). Los valores de coeficiente de distribución (Tabla 2) también deben considerarse en este análisis; valores inferiores

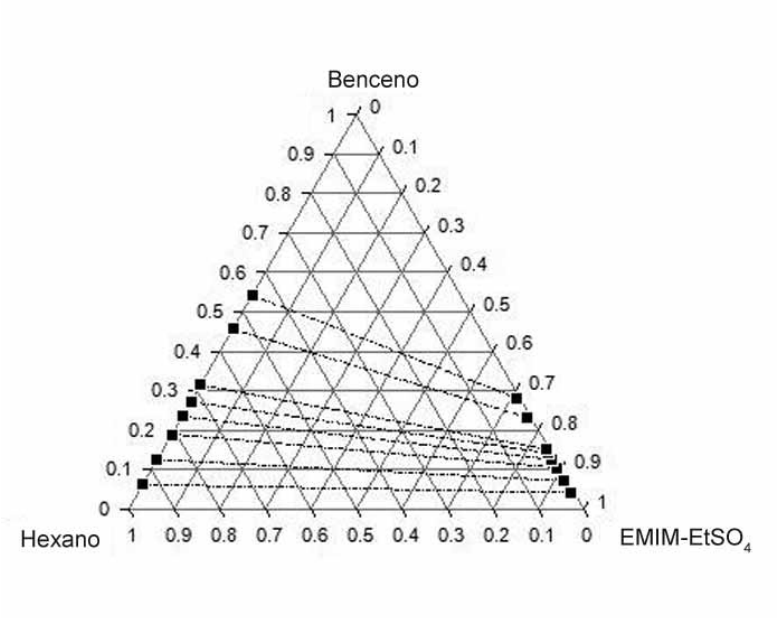


**Figura 2.** Líneas de equilibrio obtenidas de resultados experimentales a 308,15 K del ELL para el sistema: ■: hexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$).

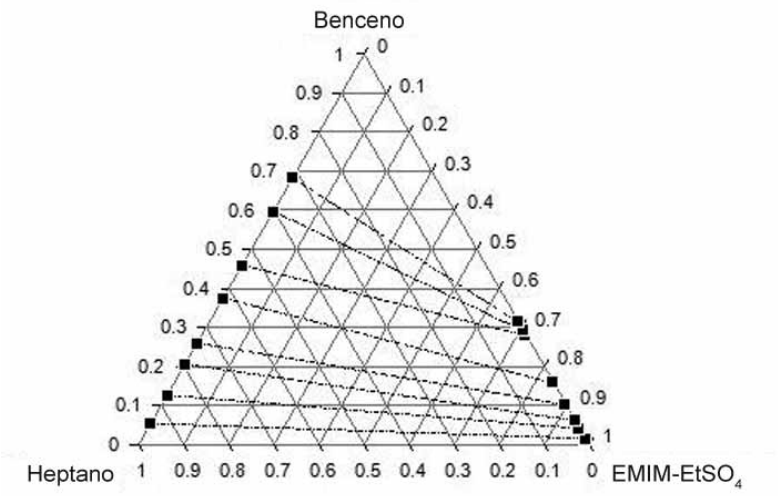


**Figura 3.** Líneas de equilibrio obtenidas de resultados experimentales a 308,15 K del ELL para el sistema: ■: heptano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$).

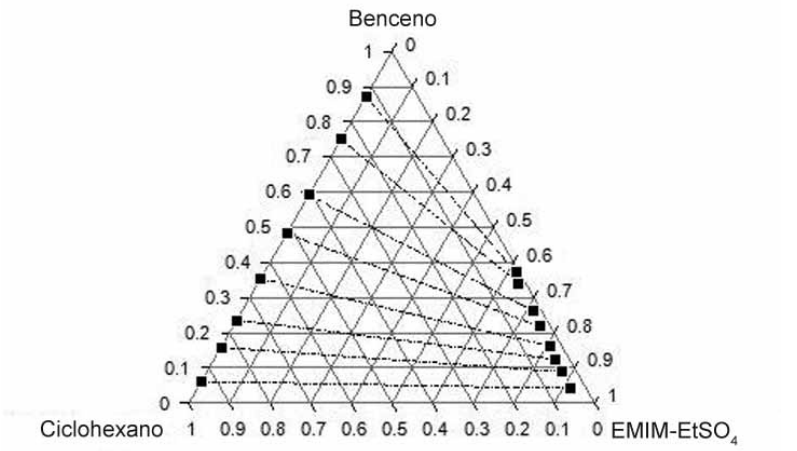


**Figura 4.** Líneas de equilibrio obtenidas de resultados experimentales a 308,15 K del ELL para el sistema: ■: ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$)

