

CÁLCULO DEL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LÍQUIDOS PUROS CON ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS.

BIBIAN HOYOS M.

Departamento de Procesos Químicos, Facultad de Minas, Universidad Nacional de Colombia, Medellín

RESUMEN. En este trabajo se presenta una revisión de los cambios que se han producido en los últimos años en las ecuaciones de estado cúbicas de más amplia aceptación y se hace un estudio comparativo del cálculo del volumen específico de once líquidos puros por medio de cinco ecuaciones cúbicas: Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson y Valderrama-Patel-Teja. Este estudio muestra las ventajas (para las sustancias y condiciones termodinámicas analizadas) de la ecuación de Peng-Robinson sobre las otras ecuaciones. Se discuten también algunos aspectos numéricos relacionados.

PALABRAS CLAVE. Ecuaciones de estado cúbicas, Volumen específico de líquidos puros.

ABSTRACT. In this work an overview of the changes that have been produced in the last years in the cubic equations of state of more wide acceptance is presented and a comparative study to calculate the specific volume of eleven pure liquids with five cubic equations is made: Van der Waals, Redlich-Kwong, Soave-Redlich-Kwong, Peng-Robinson and Valderrama-Patel-Teja. This study shows the advantages (for substances and thermodynamic conditions analyzed) of the Peng-Robinson equation over the other equations. Some related numerical aspects are also discussed

KEY WORDS. Cubic equations of state, pure liquids specific volume.

1. INTRODUCCIÓN

Durante los últimos años se han publicado una gran cantidad de artículos relacionados con el cálculo de propiedades de sustancias utilizando ecuaciones de estado cúbicas, pero sólo una pequeña fracción de esos artículos está dedicada al cálculo del volumen específico (o densidad). Esto se debe en gran parte a que cuando se publicó el trabajo de Soave (1972) se encontró que el uso de la ecuación de estado cúbica (E.E.C) que él había desarrollado produce errores de hasta el 38% en el cálculo del volumen específico de hidrocarburos líquidos. En ese mismo año, apareció publicado un artículo de Spencer y Danner en el cual utilizaban una ecuación modificada de Rackett, desarrollada únicamente para el volumen específico de líquidos saturados, y con la cual se obtienen errores del 1% aproximadamente. A partir de ese momento, las E.E.C. fueron prácticamente desechadas para el cálculo del volumen específico de líquidos y el uso de la ecuación modificada de Rackett se extendió ampliamente. Pero lo que muchos tal vez olvidaron es que esta ecuación es útil únicamente en la región alejada del punto crítico (temperaturas reducidas menores que 0.6) y extendieron de manera errónea su uso a todo el intervalo de temperaturas.

Después del trabajo de Soave han aparecido innumerables E.E.C. nuevas pero indudablemente la ecuación de Peng - Robinson (1976) es la que ha

ganado mayor aceptación, especialmente desde que Peneloux y col. (1982) realizaron un estudio en el cual calculan la densidad del líquido para 233 sustancias y reportan una desviación promedio del 5.2% con esta ecuación.

En años recientes, se han publicado E.E.C. que para el cálculo del volumen específico de líquidos funcionan bien en el intervalo que va desde el punto triple hasta el punto crítico con errores globales de alrededor de 0.7 % pero estas ecuaciones requieren dos (Mathias y col., 1989) o tres (Stryek y Vera, 1986; Proust y Vera, 1989; Zabaloy y Vera, 1996; Monnery y col. 1998,) parámetros adicionales para cada sustancia y con los cuales la complejidad de cálculo hace que desaparezca la ventaja que hasta ahora han mantenido de las E.E.C. sobre otras ecuaciones de estado: Requerir pocos parámetros para cada sustancia y tener relativamente baja complejidad de cálculo.

Zabaloy y Vera (1998) publicaron un estudio comparativo con el cálculo del volumen específico del líquido de siete sustancias y en el que concluyen que la ecuación de Peng-Robinson produce mejores resultados que la ecuación modificada de Carnahan-Starling - Stryek - Vera.

