

# ESTUDIO DE LA DENSIDAD A PRESIÓN DE SISTEMAS BINARIOS Y TERNARIOS DIALQUILCARBONATO + *n*-ALCANO + *p*-XILENO

Ana M. Gayol<sup>a</sup>, Lidia M. Casás<sup>b</sup>, José L. Legido<sup>a</sup>

<sup>a</sup> *Departamento de Física Aplicada, Universidad de Vigo, Lagoas-Marcosende s/n,  
36310 Vigo  
E-mail: [xllegido@uvigo.es](mailto:xllegido@uvigo.es)*

<sup>b</sup> *Laboratoire de Thermique, Énergétique et Procédés (LaTEP), École Nationale  
Supérieure en Génie des Technologies Industrielles, Université de Pau et des Pays de  
l'Adour, rue Jules Ferry, BP 7511, 64075 Pau, France.*

## Resumen

En este trabajo se presenta un estudio experimental de la densidad a presión para los siguientes componentes puros: dimetilcarbonato, dietilcarbonato, *n*-octano, *n*-decano y *p*-xileno, así como el estudio de los sistemas binarios correspondientes y los ternarios dialquilcarbonato + *n*-alcano + *p*-xileno. En todos ellos se ha realizado el estudio en el rango de temperaturas de 288.15 -308.15 K y en el rango de presiones de 0.1 MPa - 40 MPa. Los únicos sistemas previamente estudiados son dimetilcarbonato + *n*-alcano y *p*-xileno + *n*-octano. Los valores de densidad obtenidos experimentalmente se han ajustado mediante la ecuación de Tait, y posteriormente se ha realizado un estudio de predicción de grupos mediante Nitta-Chao.

**Palabras clave:** Densidad a presión, Temperatura, Dialquil carbonato, *n*-alcano, *p*-xileno, Ecuación de Tait, Modelo de Nitta - Chao.

## INTRODUCCIÓN

El potencial de los dialquilcarbonatos orgánicos como sustitutos del aditivo de la gasolina oxigenada es debido a que presentan diversas ventajas frente a los aditivos clásicos: no son tóxicos, son capaces de reducir las emisiones de contaminantes de monóxido de carbono, óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y partículas [1], y además poseen un alto contenido de oxígeno, por lo cual se obtiene un buen octanaje de mezcla y no se produce la separación de fases en una corriente acuosa [2]. Por otra parte, y dadas sus características adecuadas, han sido propuestos como lubricantes de los nuevos refrigerantes, hidrofluorocarbonos y como disolventes de pintura [3].

Es por el gran interés industrial que presenta el uso de los dialquilcarbonatos como aditivos que nuestro equipo de investigación ha realizado un estudio bibliográfico de las propiedades derivadas de la densidad a presión inicialmente de los componentes puros dimetilcarbonato [4-6], dietilcarbonato [6], *n*-octano [4,7-9], *n*-decano [5,7], *p*-xileno y posteriormente de los sistemas binarios y ternarios resultantes de los productos anteriores. Se observa que las propiedades volumétricas de componentes puros fueron estudiadas en un amplio rango de temperatura y presión, así como para el carbonato de dimetilo + *n*-octano [4,10-11] y carbonato de dimetilo + *n*-decano [5,14]. Sin embargo, las propiedades volumétricas para el carbonato de dietilo con estos alcanos son escasas y sólo están disponibles a presión atmosférica [12-14].

Como consecuencia se decidió completar los datos de densidad encontrados en la bibliografía ampliando el rango de temperaturas y presiones para todos los sistemas. Posteriormente se utilizó la ecuación de Tait modificada [14-15] para realizar el ajuste de los valores de densidad, y a partir de estos ajustes se obtuvieron las siguientes propiedades derivadas: coeficientes de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ), coeficiente de compresibilidad isobárica ( $\alpha_p$ ) y la presión interna ( $\pi$ ). Finalmente se utilizó el modelo de Nitta- Chao [16] para realizar la predicción de los valores de densidad y de las propiedades derivadas y comprobar su versatilidad para este tipo de mezclas.

## MATERIAL Y MÉTODOS

En este trabajo se han utilizado los siguientes productos: *n*-octano ( $\geq 99.0\%$  peso), *n*-decano ( $\geq 99.0\%$  peso) y *p*-xileno ( $\geq 99.0\%$  peso), que han sido suministrados por Sigma Aldrich, dimetilcarbonato ( $\geq 99.0\%$  peso) y dietilcarbonato ( $\geq 99.5\%$  peso), los cuales han sido suministrados por Fluka. Todos los productos se han sometido a un proceso de desgasificación en un baño de ultrasonidos, posteriormente al cual se le añade tamiz molecular con la finalidad de eliminar las trazas de humedad y finalmente se mantienen en una atmosfera inerte con argón.