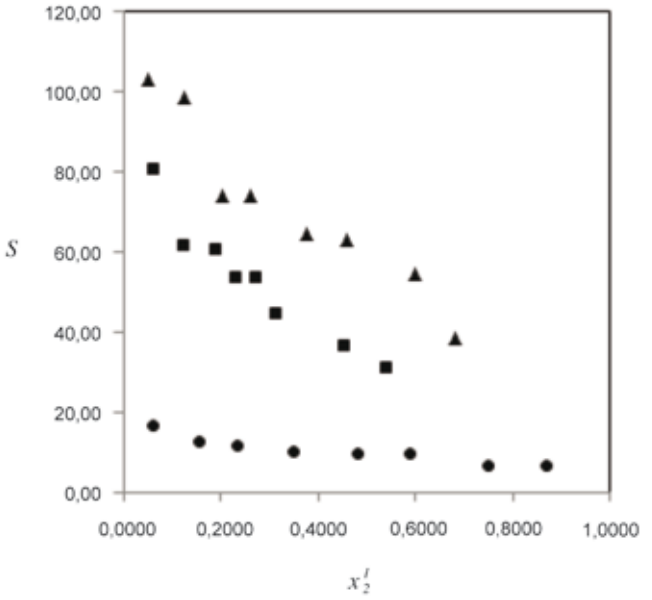


**Figura 5.** Selectividad en función de fracción molar de benceno en la fase rica en hidrocarburo a 308,15 K para los sistemas: ■: hexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$(3), ▲: heptano($x_1$)+ benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$) y ●: ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$)

a la unidad implican procesos más complejos y un mayor requerimiento de LI en la extracción del aromático. No obstante, esto no debe considerarse como una gran desventaja, teniendo en cuenta que el LI EMIM-$EtSO_4$ puede ser recuperado y reutilizado; de acuerdo con González et al. (26), a pesar de que los LI son más costosos que los solventes tradicionales, la producción futura de cantidades más altas pueden favorecer la competitividad de los LI en procesos industriales.

La Tabla 2 también incluye el porcentaje de remoción de aromático (cantidad de benceno extraído en la fase rica en LI divido por la cantidad de benceno en las dos fases); estos valores están entre 10,7 % y 22,2 % en los sistemas estudiados.

La Figura 6 compara los valores de selectividad de sistemas hexano ($x_1$) + aromático ($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$(3) ($x_3$) con valores de la literatura; en la extracción de benceno desde hexano con EMIM-$EtSO_4$ se observa una disminución de la selectividad con la concentración de aromático en la fase rica en hidrocarburo en los datos experimentales a 308,15 K y en los datos de literatura (23) a 298,15 K. El uso del LI para extraer benceno desde hexano reporta valores más altos de selectividad en comparación con el sulfolano, que es el solvente tradicional para la extracción de aromáticos desde sus mezclas con alifáticos (2); esto indica que el hexano es más soluble en el sulfolano que en el LI EMIM-$EtSO_4$, y que la región de inmiscibilidad es mayor

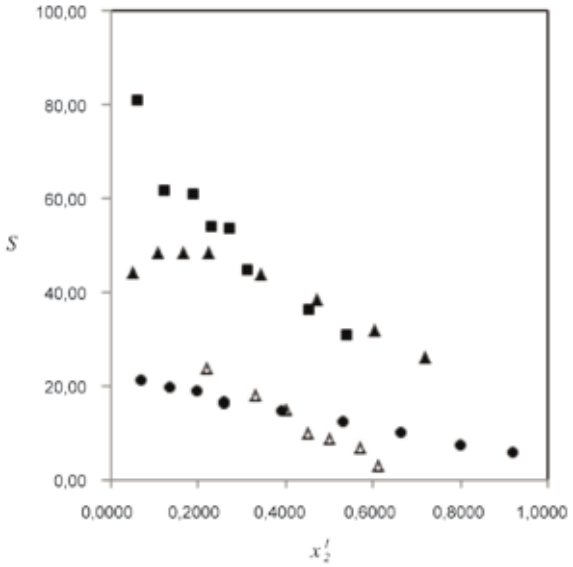


**Figura 6.** Selectividad en función de fracción molar de benceno en la fase rica en hidrocarburo para el sistema hexano($x_1$) + aromático($x_2$)+ EMIM-$EtSO_4$($x_3$), ■: datos experimentales a 308,15 K, aromático: benceno; ▲: (23) datos de literatura a 298,15 K, aromático: benceno; ●: (27) datos de literatura a 298,15 K, aromático: o-xileno y Δ: (41) datos de literatura a 298,15 K, aromático: benceno y solvente: sulfolano.

**Tabla 3.** Parámetros de ajuste de Othmer-Tobias y coeficiente de correlación a 308,15 K para los sistemas ternarios estudiados

| Mezcla ternaria | a | b | $R^2$ |
|---|---|---|---|
| hexano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-$EtSO_4$($x_3$) | 2,915 | 1,404 | 0,998 |
| heptano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-$EtSO_4$($x_3$) | 2,082 | 1,021 | 0,968 |
| ciclohexano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-$EtSO_4$($x_3$) | 5,041 | 2,261 | 0,983 |

en las mezcla ternarias hexano + benceno + EMIM-$EtSO_4$ que en las mezclas ternarias hexano + benceno + sulfolano (23, 41). La selectividad del LI EMIM-$EtSO_4$ hacia o-xileno es menor que la selectividad hacia el benceno (Figura 6); la presencia de los radicales metilo en el o-xileno disminuyen la solubilidad del aromático en el LI y desfavorecen la selectividad (23, 27).