Otra ecuación de estado que merece atención es la modificación de Valderrama (1990, 1991) a la ecuación de Patel-Teja (1982) (la que en adelante llamaré ecuación V-P-T). La ecuación de Patel-Teja se

desarrolló de tal manera que se minimizaran las desviaciones en las densidades de líquido saturado de 38 sustancias no polares, pero requiere de dos parámetros adicionales para cada sustancia y resolver una ecuación cúbica adicional para uno de esos parámetros. La modificación propuesta por Valderrama busca generalizar la ecuación de Patel-Teja mediante el uso del factor de compresibilidad crítico (Z_c) y eliminar la necesidad de resolver cualquier ecuación adicional (Valderrama y Cisternas, 1987 presentan una discusión detallada de las ventajas y desventajas de usar Z_c como un parámetro para generalizar ecuaciones de estado). En resumen, según el trabajo de Valderrama, la ecuación V-P-T puede ser empleada para calcular las propiedades de sustancias polares o no polares con la utilización de Z_c para cada sustancia (en contraposición la ecuación de Peng-Robinson se desarrolló considerando $Z_c = 0.307$ para todas las sustancias). Aunque se han presentado estudios con el cálculo de entalpía y entropía con la ecuación V-P-T (Valderrama y Rojas, 1992; Valderrama y De la Puente, 1992) no conozco ningún estudio sistemático sobre el cálculo de volumen específico de líquidos con esa ecuación.

Para hacer un estudio comparativo de los resultados que las E.E.C. de Van der Waals (VdW), Redlich-Kwong (R-K), la modificación de Soave (S-R-K), la ecuación de Peng-Robinson (P-R) y la modificación de Valderrama a la ecuación de Patel-Teja (V-P-T) producen cuando se calculan volúmenes de líquidos puros, he seleccionado once sustancias: los hidrocarburos normales desde el metano al octano, nitrógeno, oxígeno y el agua. La escogencia de estas sustancias se debe (con la excepción del agua) a que las E.E.C. analizadas se desarrollaron principalmente para sustancias no polares y en particular, las cuatro primeras E.E.C. mencionadas se desarrollaron para el cálculo de propiedades de hidrocarburos. La inclusión del agua en esta comparación se debe a su amplio uso en la industria química.

El análisis comparativo que se presenta no pretende ser exhaustivo y es claro que las conclusiones que se puedan derivar estarán restringidas a las sustancias y condiciones termodinámicas estudiadas.

2. ECUACIONES DE ESTADO CUBICAS

Las ecuaciones de estado cúbicas (E.E.C.) se pueden representar en forma general (Schmidt y Wenzel, 1980) como:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a_c \alpha}{v^2 + k_1 bv + k_2 b^2} \quad (1)$$

En la cual α es la función de atracción que depende de la temperatura reducida y los parámetros a_c y b están dados por:

$$a_c = \Omega_a \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \quad (2)$$

$$b = \Omega_b \frac{RT_c}{P_c} \quad (3)$$

Los valores de Ω_a , Ω_b , k_1 , k_2 y α varían según la ecuación de estado que se utilice. En particular, para la ecuación V-P-T:

$$\Omega_a = 0.66121 - 0.76105 * Z_c \quad (4)$$

$$\Omega_b = 0.02207 + 0.20868 * Z_c \quad (5)$$

$$k_1 = \frac{0.57765 - 1.8708 * Z_c}{\Omega_b} + 1 \quad (6)$$

$$k_2 = \frac{1.8708 * Z_c - 0.57765}{\Omega_b} \quad (7)$$

Durante los últimos años, las modificaciones más importantes a la ecuación (1) se han enfocado en plantear nuevas formas para la función de atracción α : la ecuación VdW se emplea con $\alpha = 1$, para la ecuación R-K se utiliza $\alpha = 1/(T_r)^{0.5}$. Soave introdujo un cambio significativo cuando observó que para muchos componentes una grafica de $\alpha^{0.5}$ contra $T_r^{-0.5}$ produce líneas rectas y propuso

$$\alpha^{0.5} = [1 + m(1 - T_r^{0.5})] \quad (8)$$

con

$$m = 0.480 + 1.574\omega + 0.176\omega^2 \quad (9)$$

En la cual ω es el factor acentrico.

