

Cálculo del volumen específico de líquidos puros con la ecuación de estado cúbica de Valderrama-Patel-Teja

BIBIAN HOYOS M.¹

RESUMEN

La ecuación de estado cúbica de Valderrama-Patel-Teja (VPT) se desarrolló para calcular las propiedades termodinámicas de sustancias polares o no polares y sus mezclas. En este trabajo se presenta el resultado de aplicar la ecuación VPT para el cálculo del volumen específico de once sustancias puras, y se compara con los resultados obtenidos con la ecuación de Peng-Robinson y la corrección de Peneloux y col. Se discuten también algunos aspectos numéricos relacionados.

INTRODUCCIÓN

En general, no se recomienda calcular el volumen específico de líquidos con ecuaciones de estado cúbicas (EEC), debido a que éstas producen desviaciones grandes que son inaceptables para aplicaciones en ingeniería, y es por eso que sólo una pequeña fracción de la inmensa cantidad de artículos relacionados con EEC tocan el tema.

Desde 1972, la ecuación de estado cúbica de Soave-Redlich-Kwong (SRK) [11] recibió una amplia aceptación para el cálculo de otras propiedades termodinámicas, pero para el cálculo del volumen específico de líquidos fue desechada porque produce desviaciones relativas de hasta el 39%.

Después del trabajo de Soave han aparecido innumerables EEC, pero indudablemente la ecuación de Peng-Robinson (PR) [6] es la que ha ganado mayor aceptación; en 1982, Peneloux y col. [5] realizaron un estudio en el cual calculan la densidad del líquido para 233 sustancias no polares y reportan una desviación global del 5,2% con esta ecuación.

Peneloux y col. propusieron, en ese mismo trabajo, una corrección para el volumen específico de líquidos que se debe usar en unión con la ecuación SRK. Aunque esta corrección es particular para cada sustancia e independiente de la temperatura, intentaron generalizar las constantes utilizadas en la ecuación de corrección por medio del factor de compresibilidad de Rackett.

En 1998, Zabaloy y Vera [25] publicaron un estudio comparativo en el cual calculan el 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-Stryjek-Vera.

Otra ecuación de estado que merece atención es la modificación de Valderrama [17, 18, 20, 23] a la ecuación de Patel-Teja [4] (la que en adelante se denominará como ecuación VPT).

La ecuación de Patel-Teja se desarrolló de tal manera que se minimizaran las desviaciones en las densidades de líquido saturado de 38 sustancias

¹ Departamento de procesos químicos.
Universidad Nacional de Colombia
bahoyos@perseus.unalmed.edu.co.

no polares, pero requiere 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 [19] 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 VPT se puede utilizar para calcular las propiedades de sustancias polares o no polares con el uso de Z_c particular para cada sustancia (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 VPT [21, 22] no se conoce ningún estudio sistemático sobre el cálculo de volumen específico de líquidos con esa ecuación.

En años recientes, se han publicado EEC 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 1%, pero estas ecuaciones requieren dos [1] o tres [2, 8, 15, 16, 25] parámetros adicionales para cada sustancia, y con las cuales la complejidad de cálculo hace que desaparezca la ventaja fundamental de las EEC sobre otras ecuaciones de estado: requerir pocos parámetros para cada sustancia y tener relativamente baja complejidad de cálculo.

Para analizar los resultados que la ecuación VPT produce cuando se calculan volúmenes de líquidos puros se han seleccionado, en este trabajo, once sustancias (los hidrocarburos normales desde el metano al octano; el nitrógeno, oxígeno y el agua); además, para efectos de comparación se utilizan también las ecuaciones PR y la corrección de Peneloux.

La escogencia de estas sustancias se debe (con la excepción del agua) a que las EEC se desarrollaron principalmente para sustancias no polares y, en particular, las dos últimas EEC mencionadas se desarrollaron para el cálculo de propiedades de hidrocarburos. La inclusión del agua en esta comparación se hace para estudiar las bondades de la ecuación VPT para el cálculo de propiedades de sustancias polares.

