



## GRUPO ESPECIALIZADO EN TERMODINÁMICA TEÓRICA Y APLICADA (GETTA)

<b>Entidad</b>	Universidad de Zaragoza		
<b>Departamento</b>	Dpto. de Química Orgánica y Química Física		
<b>Facultad</b>	Facultad de Ciencias		
<b>Investigador Principal</b>	Inmaculada Velasco		
<b>Dirección</b>	C/ Pedro Cerbuna, 12. 50009 Zaragoza		
<b>Tel</b>	+34.976.76.11.97/1201/1200	<b>Fax</b>	+34.976.76.12.02
<b>Email</b>	<a href="mailto:curra@unizar.es">curra@unizar.es</a> <a href="mailto:martal@unizar.es">martal@unizar.es</a> <a href="mailto:sblanco@unizar.es">sblanco@unizar.es</a>	<b>Web</b>	www.

### Presentación

Grupo de investigación consolidado (DGA) especializado en el estudio de propiedades termodinámicas de fluidos y sus mezclas. Su trabajo en investigación le ha llevado a la obtención de financiación continuada en convocatorias públicas competitivas de carácter regional, nacional y europeo. Colabora desde 1994 con empresas del sector energético.

### Actividad investigadora

- 1. Termodinámica de altas presiones:** determinación del ELV; puntos críticos y densidad y velocidad del sonido en regiones subcrítica, crítica y supercrítica. Aplicaciones:
  - Fluidos petrolíferos.
  - Gas natural.
  - Transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub>.
  - Refrigerantes, etc.
- 2. Estudio termodinámico de fluidos moleculares y aplicación a la Biotermodinámica.** Determinación experimental precisa de propiedades en el equilibrio a presión atmosférica.
- 3. Extracción supercrítica con CO<sub>2</sub> y diferentes modificadores de sustancias de interés para la industria agroalimentaria y farmacéutica. Estudio cinético de reacciones de interés orgánico en un medio supercrítico.**
- 4. Modelización del comportamiento de mezclas complejas en un amplio rango de presión y temperatura:**
  - Modelos termodinámicos.
  - EOS.
  - Redes Neuronales Artificiales.

### Oferta de servicios

1. Determinación experimental precisa de propiedades termodinámicas: calorimetría, ELV, propiedades P-V-T, velocidad del sonido, puntos críticos y parámetros de la extracción/reacción supercrítica.
2. Modelización del comportamiento de mezclas con CO<sub>2</sub> y componentes de: fluidos petrolíferos, gas natural, refrigerantes, y otros sistemas de interés biológico.

### Experiencia/Logros

- **5 Contratos de Investigación con ENAGAS, S. A. a través de OTRI y FEUZ.** Desde 1994 a 2002.
- **Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).** Desde 2000 a 2002.
- **18 Proyectos de Investigación MEC, DGA, Universidad de Zaragoza.** Desde 1990 a 2008.

## Infraestructura

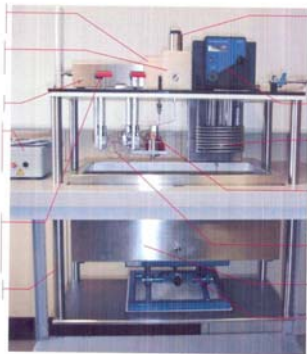
- Calorímetro de flujo.
- Instalación para la determinación de equilibrios líquido-vapor a presión atmosférica por método dinámico.
- Densímetro Anton-Paar a presión atmosférica.
- Densímetro Anton-Paar a alta presión.  $-20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 150^{\circ}\text{C}$  y  $1 \text{ bar} \leq P \leq 400 \text{ bar}$ .
- Instalación para determinar ELV y P-V-T.  $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 150^{\circ}\text{C}$  y  $1 \text{ bar} \leq P \leq 700 \text{ bar}$ .
- Instalación para determinar velocidades del sonido en un amplio rango de presión y de temperatura.  $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 200^{\circ}\text{C}$  y  $1 \text{ bar} \leq P \leq 2000 \text{ bar}$ .
- Instalación para la determinación de puntos críticos por el método de opalescencia.  $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 427^{\circ}\text{C}$  y  $1 \text{ bar} \leq P \leq 200 \text{ bar}$ .
- Instalación de extracción supercrítica.  $20^{\circ}\text{C} \leq T \leq 200^{\circ}\text{C}$  y  $60 \text{ bar} \leq P \leq 687 \text{ bar}$
- Instalación para el estudio de reacciones en medio supercrítico (hasta  $150^{\circ}\text{C}$  y  $410 \text{ bar}$ ).
- Cromatógrafo de gases.