Para las ecuaciones P-R y V-P-T se utiliza la ecuación 8 para α pero la ecuación P-R requiere que

$$m = 0.37464 + 1.54226\omega - 0.26992\omega^2 \quad (10)$$

y para la ecuación V-P-T

$$m = 0.46283 + 3.58230(\omega * Z_c) + 8.1941(\omega * Z_c)^2 \quad (11)$$

Zabaloy y Vera (1998) mostraron que formas más complejas de la función α (o de m) no introducen mejoras significativas en el cálculo del volumen específico de líquidos.

La tabla 1 muestra un resumen de los parámetros que se deben utilizar con las ecuaciones de estado consideradas en este trabajo.

Tabla 1. Resumen de los parámetros para las ecuaciones de estado consideradas

Ecuación	k_1	k_2	Ω_a	Ω_b	n	m
VdW	0	0	0.421875	0.12500	1	0
R-K	1	0	0.427470	0.08664	$1/(T_r)^{0.5}$	0
S-R-K	1	0	0.427470	0.08664	Ec. 8	Ec. 9
P-R	2	-1	0.457240	0.07780	Ec. 8	Ec. 10
V-P-T	Ec. 6	Ec. 7	Ec. 4	Ec. 5	Ec. 8	Ec. 11

3. ASPECTOS NUMÉRICOS

La ecuación 1 se puede transformar para producir

$$Z^3 + a_1 Z^2 + a_2 Z + a_3 = 0 \quad (12)$$

en la cual el factor de compresibilidad está definido como:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (13)$$

y

$$\begin{aligned} a_1 &= B(k_1 - 1) - 1 \\ a_2 &= B^2(k_2 - k_1) - k_1 B + A \\ a_3 &= -B(k_2 B^2 + k_2 B + A) \end{aligned} \quad (14)$$

con

$$A = \frac{a_c P \alpha}{R^2 T^2} \quad (15)$$

$$B = \frac{bP}{RT}$$

La ecuación 12 tiene tres raíces y se puede resolver por métodos iterativos o por métodos directos.

Se han propuesto varios métodos iterativos (Sonntag y Van Wylen, 1991) para resolver la ecuación 12 pero

algunos de ellos presentan problemas de convergencia especialmente con las ecuaciones P-R y V-P-T. Un método iterativo que funciona bien con las ecuaciones aquí estudiadas es el método de Bairstow (Monton y col., 1986) el cual encuentra las raíces de la ecuación 12 en forma ascendente y por lo tanto se facilita el logro de la convergencia. Sin embargo, las pruebas preliminares realizadas con el método de Bairstow mostraron problemas debido a la baja velocidad de convergencia en las cercanías del punto crítico para todas las ecuaciones de estado consideradas.

Dentro de los métodos directos para resolver la ecuación 12 se destaca el método de Soave (1986) y los derivados de este (los trabajos de Zabaloy y Vera, 1998 y Zabaloy y Bringnole, 1998). Este método consiste en establecer relaciones "universales" entre variables adimensionales para los componentes puros en la fase saturada. Sin embargo, el problema radica en que estas relaciones "universales" dependen de la E.E.C que se emplee, lo cual hace que el método resulte poco versátil cuando se desea hacer un estudio comparativo entre ecuaciones de estado.

Una forma de resolver estos inconvenientes es emplear la solución analítica presentada por Zhao y Saha (1998) según la cual las tres raíces de la ecuación 12 son:

$$\begin{aligned} Z_1 &= S + U - \sqrt[3]{\frac{a_1}{3}} \\ Z_2 &= -\frac{1}{2}(S + U) - \sqrt[3]{\frac{a_1}{3}} + i\sqrt{\frac{3}{2}}(S - U) \\ Z_3 &= -\frac{1}{2}(S + U) - \sqrt[3]{\frac{a_1}{3}} - i\sqrt{\frac{3}{2}}(S - U) \end{aligned} \quad (16)$$