La composición de las fases en equilibrio en cada sistema ternario se ajusta con la ecuación de Othmer-Tobias (42):

$$\ln\left(\frac{1-w_1^H}{w_1^H}\right) = a + b\ln\left(\frac{1-w_3^{LI}}{w_3^{LI}}\right) \qquad [4]$$

Donde $w_1^H$ es la fracción másica del alifático en la fase rica en hidrocarburo; $w_3^{LI}$, la fracción másica del LI en la fase rica en LI; a y b son los parámetros de ajuste. En la Tabla 3 se resumen los parámetros y el coeficiente de correlación del ajuste.

La linealidad de la ecuación de Othmer-Tobias indica el grado de consistencia de los datos experimentales (21); en los sistemas estudiados, la ecuación se ajusta adecuadamente a los datos obtenidos desde el ELL. La Figura 7 muestra las gráficas de Othmer-Tobias para las mezclas ternarias a 308,15 K. Los parámetros de la ecuación de Othmer-Tobias aumentan desde heptano hasta ciclohexano; los datos experimentales indican que la disminución de la región de inmiscibilidad en las mezclas ternarias (Figuras 2-4), aumentan el valor del parámetro b, valores positivos en este parámetro indican un incremento de $w_1^H$ con el aumento de $w_3^{LI}$; esto se refleja en las líneas de unión de los diagramas ternarios que muestran una tendencia de las mezclas ternarias a separarse en dos fases, una rica en hidrocarburo y otra en LI. Valores superiores a la unidad en el parámetro b sugieren que en las líneas de unión de los diagramas ternarios $w_3^{LI}$ es mayor que $w_1^H$.

## Correlación datos ELL

El modelo de actividad NRTL (*non-random, two-liquid*) se relaciona con la composición local, y es aplicable a sistemas parcialmente miscibles (43). La ecuación del modelo NRTL para coeficientes de actividad en un sistema multicomponente es:

$$\ln\gamma_i = \frac{\sum_j \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_k G_{ki} x_k} + \sum_j \frac{x_j G_{ij}}{\sum_k G_{kj} x_k}\left[\tau_{ij} - \frac{\sum_k x_k \tau_{kj} G_{ki}}{\sum_k G_{kj} x_k}\right] \qquad [5]$$

$$\tau_{ij} = \frac{\Delta g_{ij}}{RT} \qquad (\tau_{ij} \neq \tau_{ji}) \qquad [6]$$

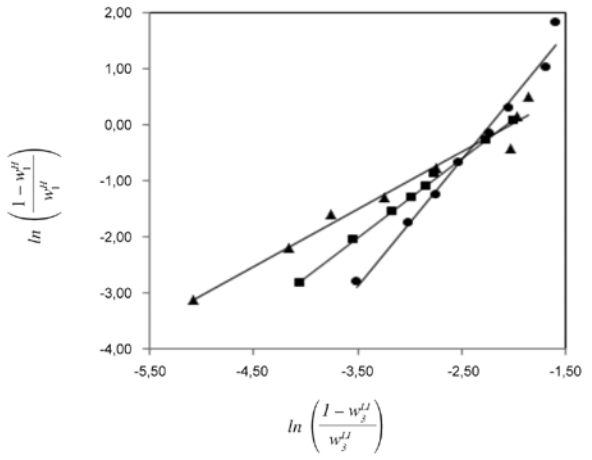


**Figura 7.** Gráfica de Othmer-Tobias a 308,15 K para los sistemas ■: hexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$), ▲: heptano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$) y ●: ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$).

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\,\tau_{ij}) \qquad (\alpha_{ij}=\alpha_{ji}) \quad [7]$$

Este modelo tiene tres parámetros ajustables para cada par binario ($\tau_{ij}$, $\tau_{ji}$ y $\alpha_{ij}$). Los parámetros $\tau_{ij}$ y $\tau_{ji}$ se relacionan con la energía de interacción entre las moléculas de tipo i y j; el parámetro $\alpha_{ij}$ está relacionado con la aleatoriedad de la mezcla.

La energía libre de Gibbs de exceso de Uniquac (Universal Quasi-Chemical) contiene una parte combinatoria $g^C$, que toma en cuenta las diferencias en forma y tamaño molecular, y otra residual $g^R$, que estima las interacciones moleculares (44):

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{g^C + g^R}{RT} \quad [8]$$

La función $g^C$ contiene únicamente parámetros de componentes puros y $g^R$ incluye dos parámetros de interacción para cada par de moléculas.