## Palabras claves

Termodinámica, Equilibrio Líquido-Vapor (ELV), Densidad, Compresibilidad, Puntos críticos, Velocidad del sonido, Alta presión, Extracción/reacción supercrítica, Modelización.



*Instalación para la determinación de propiedades críticas utilizando el método de la opalescencia crítica*



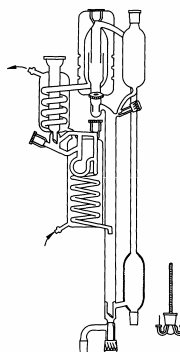
*Instalación para la determinación de equilibrio líquido-vapor y propiedades PVT en un amplio rango de presión y temperatura*



*Equipo de extracción supercrítica*



*Equipo de reacción supercrítica*



*Cuerpo central del ebullómetro dinámico*



*Densímetro Anton Paar de tubo vibrante*

## Oferta Tecnológica

1

## Grupo de investigación

**GRUPO ESPECIALIZADO EN TERMODINÁMICA TEÓRICA Y APLICADA (GETTA)**

## Oferta de servicio

**Termodinámica de altas presiones**

## Resumen

Estudio termodinámico aplicado a sistemas de interés industrial: Fluidos petrolíferos, Gas Natural, Transporte y almacenamiento de CO<sub>2</sub>, Refrigerantes, ...

## Descripción detallada

A lo largo de la cadena de producción de crudo de petróleo y del gas natural, se pueden ocasionar problemas en el almacenamiento y transporte de fluidos, que con frecuencia tiene lugar en condiciones de elevadas presiones y temperaturas (fluidos hiperbáricos). La posibilidad de afrontar dichos problemas requiere de la disponibilidad de datos precisos de una gran variedad de propiedades químico-físicas en esos rangos de trabajo (ELV, densidad, compresibilidad, velocidad del sonido, capacidad calorífica, ...). Hay que tener en cuenta que la bibliografía relacionada rara vez cubre dichos rangos así como la variada composición de las mezclas multicomponentes. Esto nos va a permitir conocer en casos concretos las condiciones óptimas para el transporte y almacenamiento de fluidos (Ej.: el “secuestro” de CO<sub>2</sub> incluye transportarlo en condiciones críticas y como irá acompañado de impurezas será interesante determinar las propiedades críticas de estas mezclas).

Además, estudiando otro tipo de mezclas (ej.: haloalcanos) podremos determinar las propiedades anteriormente citadas en compuestos y mezclas de interés industrial en diversos campos.

## Ensayos específicos

Determinación precisa en un amplio rango de presión y temperatura del Equilibrio Líquido-Vapor; puntos críticos; propiedades volumétricas y derivadas (compresibilidad, factor de dilatación, volúmenes de exceso, ...) y velocidad del sonido de fluidos puros y mezclas (gas-gas, gas-líquido, líquido-líquido).

## Técnicas y equipos

- Instalación densimétrica de tubo vibrante para la determinación del *ELV-PVT* y *propiedades derivadas a altas presiones (hasta 700 bar) y en el rango de temperatura de -20°C a 150°C*.
- *Instalación para la determinación de puntos críticos, utilizando el fenómeno de la opalescencia crítica (hasta 427°C y 200 bar)*.

- Instalación que permite la determinación de la *velocidad del sonido,  $u$ , en un amplio rango de presiones (hasta 2000 bar) y temperaturas (-20°C a 200°C)*.

### Mercado objetivo

- Sector energético (empresas petrolíferas, gasistas)
- Sector medio ambiental (refrigerantes alternativos, cambio climático)

### Aplicaciones al mercado

En el sector energético, resolver problemas en el transporte y almacenamiento de los fluidos petrolíferos y gasistas y en el sector medio ambiental, el estudio de compuestos alternativos a los CFC en el campo de los refrigerantes y la obtención de las condiciones óptimas para el transporte y almacenamiento del CO<sub>2</sub> capturado en las acciones contra el cambio climático.