En la cual $i = (-1)^{1/2}$ y

$$S = \left[M + (Q^3 + M^2)^{1/2} \right]^{1/3} \quad (17)$$

$$U = \left[M - (Q^3 + M^2)^{1/2} \right]^{1/3}$$

con

$$Q = \frac{3a_2 - a_1^2}{9}$$

$$M = \frac{9a_1a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54} \quad (18)$$

En la región de dos fases en equilibrio las ecuaciones 16 a 18 producen tres raíces reales, la raíz mayor corresponde al factor de compresibilidad del vapor y la raíz más pequeña corresponde al del líquido.

4. ESTUDIO COMPARATIVO

En este estudio comparo los resultados del cálculo del volumen específico de líquido saturado para once sustancias a diferentes temperaturas, utilizando las E.E.C. mostradas en la tabla 1. Para cada sustancia consideré 30 puntos igualmente espaciados dentro de cada intervalo de temperatura analizado y cada ecuación

se resolvió de tal manera que reprodujera exactamente el valor de la presión de vapor en esos puntos. Las sustancias escogidas, el intervalo de temperaturas estudiado y las propiedades requeridas para las ecuaciones de estado se muestran en la tabla 2.

Los datos que sirvieron como comparación para el cálculo de las desviaciones de los hidrocarburos (sustancias 1 a 8) los tomé del trabajo de Starling (1973) el cual presenta una base de datos experimentales y utiliza una interpolación con la ecuación de estado de Benedict-Webb-Rubin (BWR) en aquellos puntos para los cuales el dato experimental no está disponible. Los datos del oxígeno, nitrógeno y agua son los reportados en el Perry (1994).

La comparación de los resultados se puede apreciar en las graficas 1 a 6 en las que se muestra el porcentaje de desviación en el volumen específico de líquido saturado ($\% \text{desv} = |(V_{\text{ecuación}} - V_{\text{base datos}})| * 100 / V_{\text{base datos}}$) en función de la temperatura reducida.

La tabla 3 muestra el promedio del valor absoluto de las desviaciones relativas en el cálculo del volumen específico del líquido saturado con respecto al valor reportado en la literatura (el valor entre paréntesis corresponde a la desviación relativa máxima)

Tabla 2. Sustancias Seleccionadas, Intervalos de temperatura reducida analizado y parámetros de las ecuaciones de estado cúbicas

Sustancia	Intervalo de T_r	Peso molecular	T_c (K)	P_c (MPa)	Z_c	\bar{x}
1) Metano	0.478-0.997	16.043	190.55	4.703	0.288	0.011
2) Etano	0.436-0.982	30.070	305.43	4.937	0.285	0.098
3) Propano	0.495-0.984	44.097	369.80	4.245	0.281	0.152
4) Butano	0.627-0.993	58.124	425.20	3.799	0.274	0.193
5) Pentano	0.638-0.981	72.151	469.60	3.374	0.262	0.251
6) Hexano	0.525-0.985	86.178	507.40	2.969	0.260	0.296
7) Heptano	0.545-0.987	100.205	540.20	2.736	0.263	0.351
8) Octano	0.488-0.976	114.232	568.80	2.482	0.259	0.394
9) O ₂	0.452-1.000	31.999	154.77	5.080	0.288	0.021
10) N ₂	0.500-1.000	28.013	126.20	3.394	0.290	0.040
11) Agua	0.422-1.000	18.015	647.29	2.209	0.235	0.344

