

Características y aplicaciones de las ecuaciones de estado en la ingeniería química. Avances recientes. Parte 1

José Cobas-Rodríguez y Eladio J. Pardillo-Fontdevila***

(Recibido el 28 de mayo de 2002)

Resumen

Se hace una revisión de las principales ecuaciones de estado desde su surgimiento hasta la fecha, con especial énfasis en las ecuaciones de estado cúbicas, las del virial y las basadas en simulación molecular, su aplicación a la ingeniería química de procesos y su conjunción con los métodos de contribuciones de grupos. Otras ecuaciones de estado se tratan en la segunda parte de esta revisión.

----- *Palabras clave:* ecuaciones de estado, métodos de contribución de grupos, ecuaciones.

Characteristics and applications of the equations of state in chemical engineering. Recent advances. Part 1

Abstract

A review dealing with equations of state and its application to process chemical engineering is presented. This section describes cubic and virial equations of state, and recent EOS based on molecular simulation. Other equations of state are presented in the second part of this review.

----- *Key words:* equations of state, group contribution methods, cubic equations of state, virial equations of state, molecular simulation equations of state.

* Centro de Química Farmacéutica. La Habana, Cuba. jcr@cqf.co.cu.

** eladio@cqf.co.cu.

Introducción

La síntesis, el diseño, la optimización y la ingeniería de detalle de los procesos químicos dependen extraordinariamente de la disponibilidad y de la confiabilidad de los datos de las propiedades de las sustancias puras y mezclas involucradas. Si no se conocen los valores de las propiedades o los parámetros de los modelos que las estiman, no es posible realizar ni simulación de procesos, ni estudios de factibilidad. Si los datos o parámetros no son confiables, no se puede garantizar el funcionamiento del equipamiento y la estimación de los costos es inexacta [1]. En los casos en que no se tenga acceso a bases de datos que contengan valores de las propiedades o los parámetros de los modelos, las únicas posibilidades son: medir la propiedad experimentalmente o calcularla con un método de contribuciones de grupos u otra rutina de estimación [1]. Generalmente, la determinación experimental solamente puede realizarla personal muy especializado y resulta muy costosa, por lo que el uso de rutinas confiables de estimación es una opción muy socorrida.

Las ecuaciones de estado (EOS, del inglés Equations of State) se usan ampliamente en la estimación de propiedades termodinámicas. No sólo se usan para predecir el comportamiento PVT (presión-volumen-temperatura), sino también para estimar presiones de vapor, densidades de líquidos, fugacidades, relaciones vapor-líquido y desviaciones de la idealidad de las entalpías, las entropías y otras variables termodinámicas [2].

Por otra parte, los métodos de contribuciones de grupos (GC) [3] consideran la propiedad como una función de la estructura molecular, lo que permite, con el uso de un conjunto relativamente pequeño de grupos, predecir las propiedades de un gran número de compuestos. Los métodos de contribuciones se basan en el hecho de que todas las propiedades macroscópicas están relacionadas con la estructura molecular, la que determina la magnitud y el tipo predominante de fuerzas intermoleculares. Basándose en esta relación, se le asignan factores de peso a las ca-

racterísticas relevantes de la estructura (átomos, grupos atómicos, enlaces, etc.), los cuales determinan la propiedad. A veces ésta no se calcula directamente a partir de las contribuciones, sino que se usa alguna regla o teoría simplificada, la que se corrige usando las contribuciones. De este modo, se realizan estimados fáciles sin necesidad de importantes recursos de cómputo [4]. No obstante, resulta importante que tales métodos sean extrapolables a sustancias complejas, y aplicables a un amplio rango de estructuras, diferenciando los isómeros [4, 5].

Por la importancia de las EOS para los estudios tecnológicos, esta revisión bibliográfica se centra en los avances más importantes en este campo, particularmente en la combinación de las EOS y los GC.

Se ha publicado una enorme cantidad de trabajos acerca del tema, por lo que es absolutamente imposible abarcarlo todo en una revisión, y constantemente aparecen nuevos artículos. Los autores incluyen solamente los artículos más significativos desde el punto de vista histórico y los que recientemente han logrado un progreso en la investigación de las EOS. Las revisiones anteriormente publicadas carecen de actualidad en estos momentos o se limitan a un tipo específico de ecuaciones de estado.