### Proyectos y contratos destacables

- **5 Contratos de Investigación con ENAGAS, S. A. a través de OTRI y FEUZ.** Con el objetivo de estudiar el comportamiento del Gas Natural que viene de Argel por gasoducto.
- **1 Contrato**, por parte de ENAGAS, de una investigadora perteneciente al Grupo GETTA con el objetivo de diseño y puesta a punto de una estación para la medida de condensados en el Gas Natural transportado por gasoducto en Tarifa.
- **14 Proyectos de Investigación** otorgados por DGA, MCyT/MEC, y la U.Z. para la adquisición de las instalaciones de medida de propiedades críticas, ELV-PVT y velocidad del sonido.

### Publicaciones representativas

- Thermodynamic Properties of Synthetic Natural Gases. 1. Dew-Point Curves of Synthetic Natural Gases and Their Mixtures With Water and Methanol. Measurement and Correlation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2002, 41, 3714.
- Dew points of ternary methane or ethane + carbon dioxide + water mixtures. Measurement and Correlation. *Energy & Fuels*, 2004, 18, 396.
- Dew points of quaternary methane + carbon dioxide + water +methanol mixtures. Measurement and modelling. *Canadian Journal of Chemistry*, 2005, 83, 220.
- Experimental setup to measure critical properties of pure and binary mixtures and their densities at different pressures and temperatures Determination of the precision and uncertainty in the results. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2008, 44, 123.
- Critical properties and high-pressure volumetric behaviour of the carbon dioxide + propane system at  $T= 308.15$  K. Krichevskii function and related thermodynamic properties. *J. Phys. Chem. B* (aceptado, 19-03-2009).

## Oferta Tecnológica

2

<b>Grupo de investigación</b>	<b>GRUPO ESPECIALIZADO EN TERMODINÁMICA TEÓRICA Y APLICADA (GETTA)</b>
<b>Oferta de servicio</b>	<b>Estudio termodinámico de fluidos moleculares y aplicación a la Biotermodinámica</b>

## Resumen

Estudio termodinámico en condiciones de presión atmosférica aplicado a:

- Fluidos moleculares (alcoholes, haloalcanos, ...)
- Sistemas de interés biológico.

## Descripción detallada

El grupo GETTA inició su tarea investigadora en esta línea, intentando establecer una amplia base de datos experimental que sirviera para una posterior modelización que permitiera predecir el comportamiento de sistemas más complejos. El trabajo realizado consiste en un estudio calorimétrico, densimétrico y de equilibrio líquido-vapor de sistemas líquidos conteniendo una gran variedad de fluidos (alcoholes, haloalcanos, aromáticos, ...).

En 1998 y fruto de una colaboración con el Instituto Krebs de Biología Molecular de la Universidad de Sheffield, el grupo aplicó las técnicas anteriormente citadas a sistemas de interés biológico (**Biotermodinámica**) pretendiendo la caracterización y elucidación de interacciones en sistemas conteniendo compuestos modelo de proteínas (péptidos, aminoácidos, etc.).

## Ensayos específicos

Determinación precisa en condiciones de presión atmosférica del Equilibrio Líquido-Vapor, propiedades volumétricas (densidad y derivadas) y calorimétricas para un gran número de sistemas (mezclas orgánicas y sistemas de interés biológico).

## Técnicas y equipos

- Ebulómetro dinámico. Diseñado en la Universidad de la Mediterráneo (Marsella) tiene una precisión en la presión de  $10^{-4}$  atm. y en la composición mejor que  $\pm 0.0012$  (fracción molar).
- Densímetro a presión atmosférica Anton Paar de tubo vibrante con una precisión en la densidad de  $\pm 0.00001$ .
- Calorímetro de flujo Thermometrics con una precisión de  $\pm 1$  J.

### Mercado objetivo

- Sector industrial
- Sector farmacéutico

### Aplicaciones al mercado

En ambos sectores, el conocimiento de las propiedades químico-físicas de las mezclas permite predecir comportamientos de las mismas en el diseño de procesos de obtención y purificación.

### Proyectos y contratos destacables

- **1 Proyecto de Investigación** del MEC para la puesta a punto de una instalación de medida del Equilibrio Líquido-Vapor y propiedades volumétricas.
- **1 Proyecto en la Convocatoria de Infraestructura** del MEC para la adquisición de un Calorímetro de flujo.