Para un sistema multicomponente,

$$\frac{g^C}{RT} = \sum_i^c x_i \ln\frac{\phi_i}{x_i} + 5\sum_i^c q_i x_i \ln\frac{\theta_i}{\phi_i} \quad [9]$$

$$\frac{g^R}{RT} = -\sum_i^c q_i x_i \ln\left(\sum_j^c \theta_j \tau_{ij}\right) \quad [10]$$

Donde

$$\tau_{ji} = \exp\left(-\frac{a_{ji}}{T}\right) = \exp\left(-\frac{(u_{ji}-u_{ii})}{RT}\right) \text{ con } \tau_{ji} \neq \tau_{ij} \quad [11]$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum x_j r_j} \text{ y } \theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum x_j q_j} \quad [12]$$

En estas ecuaciones, $r_i$ (un volumen molar relativo) y $q_i$ (un área superficial molecular relativa) son parámetros de especies puras, respectivamente. Estos parámetros se han publicado previamente por Santiago et al. (45), y se muestran en la Tabla 4. Los parámetros $\tau_{ij}$ están relacionados con la energía de interacción por pares a través de $u_{ij}$.

**Tabla 4.** Parámetros de Uniquac, $r_i$ y $q_i$ para las moléculas de interés.

| Componente | $r_i$ | $q_i$ |
|---|---|---|
| hexano | 4,500 | 3,856 |
| heptano | 5,174 | 4,396 |
| ciclohexano | 4,046 | 3,240 |
| benceno | 3,188 | 2,400 |
| EMIM-$EtSO_4$ | 8,393 | 6,626 |

En el modelo NRTL, los parámetros $\propto_{ij}$ se fijan para cada sistema; en ambos modelos (NRTL y Uniquac) se minimiza, con el algoritmo de Nelder y Mead (46), la función objetivo:

$$F = \sum_{k=1}^{m}\sum_{j=1}^{2}\sum_{i=1}^{3}\left(\hat{x}_{ijk} - x_{ijk}\right)^2 \qquad [13]$$

Donde se busca minimizar las diferencias entre la fracción molar calculada $(\hat{x}_{ijk})$ y experimental $(x_{ijk})$ de cada componente en ambas fases. Para cada iteración de la minimización de los parámetros de los modelos es necesario resolver numéricamente el ELL. El error de los modelos se establece con la desviación cuadrática media:

$$DCM = 100\left[\sum_{k}\sum_{i}\sum_{j}\frac{\left[x_{ijk}^{exp} - x_{ijk}^{cal}\right]^2}{6n}\right]^{1/2} \qquad [14]$$

Donde $x_{ijk}^{exp}$ es la fracción molar experimental del componente i en la fase j; en la línea de unión k, $x_{ijk}^{cal}$ corresponde al valor calculado por NRTL o Uniquac y n es el número de líneas de unión.

La Tabla 5 resume los parámetros de interacción binaria en los modelos NRTL y Uniquac; ambos modelos correlacionan adecuadamente los datos experimentales del ELL; Santiago et al. (45, 47), en una revisión bibliográfica de la aplicación de NRTL y Uniquac a sistemas ternarios con LI reporta valores de DCM para NRTL entre 0,06 y 3,25 en 184 líneas de equilibrio de 24 mezclas ternarias y valores de DCM para Uniquac entre 0,115 y 5,349 en 408 líneas de equilibrio de 50 mezclas ternarias.

Las Figuras 8 y 9 muestran los datos experimentales y de correlación en la mezcla ternaria ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$); se observan pequeñas diferencias entre los valores experimentales y las fracciones molares calculadas desde los modelos NRTL y Uniquac. Los valores de DCM reportados para estos modelos son 0,434 y 0,370, respectivamente, y se calculan con la ecuación 14, usando los datos de la Tablas 2 (composición experimental) y 6 (composición calculada con los modelos NRTL y Uniquac).

## CONCLUSIONES

Se determinó experimentalmente a 308,15 K el ELL de las mezclas ternarias hexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$), heptano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$) y ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-$EtSO_4$($x_3$). Selectividades y coeficientes de distribución

**Tabla 5.** Parámetros de interacción con las ecuaciones NRTL y UNIQUAC determinados desde los datos experimentales del ELL a 308,15 K; entre paréntesis valor $\propto_{ij}$ para NRTL.

| Componente i-j | Parámetros | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | NRTL | | | UNIQUAC | | |
| | $g_{ij} - g_{jj}$ (kJ mol$^{-1}$) | $g_{ji} - g_{ii}$ (kJ mol$^{-1}$) | DCM | $\Delta u_{ij}$ (kJ mol$^{-1}$) | $\Delta u_{ji}$ (kJ mol$^{-1}$) | DCM |
| hexano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-EtSO$_4$($x_3$) ($\propto_{ij}$ = 0,11) | | | | | | |
| 1 – 2 2 – 1 | 10,704 | -7,135 | | 3,560 | -1,950 | |
| 1 – 3 3 – 1 | 34,165 | 7,649 | 0,250 | 1367,120 | 0,905 | 0,170 |
| 2 – 3 3 – 2 | 14,055 | -5,975 | | 0,082 | 1,244 | |
| heptano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-EtSO$_4$($x_3$) 308,15 K ($\propto_{ij}$ = 0,12) | | | | | | |
| 1 – 2 2 – 1 | -6,170 | 29,411 | | 1,605 | -1,594 | |
| 1 – 3 3 – 1 | 13,740 | 6,983 | 1,768 | 3,329 | 1,569 | 1,362 |
| 2 – 3 3 – 2 | 21,527 | -3,040 | | 141,453 | -1,654 | |
| ciclohexano($x_1$)+benceno($x_2$)+EMIM-EtSO$_4$($x_3$) 308,15 K ($\propto_{ij}$ = 0,10) | | | | | | |
| 1 – 2 2 – 1 | -2,677 | 2,826 | | 3,301 | -1,839 | |
| 1 – 3 3 – 1 | 2010,544 | 9,179 | 0,434 | 112,185 | 0,308 | 0,370 |
| 2 – 3 3 – 2 | 23,085 | -8,064 | | 80,866 | -1,369 | |