Ecuaciones de estado

Se suele llamar ecuaciones de estado a aquellas que relacionan la presión de un fluido con su volumen molar y su temperatura (ecuaciones de estado térmicas). Aunque también son ecuaciones de estado aquellas que relacionan otras propiedades termodinámicas con la presión, el volumen o la temperatura, como la energía libre de Helmholtz (A), la energía libre de Gibbs (G), la entropía (S), la energía interna (U) y la entalpía (H) (ecuaciones de estado calóricas). Las EOS son el resultado de resolver una ecuación de conservación de la energía [6], de aplicar ciertas ideas empíricas o de tomar una EOS ya reconocida y mejorarla para nuevos grupos de sustancias mediante procedimientos diversos.

Esta revisión se circunscribe a las EOS que tratan las propiedades fundamentales: presión (P), volumen molar (V) y temperatura (T).

Las ecuaciones de estado se desarrollan, en principio, para sustancias puras, pero pueden extenderse a mezclas utilizando las denominadas *reglas de combinación o de mezclado*, que relacionan la composición de la mezcla y los valores de los parámetros de la EOS para las sustancias puras constituyentes de la mezcla.

Las EOS se pueden dividir en los siguientes grupos: ecuaciones cúbicas, ecuaciones del virial, ecuaciones basadas en simulación molecular y ecuaciones a partir de la teoría química. Los siguientes acápites describen cada uno de estos grupos.

Ecuaciones cúbicas

Como ecuaciones cúbicas se conoce a una familia de ecuaciones de estado polinomiales que se caracterizan por ser cúbicas con respecto al volumen. Las ecuaciones cúbicas llegan a un compromiso entre la generalidad y la simplicidad, lo que las hace adecuadas para muchos propósitos [7].

La primera ecuación cúbica que tuvo aplicación práctica satisfactoria fue la conocidísima ecuación propuesta por J. D. Van der Waals en 1873 [7] y que contiene dos constantes, a y b , positivas, que dependen únicamente de las variables críticas de la sustancia. Antes de Van der Waals, otros autores propusieron ecuaciones cúbicas que sólo tienen interés histórico (ver [2]). Cuando a y b son cero se obtiene la conocida ecuación del gas ideal. En la ecuación de Van der Waals, la constante b representa el volumen excluido, es decir, la parte del volumen molar que no es accesible a una molécula debido a la presencia de las otras:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{V^2} \quad (1)$$

Todas las ecuaciones cúbicas posteriores a 1873 provienen de la ecuación de Van der Waals y, al igual que ésta, poseen dos términos con similar significado físico. El segundo término, es el llamado término atractivo. La única EOS cúbica que tiene fundamento teórico es la ecuación de Van der Waals: las demás son modificaciones empíricas de ésta [8].

Aunque la ecuación de Van der Waals tiene interés histórico y teórico, no es cuantitativamente exacta. Por ejemplo, predice que la compresibilidad crítica ($Z_c = (P_c v_c)/(R T_c)$ donde el subíndice c se refiere al punto crítico, Z es la compresibilidad y R es la constante universal de los gases) es 0,375 para cualquier fluido; sin embargo, tal valor, para diferentes hidrocarburos, varía de 0,240 a 0,290; y este rango resulta mayor para otros compuestos. Además, la predicción de la presión de vapor también resulta inexacta [8]. La ecuación de Van der Waals, como toda ecuación cúbica, reporta tres valores del volumen cuando es resuelta. La raíz mayor corresponde al volumen del vapor saturado, la menor al volumen del líquido saturado, y la intermedia no tiene ningún significado físico [7].

El desarrollo moderno de las ecuaciones cúbicas comienza en 1949 [7] con la publicación de la ecuación de Riedlich-Kwong [9]. Riedlich y Kwong hicieron el término atractivo de Van der Waals dependiente de la temperatura, y modificaron ligeramente su relación con el volumen:

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{T^{0.5}V(V + b)} \quad (2)$$

Los valores de compresibilidad crítica calculados con esta ecuación resultan más cercanos a los experimentales, así como los segundos coeficientes viriales si se comparan con los reportados por la ecuación de Van der Waals [8]. Sin embargo, la ecuación de Riedlich-Kwong no es suficientemente exacta para estimaciones de presiones de vapor y densidades de líquidos [8]. Esta ecuación constituyó un modelo considera-

blemente mejor que los existentes en su época y mantuvo su popularidad durante tres décadas [2].