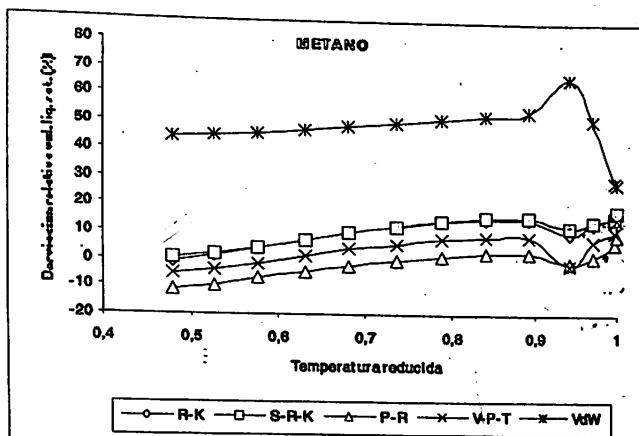


Figura 1. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el metano

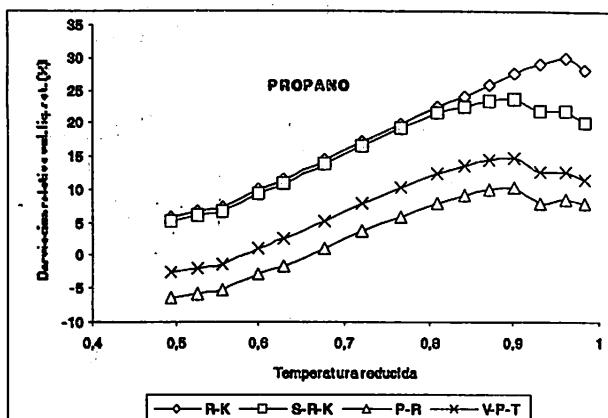


Figura 2. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado para el etano

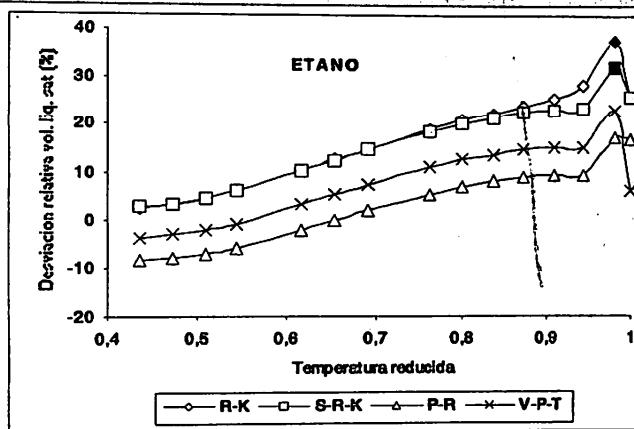


Figura 3. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del propano

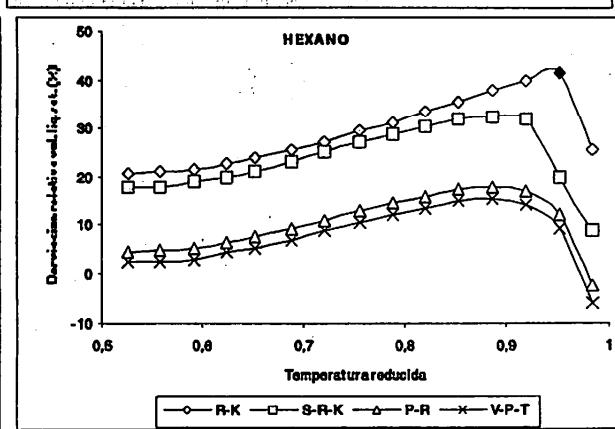


Figura 4. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del hexano

En las figuras 2 a 5 (en las cuales no está dibujada la ecuación de VdW) y en la tabla 3 se aprecia claramente que la ecuación S-R-K no presenta una mejora significativa en los resultados con respecto a la ecuación R-K para las sustancias más livianas y sólo es apreciablemente superior en la región cercana al punto crítico de los hidrocarburos más pesados. Se puede también ver que la ecuación P-R arroja los

mejores resultados para las sustancias livianas (incluidos el nitrógeno y el oxígeno). Para las sustancias más pesadas (desde el pentano al octano) la ecuación V-P-T es levemente superior a la ecuación P-R como se aprecia en las figuras 4 y 5.

Tabla 3. Desviaciones relativas promedio y máxima en el volumen específico de líquidos saturados obtenidos con las E.E.C. (% desv. = $|v_{\text{ecuación}} - v_{\text{base datos}}| * 100 / v_{\text{base datos}}$, los valores entre paréntesis son de porcentaje máximo de desviación y el orden de las sustancias corresponde al mismo de la tabla 2).