### Publicaciones representativas

- Enthalpies of interaction of some alkali-metal halide salts with formamide in water at 25°C. *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, 1988, 84, 3435.
- Enthalpy of interaction of some amides with ammonium methanoate in water at 25°C. Interactions between ionic groups and peptide and hydrophobic groups. *J. Chem. Soc. Faraday trans.*, 1997, 93, 407.
- Excess enthalpies and isothermal (vapour + liquid) equilibria of (1-methyl-2-pyrrolidone + 1-chloroalkane or + $\alpha,\omega$ -dichloroalkane) mixtures. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2008, 40, 973.

**Oferta Tecnológica****3****Grupo de investigación****GRUPO ESPECIALIZADO EN TERMODINÁMICA TEÓRICA Y APLICADA (GETTA)****Oferta de servicio****Extracción/reacción supercrítica****Resumen**

Estudio de las condiciones óptimas para la extracción supercrítica con CO<sub>2</sub> y diferentes modificadores de sustancias de interés para la industria agroalimentaria y farmacéutica.

Estudio de las condiciones óptimas para la realización de diversas reacciones químicas orgánicas en medio supercrítico.

**Descripción detallada**

Las propiedades químico-físicas de los fluidos supercríticos (FSC): Alto coeficiente de difusión, baja viscosidad, baja tensión superficial, elevada densidad, muy pequeña viscosidad cinemática y la más importante alta compresibilidad, determinan que los FSC sean una alternativa interesante al empleo de disolventes convencionales en gran variedad de procesos tanto de extracción como de reacción. El fluido supercrítico más utilizado es el CO<sub>2</sub>, y tiene gran interés el estudio de sus mezclas con sustancias modificadoras que le otorguen carácter polar.

**Ensayos específicos**

- Estudio de la capacidad extractora de diversos fluidos supercríticos en matrices reales.
- Optimización de reacciones orgánicas en medios supercríticos.

**Técnicas y equipos**

- Extractor Supercritical Fluids, modelo SFT-100 que permite trabajar hasta 700 atm. y 200°C.
- Reactor Thar-SFE100 que permite trabajar hasta 150°C y 410 bar.

### Mercado objetivo

- Sector agroalimentario
- Sector farmacéutico
- Sector industrial

### Aplicaciones al mercado

- En el sector agroalimentario, la separación de sustancias deseadas o no a partir de matrices sólidas y/o líquidas relacionadas con dicho sector.
- Obtención de compuestos de interés farmacéutico a partir de plantas medicinales.
- Obtención de compuestos orgánicos con alto rendimiento.

### Proyectos y contratos destacables

- **2 Proyecto de Investigación** de la Universidad de Zaragoza para la adquisición de las instalaciones.

### Publicaciones representativas

Nos encontramos iniciando esta línea de investigación por lo que no hay todavía resultados publicados.

<b>Grupo de investigación</b>	<b>GRUPO ESPECIALIZADO EN TERMODINÁMICA TEÓRICA Y APLICADA (GETTA)</b>
<b>Oferta de servicio</b>	<b>Modelización de procesos</b>

### Resumen

Modelización del comportamiento de mezclas complejas en un amplio rango de presión y temperatura:

- Modelos termodinámicos (UNIFAC, DISQUAC, etc.).
- EOS.
- Redes Neuronales Artificiales.

### Descripción detallada

La obtención de las medidas experimentales detalladas anteriormente, permite tratamientos de modelización para la predicción del comportamiento termodinámico en sistemas más complejos. Así, éste Grupo de Investigación tiene una amplia experiencia con Métodos Termodinámicos de Contribución de Grupos (UNIFAC, DISQUAC, ...), así como con Modelos basados en Ecuaciones de Estado y Modelos Mixtos. También estamos en disposición de modelizar procesos utilizando Redes Neuronales Artificiales, RNA.

### Ensayos específicos

Modelización mediante Métodos de Contribución de Grupos (UNIFAC, DISQUAC, ...)

Modelización con EOS y modelos mixtos.

Modelización con RNA.

### Técnicas y equipos

Software que permite la modelización descrita anteriormente:

- *VLXE*
- *Simulis Thermodynamics*
- *Netral*

### **Mercado objetivo**

Sector Energético y Medio Ambiental

### **Aplicaciones al mercado**

Predicción de las propiedades termodinámicas en mezclas reales y complejas a partir de medidas experimentales realizadas a sistemas sencillos.

### **Proyectos y contratos destacables**

- Dentro de los proyectos nombrados en las ofertas anteriores, se incluyó la adquisición del equipo y software necesario para la modelización.

### **Publicaciones representativas**

En todos nuestros trabajos se lleva a cabo la modelización tras la determinación experimental de propiedades.