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

2. ECUACIONES DE ESTADO CÚBICAS

Las EEC se pueden representar en forma general [10] como:

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

en donde 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 k_1 , k_2 , Ω_a , Ω_b y α varían según la ecuación de estado que se utilice. En particular, para la ecuación VPT:

$$k_1 = \frac{0.57765 - 1.8708 * Z_C}{\Omega_b} + 1 \quad (4)$$

$$k_2 = \frac{1.8708 * Z_C - 0.57765}{\Omega_b} \quad (5)$$

$$\Omega_a = 0.66121 - 0.76105 * Z_C \quad (6)$$

$$\Omega_b = 0.02207 + 0.20868 * Z_C \quad (7)$$

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 de Van der Waals se emplea con $\alpha = 1$; para la ecuación de Redlich-Kwong se utiliza $\alpha = 1/(T_r)^{0.5}$. Soave introdujo un cambio significativo cuando observó que para muchos componentes una gráfica de $\alpha^{0.5}$ contra $T_r^{0.5}$ produce líneas rectas, y propuso

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

con

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

en la cual ω es el factor acéntrico.

Para las ecuaciones PR y VPT se utiliza la ecuación (8) para α , pero la ecuación PR requiere que

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

y para la ecuación VPT,

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

Zabaloy y Vera [25] mostraron que formas más complejas de la función α (o de m) no introducen mejoras significativas en el cálculo del volumen específico de líquidos.

3. CORRECCIÓN AL VOLUMEN ESPECÍFICO DE LÍQUIDOS

La corrección externa a la ecuación SRK para el cálculo de volúmenes específicos de líquidos propuesta por Peneloux y col. es:

$$v_{corr} = v_{SRK} - C \quad (12)$$

en donde C es una constante específica para cada sustancia (muchas veces llamada translación del volumen) que se intentó generalizar mediante

$$C = 0.40768(0.29441 - Z_{RA}) \frac{RT_c}{P_c} \quad (13)$$

y el factor de compresibilidad de Rackett se puede calcular [9] como:

$$Z_{RA} = 0.29056 - 0.08775\omega \quad (14)$$

La tabla 1 muestra un resumen de los parámetros que se deben utilizar con las ecuaciones de estado consideradas en este trabajo (los parámetros para las ecuaciones PR y SRK fueron tomados de las referencias [6] y [11] respectivamente).

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

PARÁM.	SRK	PR	VPT
k_1	1	2	Ec. 4
k_2	0	-1	Ec. 5
Ω_1	0.427470	0.457240	Ec. 6
Ω_2	0.08664	0.07780	Ec. 7
α	Ec. 8	Ec. 8	Ec. 8
m	Ec. 9	Ec. 10	Ec. 11

4. ASPECTOS NUMÉRICOS

La ecuación (1) se puede transformar para producir

$$Z^3 + a_1Z^2 + a_2Z + a_3 = 0 \quad (15)$$

en la cual el factor de compresibilidad está definido como:

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (16)$$

y

$$\begin{aligned} a_1 &= B(k_1 - 1) - 1 \\ a_2 &= B^2(k_2 - k_1) - k_1B + A \\ a_3 &= -B(k_2B^2 + k_2B + A) \end{aligned} \quad (17)$$

con

$$\begin{aligned} A &= \frac{a_c P \alpha}{R^2 T^2} \\ B &= \frac{bP}{RT} \end{aligned} \quad (18)$$

La ecuación (15) tiene tres raíces y se puede resolver por métodos iterativos o por métodos directos.

Se han propuesto varios métodos iterativos [13] para resolver la ecuación (15), pero algunos de ellos presentan problemas de convergencia, especialmente con las ecuaciones VPT y PR.

Un método iterativo que funciona bien con las ecuaciones aquí estudiadas es el método de Bairstow [3], el cual encuentra las raíces de la ecuación (15) en forma ascendente, y por 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 (15) se destaca el método de Soave [12] y los derivados de éste (los trabajos de Zabaloy y Vera y Zabaloy y Bringnole [24]).

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 EEC que se emplee, lo cual hace que el método resulte poco versátil cuando se desea hacer una comparación entre ecuaciones de estado.