Sustancia	VdW (%)	R-K (%)	S-R-K (%)	P-R (%)	V-P-T (%)
1)	47.28 (66.52)	10.51 (18.16)	10.83 (18.16)	4.59 (10.92)	6.25 (14.88)
2)	58.85 (80.40)	17.13 (37.50)	16.10 (32.26)	7.73 (17.41)	9.13 (23.04)
3)	63.66 (87.90)	18.61 (30.05)	16.17 (23.81)	6.23 (10.14)	8.28 (14.71)
4)	70.02 (93.88)	25.07 (37.80)	21.80 (29.37)	8.26 (15.00)	10.27 (17.23)
5)	74.33 (98.46)	27.50 (37.38)	23.02 (28.80)	9.25 (14.56)	7.11 (12.62)
6)	79.01 (104.88)	29.04 (41.36)	23.66 (32.41)	10.64 (17.78)	8.62 (15.23)
7)	81.13 (106.19)	31.29 (54.43)	25.35 (35.55)	11.45 (21.17)	9.92 (18.48)
8)	85.84 (109.99)	32.79 (47.02)	26.36 (38.94)	13.35 (23.57)	11.00 (20.53)
9)	48.90 (61.68)	10.73 (17.84)	10.88 (17.70)	5.03 (10.59)	6.64 (13.79)
10)	50.85 (70.45)	12.05 (27.61)	12.03 (26.39)	5.76 (14.02)	8.05 (20.71)
11)	110.95 (138.80)	53.40 (89.91)	47.18 (59.59)	31.12 (42.47)	17.16 (27.69)

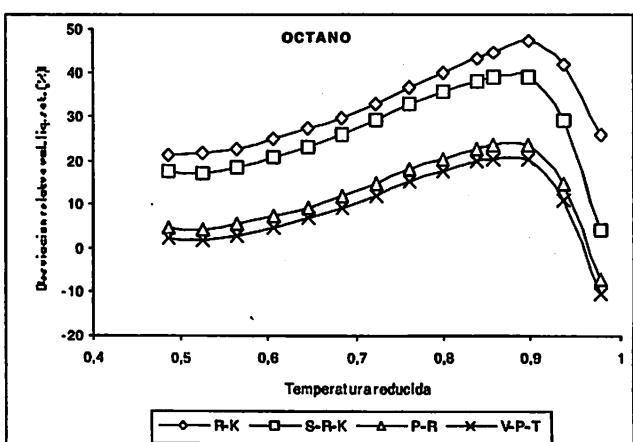


Figura 5. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del octano

Como se puede apreciar en la figura 1 y en la tabla 3, las desviaciones de la ecuación de VdW son mucho mayores que las obtenidas con las otras ecuaciones para todas las sustancias, lo cual era de esperarse ya que la ecuación de VdW es la más simple de todas.

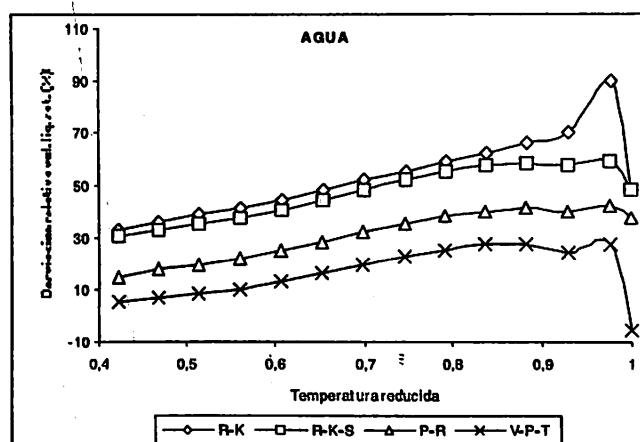


Figura 6. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado del agua

Las cinco E.E.C. presentan un comportamiento "paralelo" entre ellas, en el cual se observa el incremento en la desviación relativa a medida que aumenta la temperatura hasta llegar a las cercanías del punto crítico, región en la cual el comportamiento se invierte. El comportamiento "paralelo" también se puede palpar al observar una tendencia a incrementar la

desviación relativa del volumen específico del líquido a medida que el factor acentrico de las sustancias consideradas crece.