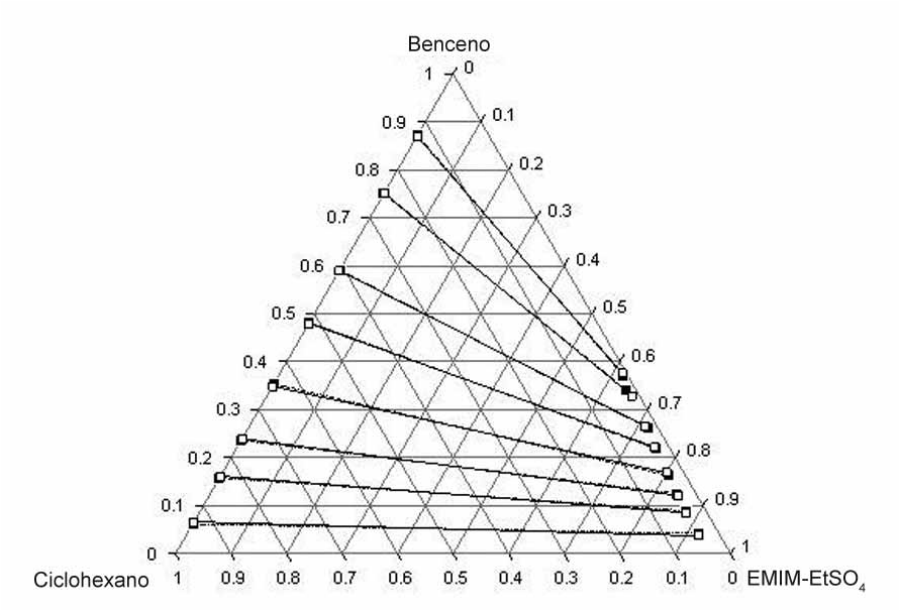


**Figura 8.** Ternario ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$)+ EMIM-EtSO$_4$($x_3$) a 308,15 K: ■: Datos experimentales y ❑: NRTL.

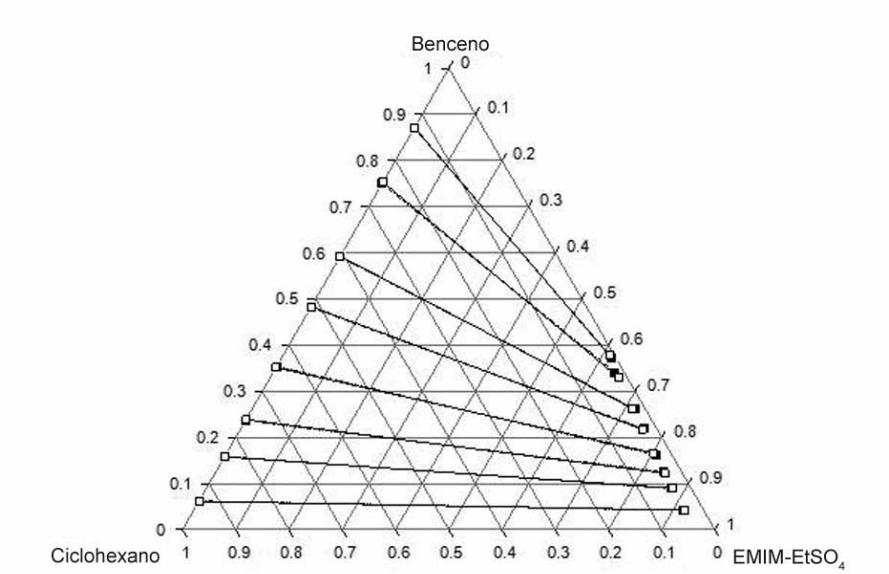


**Figura 9.** Ternario ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$) a 308,15 K: ■: Datos experimentales y ❑: Uniquac.