Una forma de resolver estos inconvenientes es emplear la solución analítica presentada por Zhao y Saha [27], según la cual las tres raíces de la ecuación (15) son:

$$\begin{aligned} Z_1 &= S + U - \frac{a_1}{3} \\ Z_2 &= -\frac{1}{2}(S+U) - \frac{a_1}{3} + \frac{i\sqrt{3}}{2}(S-U) \\ Z_3 &= -\frac{1}{2}(S+U) - \frac{a_1}{3} - \frac{i\sqrt{3}}{2}(S-U) \end{aligned} \quad (19)$$

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

$$\begin{aligned} S &= \left[M + (Q^3 + M^2)^{1/2} \right]^{1/3} \\ U &= \left[M - (Q^3 + M^2)^{1/2} \right]^{1/3} \end{aligned} \quad (20)$$

con

$$\begin{aligned} Q &= \frac{3a_2 - a_1^2}{9} \\ M &= \frac{9a_1a_2 - 27a_3 - 2a_1^3}{54} \end{aligned} \quad (21)$$

En la región de dos fases en equilibrio las ecuaciones (19) a (21) producen tres raíces reales; la raíz mayor corresponde al factor de compresibilidad del vapor, y la raíz más pequeña corresponde al del líquido.

5. ESTUDIO COMPARATIVO

En este breve estudio se comparan los resultados del cálculo del volumen específico de líquido saturado para once sustancias a diferentes temperaturas, utilizando las ecuaciones VPT, PR y la corrección de Peneloux.

Para cada sustancia se consideraron 30 puntos igualmente espaciados dentro de cada intervalo de temperatura analizado y cada ecuación cúbica se resolvió con el valor de la presión de vapor reportado en la literatura para 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 (tomados de Reid, Prausnitz y Polling [9]).

Los datos que sirvieron como base para el cálculo de las desviaciones en los volúmenes específicos de los hidrocarburos (sustancias 1 a 8) son los reportados por Starling [14]. Los del oxígeno, nitrógeno y agua son los reportados en Perry [7].

La comparación de los resultados se puede apreciar en las figuras 1 a 5, en las que se muestra el porcentaje de desviación en el volumen específico de líquido saturado 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)

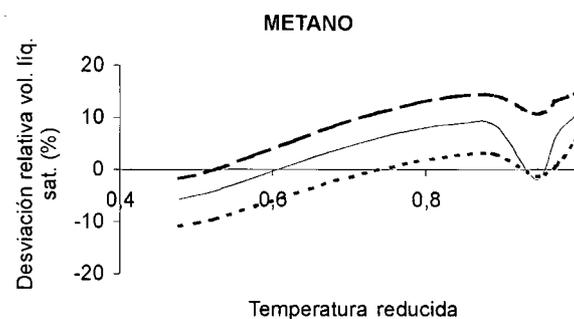


Figura 1. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el metano. (- - -) Peneloux (___) VPT (.....) PR

Tabla 2. Sustancias seleccionadas. Intervalos de temperatura reducida analizados y propiedades requeridas por las ecuaciones de estado cúbicas [9]

Sustancia	Intervalo de T_r	Peso molecular	T_c (K)	P_c (MPa)	Zc	ω
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
II) Agua	0.422-1.000	18.015	647.29	2.209	0.235	0.344

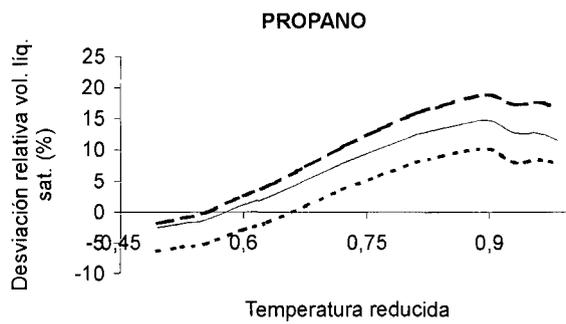


Figura 2. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el propano (- - -) Peneloux (___)VPT (.....)PR