En el caso de una sustancia polar como el agua, para la cual las ecuaciones de R-K, S-R-K y P-R no fueron desarrolladas, la ecuación de V-P-T es superior a las demás, especialmente en las cercanías del punto crítico (figura 6).

5. CONCLUSIONES

Mirando todos estos resultados, parece claro que el desarrollo de las ecuaciones de R-K y S-R-K representó un salto cualitativo relativamente grande cuando se las compara con la ecuación de VdW, pero esas ecuaciones producen resultados prácticamente equivalentes entre sí cuando del volumen específico del líquido saturado de sustancias livianas se trata. Por su parte, la ecuación de P-R representa también una mejora cualitativa importante con respecto a las anteriores ya que reduce los promedios de las desviaciones relativas hasta aproximadamente la mitad de las logradas con las ecuaciones R-K y S-R-K.

Todas las ecuaciones analizadas presentan un máximo en la desviación relativa del volumen específico del líquido saturado en las cercanías del punto crítico y un aumento en la desviación relativa a medida que aumenta el factor acentrico. Los mejores resultados se obtienen con la ecuación de P-R para sustancias con factor acentrico menor que 0.2 y con la ecuación V-P-T para sustancias con factor acentrico mayor.

Aunque la ecuación de V-P-T produce desviaciones levemente menores que la ecuación de P-R para sustancias con factor acentrico mayor que 0.2 (al menos dentro del grupo de sustancias analizadas en este trabajo), la introducción de un nuevo parámetro para cada sustancia (Z_c) y el aumento de la complejidad (representado en las ecuaciones 4 a 7) en la ecuación V-P-T no mejora los resultados de una manera tan apreciable como era de esperarse (comparada con la ecuación P-R que toma un valor constante de Z_c para todas las sustancias), esto es especialmente notable para una sustancia como el agua para la cual la ecuación de P-R sólo es superada ampliamente en las cercanías al punto crítico (aunque esta última comparación es "injusta" con la ecuación P-R ya que ella fue desarrollada para hidrocarburos).

De todo esto se puede llegar a la conclusión que (de entre las E.E.C analizadas) la ecuación de P-R presenta

el mejor compromiso entre complejidad de cálculo (e información requerida) y la bondad de sus resultados

NOMENCLATURA

a_c	= Parámetro de energía atractiva crítica
a_1, a_2, a_3	= Coeficientes de la forma polinomial de la ecuación de estado cúbica (EC. 12)
A, B	= Parámetros reducidos en las E.E.C. (EC. 15)
B	= Parámetro de las E.E.C.
k_1, k_2	= Parámetros de las E.E.C.
m	= Pendiente de la función α
P	= Presión
R	= Constante particular del gas ideal
T	= Temperatura
V	= Volumen específico
Z	= Factor de Compresibilidad

Subíndices

C	= Punto crítico.
r	= Valor de la propiedad reducida.

Abreviaturas

E.E.C.	= Ecuación de estado cúbica
desv.	= Desviación.
P-R	= Peng – Robinsón
R-K	= Redlich – Kwong
S-R-K	= Soave – Redlich – Kwong
VdW	= Van der Waals
V-P-T	= Valderrama – Patel – Teja.

REFERENCIAS

Mathias, P. M., T. Naheiri, y E. M. Oh, A Density Correction for the Peng-Robinson Equation of State. Fluid Phase Eq., 47, 77-87, 1989.

Monnery, W. D., W. Y. Svrcek, y M. A. Satyro. Gaussian-Like Volume Shifts for the Peng-Robinson Equation of State. Ind. Eng. Chem. Res., 37, 1663-1672, 1998.

Monton, J. B., A. V. Orchilles, y M. I. Vázquez., Un Programa Basic para la Obtención de Todas las Raíces de un Polinomio. Ingeniería Química., 18, No 211, 159-163, 1986.