Inicialmente se procedió a la preparación de las diferentes muestras mediante pesada, para lo cual se utiliza una balanza METTLER-AT-261 (Figura 1), que tiene una incertidumbre de  $\pm 10^{-4}$  g. Posteriormente a dicha preparación se midió la densidad de las muestras, tanto de los componentes puros como de los sistemas binarios y ternarios, utilizando un densímetro de tubo vibrante ANTON PAAR DMA 4500 (Figura 2), que tiene una incertidumbre de  $\pm 10^{-5}$  g·cm<sup>-3</sup>. Este equipo se encuentra conectado a una célula externa de alta presión ANTON PAAR DMA 512 P (Figura 3), que permite medir densidades a una presión máxima de 70 MPa. Para estabilizar la temperatura se utilizó un baño termostático PolyScience 9510 y la temperatura se determinó mediante un termómetro de sonda Delta OHM RTD HD 2107.1 (Figura 4), equipado con una sonda de platino, y que tiene una incertidumbre de  $\pm 0.01^\circ\text{C}$ . La presión se genera y se controla mediante un presostato digital RUSKA 7610 (Figura 5). La presión se controla mediante un manómetro digital PC6- 250 A- I-2 (Figura 6), que tiene una incertidumbre de  $\pm 10^{-2}$  MPa. Finalmente, la incertidumbre estimada en la medida de la densidad es de  $\pm 10^{-4}$  g·cm<sup>-3</sup>. El densímetro se calibra según el procedimiento del Lagourette [18] usando vacío y agua como fluidos de calibración, lo que permite obtener una calibración correcta en amplias gamas de presión y temperatura y garantiza asimismo la incertidumbre en la determinación de densidad inferior a  $10^{-4}$  g·cm<sup>3</sup>.



**Figura 1.** Balanza METTLER - AT 261



**Figura 2.** Densímetro ANTON PAAR DSA-5000



**Figura 3.** Célula externa de altas presiones ANTON PAAR DMA 512 P



**Figura 4.** Termómetro con sonda Delta OHM RTD HD 2107.1



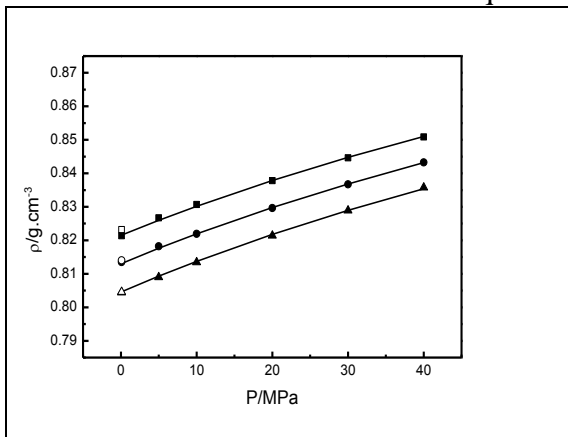
**Figura 5.** Presostato digital RUSKA 7610



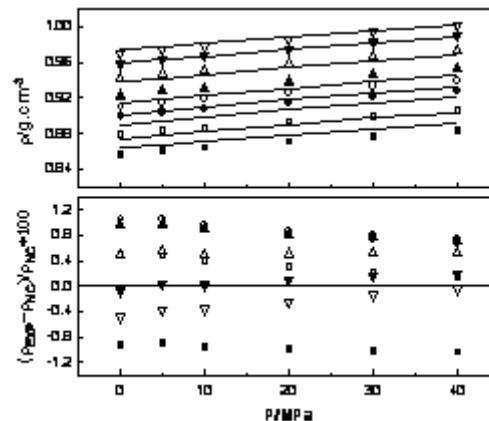
**Figura 6.** Manómetro digital PC6 250A-I-2

## RESULTADOS

En las figuras 7 y 8 se representa la densidad a presión frente a la presión de los sistemas binarios dietilcarbonato + (*n*-decano, *p*-xileno), observando que la densidad aumenta con la presión. Posteriormente se procede al cálculo de los parámetros de compresibilidad isotérmica ( $\kappa_T$ ), expansión térmica isobárica ( $\alpha_p$ ) y presión interna ( $\pi$ ) en todo el rango de concentraciones, realizando una comparación, donde se observa una buena correlación de los resultados que han sido ajustados mediante la ecuación de Tait.



**Figura 7.** Densidad a presión dietilcarbonato + *n*-decano a T= (■) 288.15, (●) 298.15, (▲) 308.15 para  $x_1=0.5032$ , (□) 288.15, (○) 298.15, (△) 308.15 para  $x_1=0.5$



**Figura 8.** Densidad a presión dietilcarbonato + *p*-xileno a T= 298.15 K, para  $x_1$ : (■) 0, (□) 0.1948, (◆) 0.3860, (◇) 0.4688, (▲) 0.5923, (△) 0.7676, (▼) 0.9044, (▽) 1308.15, 308.15 para  $x_1=0.5032$ , (□) 288.15, (○) 298.15, para  $x_1=0.5$

En siguiente tabla (Tabla 1) se muestran los parámetros del modelo de Nitta-Chao [14-16] para el dialquilcarbonato + *n*-alcano y dialquilcarbonato + *p*-xileno:

Grupo	$V_{i0}^*$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$a_i$ / K	$c_i$	$Q_i$
-CH <sub>3</sub>	13.46	23.7	0.338	6.71
-CH <sub>2</sub>	10.25	23.7	0.093	4.27
-OCOO-	23.48	0.6	0.025	8.86
-CH <sub>ar</sub>	7.98	33.28	0.174	3.13
-C <sub>ar-al</sub>	4.70	33.28	-0.127	0.95

Parámetros binarios

$i$	$j$	$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ji} / (\text{J.mol}^{-1})$	$\sigma_{ij}^0 = \sigma_{ji}^0 / (\text{J.mol}^{-1})$	$\sigma'_{ij} = \sigma'_{ji} / (\text{J.mol}^{-1})$
-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2515	0	0
	-CH <sub>2</sub>	2515	0	0
	-OCOO-	2488	0	0
	-CH <sub>ar</sub>	3276	0	0
	-C <sub>ar-al</sub>	3276	0	0
-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>2</sub>	2515	0	0
	-OCOO-	2488	0	0
	-CH <sub>ar</sub>	3276	0	0
	-C <sub>ar-al</sub>	3276	0	0
	-OCOO-	4648	311	412
-OCOO-	-CH <sub>ar</sub>	1254	0	0
	-C <sub>ar-al</sub>	1254	0	0
	-OCOO-	4284	0	0
-CH <sub>ar</sub>	-CH <sub>ar</sub>	4284	0	0
	-C <sub>ar-al</sub>	4284	0	0
	-C <sub>ar-al</sub>	4284	0	0

**Tabla 1.** Parámetros de Nitta-Chao para sistemas binarios dialquilcarbonato +  $n$ -alcano y dialquilcarbonato +  $p$ -xileno.

## CONCLUSIONES

El modelo de Nitta-Chao es útil para realizar predicciones de densidad a alta presión y de los parámetros de las propiedades, presión interna, coeficiente de dilatación isobárica y coeficiente de dilatación térmica. Este modelo se usa para la predicción del comportamiento de mezclas, cuyos componentes contengan grupos metileno, metilo, carbonato y aromáticos.

*Agradecimientos.* Expresamos nuestro más sincero agradecimiento a María Perfecta Salgado González y Sofía Baz Rodríguez por su colaboración en la realización de las medidas técnicas.

## Referencias

- [1] N.S. Roh, B.C. Dunn, E.M. Eyring, J. Dworzanski, H.L.C. Meuzelaar, J.Z. Hu, M.S. Solum, R.J. Pugmire, *Continuous production of diethyl carbonate over a supported CuCl<sub>2</sub>/PdCl<sub>2</sub>/KOH catalyst*, Orlando, Florida, (2002).
- [2] Y. Chen, A. Ying, X. Huang, *J. Solution Chem.* **40**, 849-860 (2011).
- [3] L.R. Rudnick, R.L. Shubkin, *Synthetic Lubricants and High-Performance Functional Fluids*, (1999).
- [4] L. Lugo, M.J.P. Comuñas, E.R. López, J. Fernández, *Fluid Phase Equilib.* **186**, 235-255 (2001).
- [5] J. Troncoso, D. Bessières, C.A. Cerdeiriña, E. Carballo, L. Romaní, *J. Chem. Eng. Data* **49** 923-927 (2004).
- [6] M.J.P. Comuñas, A. Baylaucq, C. Boned, J. Fernández, *Int. J. Thermophys.* **22**, 749-768 (2001).
- [7] J.H. Dymond, J. Robertson, J.D. Isdale, *J. Chem. Thermodyn.* **14**, 51-59 (1982).
- [8] J.W.M. Boelhouwer, *Physica* **26** (1960) 1021-1028.
- [9] M.S. Benson, J. Winnick, *J. Chem. Eng. Data* **16**, 154-157 (1971).
- [10] J.M. Pardo, C.A. Tovar, J. Troncoso, E. Carballo, L. Romaní, *Thermochim Acta* **433**, 128-133 (2005).
- [11] J. Tojo, J. Canosa, A. Rodríguez, J. Ortega, R. Dieppa, *J. Chem. Eng. Data* **49** (2004) 86-93.
- [12] A. Rodríguez, J. Canosa, J. Tojo, *J. Chem. Thermodyn.* **35**, 1321-1333, (2003).
- [13] L. Mosteiro, E. Mascato, B.E. de Cominges, T.P. Iglesias, J.L. Legido, *J. Chem. Thermodyn.* **33**, 787-801 (2001)
- [14] A. Gayol, R.E., Martini, A.E. Andreatta, J.L. Legido, L.M. Casás, *J. Chem. Thermodyn.*, **69**, 193-200 (2014).
- [15] A. Gayol, L.M. Casás, R.E., Martini, A.E. Andreatta, J.L. Legido, *J. Chem. Eng. Data.*, **58**, 758-763 (2013).
- [16] T. Nitta, E.A. Turek, R.A. Greenkorn, K.C. Chao, *AIChE J.* **23**, 144-160 (1977)