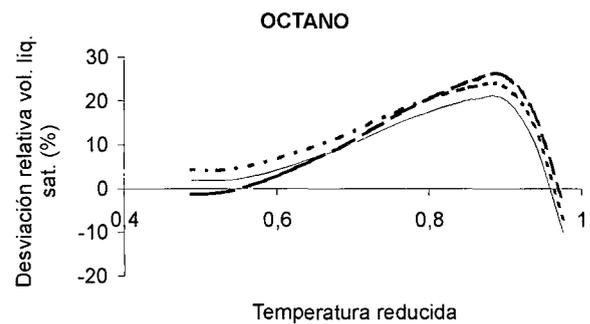


Figura 4. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el octano. (- - -) Peneloux (___)VPT (.....) PR

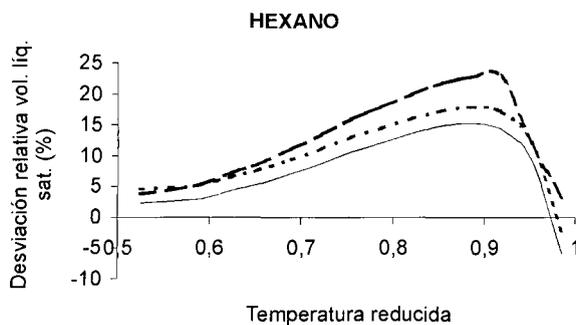


Figura 3. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el hexano. (- - -) Peneloux (___)VPT (.....) PR

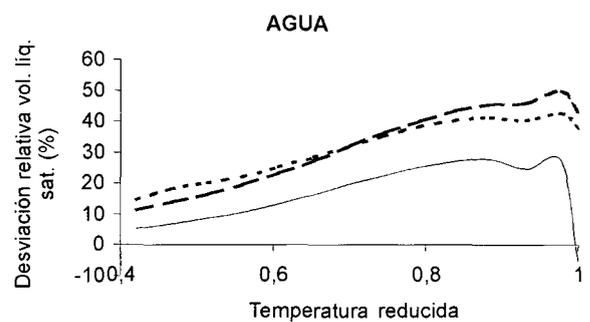


Figura 5. Desviaciones relativas en los volúmenes de líquido saturado calculados para el agua. (- - -) Peneloux (___)VPT (.....) PR

Tabla 3. Desviaciones relativas, promedio y máxima, en el volumen específico de líquidos saturados obtenidos con las EEC ^{a, b}

Sustancia ^c	Peneloux (%)	PR (%)	VPT (%)
I)	9.72 (17.50)	4.59 (10.92)	6.25 (14.88)
2)	12.76 (29.52)	7.73 (17.41)	9.13 (23.04)
3)	10.84 (18.83)	6.23 (10.14)	8.28 (14.71)
4)	14.86 (23.19)	8.26 (15.00)	10.27 (17.23)
5)	14.28 (20.89)	9.25 (14.56)	7.11 (12.62)
6)	12.64 (22.82)	10.64 (17.78)	8.62 (15.23)
7)	12.36 (27.28)	11.45 (21.17)	9.92 (18.48)
8)	12.01 (25.99)	13.35 (23.57)	11.00 (20.53)
9)	9.54 (16.51)	5.03 (10.59)	6.64 (13.79)
10)	9.95 (24.95)	5.76 (14.02)	8.05 (20.71)
II)	31.90 (49.66)	31.12 (42.47)	17.16 (27.69)

a) % Desv. = $|(v_{\text{ecuación}} - v_{\text{líterat}})| * 100 / v_{\text{líterat}}$

b) Valores entre paréntesis son de porcentaje máximo de desviación.

c) El orden de las sustancias corresponde al mismo de la tabla 2.

En las figuras 1 a 5 y en la tabla 3 se aprecia que la ecuación de Peneloux y col., al ser una translación del volumen específico, es una corrección insuficiente, ya que las desviaciones obtenidas con la ecuación SRK dependen de la temperatura. Esta corrección no presenta una mejora con respecto a las otras ecuaciones de estado consideradas aquí, y sólo es levemente superior a la ecuación PR para el octano y el agua en la región lejana al punto crítico ($T_r < 0.7$).

Para las sustancias más pesadas (desde el pentano al octano) la ecuación VPT es superior a la ecuación PR, como se aprecia en las figuras 3 y 4. Se puede ver también que la ecuación PR arroja los mejores resultados para las sustancias livianas (incluidos el nitrógeno y el oxígeno).