**Tabla 6.** Composición de las fases en equilibrio calculadas con los modelos NRTL y UNIQUAC para las mezcla ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$) a 308,15 K.

| **Fase rica en hidrocarburo** | | | **Fase rica en LI** | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $x_1^{cal}$ | $x_2^{cal}$ | $x_3^{cal}$ | $x_1^{cal}$ | $x_2^{cal}$ | $x_3^{cal}$ |
| ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$) | | | | | |
| NRTL ($\alpha_{ij} = 0,10$) | | | | | |
| 0,9335 | 0,0665 | 0,0000 | 0,0402 | 0,0374 | 0,9224 |
| 0,8380 | 0,1619 | 0,0001 | 0,0374 | 0,0855 | 0,8771 |
| 0,7604 | 0,2396 | 0,0000 | 0,0349 | 0,1214 | 0,8437 |
| 0,6510 | 0,3489 | 0,0001 | 0,0308 | 0,1687 | 0,8005 |
| 0,5202 | 0,4797 | 0,0001 | 0,0256 | 0,2222 | 0,7522 |
| 0,4102 | 0,5895 | 0,0003 | 0,0209 | 0,2656 | 0,7135 |
| 0,2483 | 0,7508 | 0,0009 | 0,0134 | 0,3291 | 0,6575 |
| 0,1295 | 0,8684 | 0,0021 | 0,0074 | 0,3765 | 0,6161 |
| ciclohexano($x_1$) + benceno($x_2$) + EMIM-Et$SO_4$($x_3$) | | | | | |
| Uniquac | | | | | |
| 0,9387 | 0,0613 | 0,0000 | 0,0350 | 0,0426 | 0,9224 |
| 0,8422 | 0,1578 | 0,0000 | 0,0345 | 0,0898 | 0,8757 |
| 0,7614 | 0,2386 | 0,0000 | 0,0337 | 0,1225 | 0,8438 |
| 0,6487 | 0,3513 | 0,0000 | 0,0317 | 0,1660 | 0,8023 |
| 0,5166 | 0,4834 | 0,0000 | 0,0281 | 0,2179 | 0,7540 |
| 0,4072 | 0,5928 | 0,0000 | 0,0241 | 0,2626 | 0,7133 |
| 0,2471 | 0,7529 | 0,0000 | 0,0162 | 0,3296 | 0,6542 |
| 0,1291 | 0,8709 | 0,0000 | 0,0090 | 0,3787 | 0,6123 |

se determinan desde los datos experimentales; los valores de selectividad son superiores a la unidad en los tres sistemas estudiados y aumentan en el orden ciclohexano < hexano < heptano.

La región de miscibilidad de los sistemas ternarios disminuye en la forma ciclohexano > hexano > heptano; el aumento de la longitud de cadena desde C6 hasta C7 disminuye la solubilidad; por otro lado, el cambio de alifático lineal C6 por ciclohexano tiene una influencia positiva en la solubilidad.

La consistencia de los datos experimentales del ELL se verificó con la linealidad de la ecuación de Othmer-Tobias; los modelos termodinámicos NRTL y Uniquac correlacionan adecuadamente el ELL de las mezclas ternarias. El LI EMIM-$EtSO_4$ puede utilizarse como solvente para extraer benceno desde sus mezclas con hexano, heptano y ciclohexano; los valores de selectividad —superiores a la unidad— favorecen el proceso de extracción, los valores de coeficiente de distribución son inferiores a la unidad y una extracción eficiente va a requerir de una mayor cantidad de LI. Por esta razón, cuando se trabaja en el diseño de un proceso industrial, es necesario encontrar una relación eficiente entre selectividad y coeficiente de distribución que permita obtener una gran cantidad del aromático utilizando la menor cantidad posible de LI; en estos procesos es importante considerar que los LI se pueden recuperar fácilmente.

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la dirección de investigaciones de la Universidad de Pamplona (convocatoria interna 2007-2010) por la financiación del proyecto y a la escuela de Ingeniería Química, Universidad del Valle, en el desarrollo de los códigos de simulación.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Letcher, T.; Redhi, G.; Radloff, S. Liquid-Liquid Equilibria of the Ternary Mixtures with Sulfolane at 303.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 1996. **41:** 634-638.

2. Rappel, R.; de Góis, N.; Mattedi, S. Liquid–liquid equilibria data for systems containing aromatic + nonaromatic + sulfolane at 308.15 and 323.15 K. *Fluid Phase Equilibr.* 2002. **202:** 263-276.

3. Earle, M.; Seddon, K. Ionic liquids. Green solvents for the future. *Pure Appl. Chem.* 2000. **72** (7)**:** 1391-1398.

4. Olivier, H. Recent developments in the use of non-aqueous ionic liquids for two-phase catalysis. *J. Mol. Catal. A*. 1999. **146:** 285-289.

5. Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions. *J. Mol. Catal. A*. 2002. **182-183:** 419-437.

6. Zhu, J.; Chen, J.; Li, C; Fei, W. Centrifugal extraction for separation of ethylbenzene and octane using 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid as extractant. *Sep. Purif. Technol.* 2007. **56:** 237-240.

7. Heintz, A. Recent developments in thermodynamics and thermophysics of non-aqueous mixtures containing ionic liquids. A review. *J. Chem. Thermodyn*. 2005. **37:** 525-535.

8. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* 1999. **99:** 2071-2083.

9. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A. Phase behaviour of 1 methyl-3-octylimidazolium bis[trifluoromethylsulfonyl]imide with thiophene and aliphatic hydrocarbons: The influence of *n*-alkane chain length. *Fluid Phase Equilibr.* 2008. **263:** 176-181.