Patel, N. C. y A. S. Teja, A New Cubic Equation of State for Fluids and Fluid Mixtures. Chem. Eng. Sci., 37, 463-473, 1982.

Peneloux, A., E. Rauzy., y R. Freze., A Consistent Correction for Redlich-Kwong-Soave Volumes. *Fluid Phase Eq.*, 8, 7-27, 1982.

Peng, D. Y., y D. B. Robinson, A New Two-Constant Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 15, 59-64, 1976.

Perry, R. H. y C. H. Chilton., Manual del Ingeniero Químico. 3^a Ed. En español. McGraw-Hill 1994.
Proust, P. y J. H. Vera, PRSV: The Stryek-Vera Modification of the Peng-Robinson Equation of State. Parameters for Other Pure Compounds of Industrial Interest. *Can. J. Chem. Eng.* 67, 170-173, 1989.

Schmidt, G. y H. Wenzel, A Modified Van der Waals Type Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, 35, 1503, 1980.

Soave, G., Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State. *Chem. Eng. Sci.*, 27, 1197-1203, 1972.

Soave, G., Direct Calculation of Pure-Compound Vapour Pressures Through Cubic Equations of State. *Fluid Phase Eq.*, 31, 203-207, 1986.

Sonntag, R. E. y G. J. Van Wylen, Introduction to Thermodynamics Classical and Statistical. 3rd Ed. John Wiley and Sons. 1991.

Spencer, C.F. y R. P. Danner, Improved Equation for Prediction of Saturated Liquid Density. *Journal of Chem. Eng. Data.*, 17, 236, 1972.

Starling, K. E. Fluid Thermodynamics Properties for Light Petroleum Systems. Gulf Publishing Company. 1973.

Stryek, R. y J. H. Vera, PRSV: An Improved Peng-Robinson Equation of State for Pure Compounds and Mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* 64, 323-333, 1986.

Stryek, R. y J. H. Vera, PRSV- An Improved Peng-Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures. *Can. J. Chem. Eng.* 64, 333-340, 1986.

Valderrama, J. O. A Generalized Patel-Teja Equation of State for Polar and Non-Polar Fluids and Their Mixtures. *Journal Chem. Eng. Of Japan.* 23, 87-91, 1990.

Valderrama, J. O. Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte I. Ingeniería Química. Vol. 23, No 270. 1991.

Valderrama, J. O. y L. A. Cisternas, On the Choice of a Third (and Fourth) Generalizing Parameter for Equations of State. *Chem. Eng. Sci.*, 42, No 12, 2957-2961, 1987.

Valderrama, J. O. y H. A. De la Puente, Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte III. Ingeniería Química. Vol. 23, No 272. 1991.

Valderrama, J. O. y H. A. De la Puente, Predicción de las Propiedades Energéticas Entalpía y Entropía de Fluidos Utilizando Ecuaciones de Estado. Energia, sep-oct. 115-119, 1992.

Valderrama, J. O. y A. Rojas, Propiedades Termodinámicas de Refrigerantes Utilizando Ecuaciones de Estado. Montajes e Instalaciones., Julio-agosto, 105-109, 1992.

Valderrama, J. O., A. Rojas, y H. A. De la puente, Ecuaciones de Estado para el Cálculo de Equilibrios Líquido-Vapor. Parte II. Ingeniería Química. Vol. 23, No 271. 1991.

Zabaloy, M. S. y J. H. Vera, Cubic Equation of State for Pure Compound Vapor pressures from the Triple Point to the Critical Point. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 829-836, 1996.

Zabaloy, M. S. y J. H. Vera, The Peng-Robinson Sequel. An Analysis of the Particulars of the Second and Third Generations. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 1591-1597, 1998.

Zabaloy, M. S. y E. A. Brignole, Special Algebraic Properties of Two-Parameter Equations of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 1598-1612, 1998.

Zhao, E. y S. Saha, Applications of Complex Domain in Vapor-Liquid Equilibrium Calculations Using a Cubic Equation of State. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 1625-1633, 1998.