En el caso de una sustancia polar como el agua, la ecuación de VPT es ampliamente superior a las demás, especialmente en las cercanías del punto crítico (figura 5).

Las EEC analizadas presentan un comportamiento “paralelo” en cuanto a la variación de la desviación relativa con la temperatura: 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.

También se puede apreciar que la ecuación VPT produce desviaciones menores que las otras ecuaciones para sustancias con factor acéntrico mayor que 0.2, y una tendencia al incremento de la desviación relativa promedio a medida que el factor acéntrico de las sustancias consideradas crece.

6. CONCLUSIONES

Analizando todos estos resultados, parece evidente que la corrección de Peneloux y col. es la que predice de manera más pobre el volumen específico de los líquidos considerados, y no representa ninguna mejora con respecto a las otras ecuaciones

Todas las ecuaciones analizadas presentan un máximo en la desviación relativa del volumen específico del líquido saturado en las cercanías del punto crítico y una tendencia a aumentar la desviación relativa promedio a medida que aumenta el factor acéntrico.

Aunque para las sustancias consideradas, los mejores resultados se obtienen con la ecuación de VPT cuando el factor acéntrico es mayor que 0.2, y con la ecuación PR para sustancias con factor acéntrico menor (al menos dentro del grupo de sustancias analizadas en este trabajo), la introducción de un nuevo parámetro para cada sustancia (Z_c) y la complejidad adicional que implican las ecuaciones (4) a (7) en la ecuación VPT no mejora los resultados del volumen específico de líquido tan apreciablemente como era de esperarse, tanto más cuanto se considera que la ecuación de Patel-Teja original se desarrolló minimizando la desviación relativa en la densidad del líquido saturado.

De todo esto se puede llegar a la conclusión de que para el cálculo del volumen específico de líquidos no polares, la ecuación de PR representa (de entre las EEC analizadas) el mejor compromiso entre complejidad de cálculo (e información requerida) y la bondad de sus resultados. Por otra parte, la ecuación VPT es ampliamente superior para una sustancia como el agua, pero una aseveración general en el sentido de declararla superior para el caso de sustancias polares no se puede hacer aquí y requiere un análisis más detallado, lo cual será motivo de estudio en otro trabajo

NOMENCLATURA

a_c	= Parámetro de energía atractiva crítica
$a_1, a_2,$	
a_3	= Coeficientes de la forma polinomial de la EEC
A, B	= Parámetros reducidos en las EEC
k_1, k_2	= Parámetros de las EEC
m	= Pendiente de la función α
P	= Presión
R	= Constante particular del gas ideal
T	= Temperatura
v	= Volumen específico
Z	= Factor de compresibilidad

Letras griegas

α	= Función de atracción en las EEC
ω	= Factor acéntrico.
Ω_a, Ω_b	= Parámetros en las EEC

Subíndices

C	= Punto crítico
r	= Valor de la propiedad reducida

Abreviaturas

E.E.C.	= Ecuación de estado cúbica
Desv.	= Desviación
PR	= Peng-Robinson
SRK	= Soave-Redlich-Kwong
VPT	= Valderrama-Patel-Teja

BIBLIOGRAFÍA

- 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*. 3a. ed. en español, McGraw-Hill, 1994.
- PROUST, P. y J. H. VERA, "PRSV: The Stryjek-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.
- REID, R. C., PRAUSNITZ, J. M. y POLLING, B. E. *The Properties of Gases and Liquids*. 4th edition. McGraw-Hill Book Company. Singapore, 1987.
- 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*. 3^{ra} Ed. John Wiley and Sons, 1991.
- STARLING, K. E. *Fluid Thermodynamics Properties for Light Petroleum Systems*. Gulf Publishing Company, 1973.
- STRYK, 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.
- STRYK, 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.

21. 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.
22. VALDERRAMA, J. O. y A. Rojas, "Propiedades termodinámicas de refrigerantes utilizando ecuaciones de estado". *Montajes e instalaciones*, julio-agosto, 105-109, 1992.
23. 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.
24. ZABALOY, M. S. y E. A. Brignole, "Special Algebraic Properties of Two-Parameter Equations of State". *Ind. Eng. Chem. Res.* 37, 1598-1612, 1998.
25. 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.
26. 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.
27. 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.