10. Herbert, M.; Galindo, A.; Montilla, F. Catalytic epoxidation of cyclooctene using molybdenum(VI) compounds and urea-hydrogen peroxide in the ionic liquid [bmim]$PF_6$. *Catal. Commun*. 2007. **8:** 987-990.

11. Chen, P. The assessment of removing strontium and cesium cations from aqueous solutions based on the combined methods of ionic liquid extraction and electrodeposition. *Electrochim. Acta*. 2007. **52:** 5484-5492.

12. Berthod, A.; Ruiz-Ángel, M.; Carda-Broch, S. Ionic liquids in separation techniques. *J. Chromatogr. A*. 2008. **1184:** 6-18.

13. Selvan, M.; McKinley, D.; Dubois, R.; Atwood, J. Liquid–Liquid Equilibria for Toluene + Heptane + 1-Ethyl-3-methylimidazolium Triiodide and Toluene + Heptane + 1-Butyl-3-methylimidazolium Triiodide. *J. Chem. Eng. Data*. **2000.** ***45*** **(5):** 841-845.

14. Letcher, T.; Deenadayalu, N. Ternary liquid–liquid equilibria for mixtures of 1-methyl-3-octylimidazolium chloride + benzene + an alkane at 298.2 K and 1 atm. *J. Chem. Thermodyn*. 2003. **35:** 67–76.

15. Letcher, T.; Reddy, P. Ternary (liquid–liquid) equilibria for mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium (tetrafluoroborate or hexafluorophosphate) + benzene + an alkane at 298.2 K and P = 0.1 MPa. *J. Chem. Thermodyn*. 2005. **37:** 415-421.

16. Deenadayalu, N.; Ngcongo, K.; Letcher, T.; Ramjugernath, D. Liquid–Liquid Equilibria for Ternary Mixtures (an Ionic Liquid + Benzene + Heptane or Hexadecane) at $T$ = 298.2 K and Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Data*. 2006. **51(3):** 988-991.

17. Meindersma, G.; Podt, A.; Haan, A. Ternary liquid–liquid equilibria for mixtures of toluene + n-heptane + an ionic liquid. *Fluid Phase Equilibr.* 2006. **247:** 158-168.

18. Meindersma, G.; Podt, A.; Haan, A. Ternary liquid–liquid equilibria for mixtures of an aromatic + an aliphatic hydrocarbon + 4-methyl-n-butylpyridinium tetrafluoroborate, *J. Chem. Eng. Data*. 2006. **51:** 1814-1819.

19. Maduro, R.; Aznar, M. Liquid–liquid equilibrium of ternary systems 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluo-

rophosphate + aromatic + aliphatic. *Fluid Phase Equilibr.* 2008. **265:** 129-138.

20. García, J.; Fernández, A.; Torrecilla, J.; Oliet, M.; Rodríguez, F. Liquid-liquid equilibria for {hexane + benzene + 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate} at (298,2, 313,2 and 328,2) K. *Fluid Phase Equilibr.* 2009. **282:** 117–120.

21. García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J.; Rodríguez, F. (Liquid + liquid) equilibrium for the ternary systems {heptane+toluene+1-allyl-3-methylimidazolium bis (trifluoromethylsulfonyl)imide} and {heptane+toluene+1-methyl-3-propyl imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} ionic liquids. *J. Chem. Thermodyn.* 2011. **43:** 1641-1645.

22. García, S.; Larriba, M.; García, J.; Torrecilla, J.; Rodríguez, F. Alkil-sulfate-based ionic liquids in the liquid-liquid extraction of aromatic hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn.* 2012. **45:** 68-74.

23. González, E.; Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, A. Separation of Benzene from Linear Alkanes (C6-C9) Using 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Ethylsulfate at T= 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data.* 2010. **55:** 3422-3427.

24. González, E.; Calvar, N.; González, B.; Domínguez, A. Liquid Extraction of Benzene from Its Mixtures Using 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate as a Solvent. *J. Chem. Eng. Data.* 2010. **55:** 4931-4936.

25. González, E.; Calvar, N.; Domínguez, I.; Domínguez, A. Extraction of toluene from aliphatic compounds using an ionic liquid as solvent: Influence of the alkane on the (liquid + liquid) equilibrium. *J. Chem. Thermodyn.* 2011. **43:** 562-568.

26. González, E.; Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, A. Application of [EMim][ESO4] ionic liquid as solvent in the extraction of toluene from cycloalkanes: Study of liquid–liquid equilibria at T = 298.15 K. *Fluid Phase Equilibr.* 2011. **303:** 174-179.

27. González, E.; González, B.; Calvar, N.; Domínguez, A. Study of [EMim] [ESO4] ionic liquid as solvent in the liquid-liquid extraction of xylenes from their mixtures with hexane. *Fluid Phase Equilibr.* 2011. **303:** 227-232.

28. Domínguez, I.; Calvar, N.; Gómez, E. Domínguez, A. Separation of toluene from cyclic hydrocarbons using 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate ionic liquid at T = 298.15 K and atmospheric pressure. *J. Chem. Thermodyn.* 2011. **43:** 705-710.

29. Seoane, R.; Gómes, E.; González, E.; Domínguez, A. (Liquid + liquid) equilibria for the ternary mixtures (alkane + toluene + ionic liquid) at T=298.15 K: influence of the anion on the phase equilibria. *J. Chem. Thermodyn.* 2012. **47:** 402-407.

30. Corderi, S.; Calvar, N.; Gómez, E.; Domínguez, A. Capacity of ionics liquids (EMIM)(NTf2) and (EMPy) (NTf2) for extraction of toluene

from mixtures with alkanes: Comparative study of the effect of the cation. *Fluid Phase Equilibr.* 2012. **315:** 46-52.

31. Martínez, M.; Amado, E. Índices de refracción, densidades y propiedades derivadas de mezclas binarias de solventes hidroxílicos con líquidos iónicos (1-etil-3-metilimidazolio etilsulfato y 1-metil-3-metilimidazolio metilsulfato) de 298,15 a 318,15 K. *Revista Colombiana de Química*. 2011. **40(2):** 247-268.

32. Dike, K. V. Fundamentals of Petroleum, 4th ed., University of Texas, Austin, 1997.

33. Rodríguez, H.; Brennecke, J. Temperature and Composition Dependence of the Density and Viscosity of Binary Mixtures of Water + Ionic Liquid. *J. Chem. Eng. Data*. 2006. **51:** 2145-2155.

34. Arce, A.; Rodríguez, O.; Soto, A. A comparative study on solvents for separation of tert-amyl ethyl ether and ethanol mixtures. New experimental data for 1-ethyl-3-methyl imidazolium ethyl sulfate ionic liquid. *Chem. Eng. Sci*. 2006. **61:** 6929-6935.

35. Aminabhavi, T.; Patil, V.; Aralaguppi, M.; Phayde, H. Density, Viscosity, and Refractive Index of the Binary Mixtures of Cyclohexane with Hexane, Heptane, Octane, Nonane, and Decane at (298.15, 303.15, and 308.15) K. *J. Chem. Eng. Data*. 1996. **41(3):** 521-525.

36. Orge, B.; Rodríguez, A.; Canosa, J.; Marino, G.; Iglesias, M.; Tojo, J. Variation of Densities, Refractive Indices, and Speeds of Sound with Temperature of Methanol or Ethanol with Hexane, Heptane, and Octane. *J. Chem. Eng. Data*. 1999. **44(5):** 1041-1047.

37. Calvar, N.; González, B.; Gómez, E.; Domínguez, A. Experimental densities, refractive indices, and speeds of sound of 12 binary mixtures containing alkanes and aromatic compounds at T = 313.15 K. *J. Chem. Thermodyn*. 2009. **41:** 939-944.

38. Moravkova, L.; Wagner, Z.; Linek, J. (p.Vm.T) measurements of (cyclohexane + nonane) at temperatures from 298.15 K to 328.15 K and at pressures up to 40 MPa. *J. Chem. Thermodyn*. 2007. **39:** 1637-1648.

39. Rodríguez, A.; Canosa, J.; Tojo, J. Physical Properties of the Ternary Mixture Dimethyl Carbonate + Methanol + Benzene and Its corresponding binaries at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*. 1999. **44:** 1298-1303.

40. Alonso, L.; Arce, A.; Francisco, M.; Soto, A. (Liquid + liquid) equilibria of [C8mim][NTf2] ionic liquid with a sulfur-component and hydrocarbons. *J. Chem. Thermodyn*. 2008. **40:** 265-270.

41. Chen, J.; Duan, L.; Mi, J.; Fei, Y.; Li, C. Liquid-liquid equilibria of multi-component systems including n-hexane, n-octane, benzene, toluene, xylene and sulfolane at 298.15

K and atmospheric pressure. *Fluid Phase Equilibr.* 2000. **173:** 109-119.

42. Othmer, D.; Tobias, P. Tie line correlation. *Ind. Eng. Chem.* 1942. **34(6):** 693-696.

43. Renon, H.; Prausnitz, J. Local Compositions in Thermodynamic Excess Functions for Liquid Mixtures. *AIChE J.* 1968. **14:** 135-144.

44. Abrams, D.; Prausnitz, J. Statistical thermodynamics of liquid mixtures: a new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible substances, AIChE J. 1975. **21:** 116-128.

45. Santiago, R.; Santos, G.; Aznar, M. Uniquac correlation of liquid–liquid equilibrium in systems involving ionic liquids: The DFT–PCM approach. *Fluid Phase Equilibr.* 2009. **278:** 54-61.

46. Nelder, J.; Mead, R. A Simplex Method for Function Minimization. *Computer Journal*. 1965. **7:** 308-313.

47. Aznar, M. Correlation of (liquid+liquid) equilibrium of systems including ionic liquids. Braz. J. Chem. Eng. 2007. **24(1):** 143-149.