Las reglas de combinación que se usaron para los parámetros de Riedlich-Kwong de las mezclas, fueron las mismas que las sugeridas originalmente por Van der Waals:

$$a = \sum \sum x_i x_j a_{ij} ; b = \sum x_i b_i ; a_{ij} = \sqrt{a_i a_j} \quad (3)$$

El subíndice i se refiere al componente i y el subíndice j , al componente j . El subíndice ij denota la interacción entre la molécula i y la j .

Posteriormente, se realizaron dos importantes mejoras mediante la introducción de las propiedades pseudocríticas del tipo Lorentz-Berthelot para la evaluación de a_{ij} y de parámetros de interacción binarios [2]. La evaluación de a_{ij} mediante este método resulta lo mejor para la determinación de las constantes de la ecuación de Riedlich-Kwong para mezclas, incluso mejor que utilizando las propiedades críticas de la mezcla.

Wilson [10] modificó la dependencia con la temperatura del término atractivo de la siguiente manera:

$$P = \frac{RT}{(V-b)} - \frac{a \cdot \alpha}{[V(V+b)]} \quad (4)$$

$$\alpha = T_r \left[1 + (1,57 + 1,62\omega) \left(\frac{1}{T_r} - 1 \right) \right] \quad (5)$$

Donde ω es el factor acéntrico y el subíndice r se refiere a una propiedad reducida. Sin embargo, fue la modificación de Soave en 1972 [11] la que logró predicciones precisas de la presión de vapor (especialmente por encima de 1 bar) para hidrocarburos ligeros [8]. Soave reemplazó el término dependiente de la temperatura: a/\sqrt{T} por una función $a(T, \omega)$ que involucra la temperatura y el factor acéntrico [2].

$$P = RT/(V-b) - a(T, \omega)/V(V+b) \quad (6)$$

En un principio, el parámetro $a(T, \omega)$ fue formulado para que la ecuación ajustase a datos de presión de vapor de hidrocarburos, con la siguiente expresión como resultado [2]:

$$a(T, \omega) = 0,42748 (R^2 T_c^2 / P_c) \alpha ; \alpha^{0,5} = 1 + (1 - T_r^{0,5}) (0,480 + 1,574\omega - 0,176\omega^2) \quad (7)$$

Con el propósito de extender la ecuación a otras familias químicas, Graboski y Daubert [12] modificaron los coeficientes del término anterior.

$$\alpha^{0,5} = 1 + (1 - T_r^{0,5}) (0,48508 + 1,5517\omega - 0,15613\omega^2) \quad (8)$$

Para la mayoría de las mezclas es posible utilizar las reglas de mezclado de Van der Waals con un parámetro de interacción cruzada. Para sustancias fuertemente polares como el agua, los alcoholes y otras, son aplicables las siguientes modificaciones propuestas posteriormente por el propio Soave [11, 13].

$$\alpha = 1 + (1 - T_r) (m + n \cdot T_r) \quad (9)$$

Donde m y n son parámetros ajustables que deben derivarse de datos experimentales de presión de vapor de los compuestos puros. La aplicación de esta EOS a mezclas requiere de dos parámetros de interacción binarios, uno para a y otro para b .

Peng y Robinson [14] desarrollaron una de las más exitosas EOS cúbicas. En esta ecuación, como en la de Soave-Riedlich-Kwong, los parámetros se expresan en función de la presión, la temperatura crítica y el factor acéntrico.

La ecuación ofrece mejor descripción del fluido en la vecindad del punto crítico, en especial en el cálculo de la compresibilidad crítica y la densidad del líquido [2]. Además, sus reglas de mezclado utilizan un solo parámetro de interacción binario, independiente de la temperatura, la presión y la composición. Esta ecuación es aplicable fundamentalmente a procesos relacionados con la industria del petróleo [8]. La ecuación es la siguiente:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} \quad (10)$$

En el punto crítico:

$$a(T_c) = 0,45724 R^2 T_c^2 / P_c; \quad b(T_c) = 0,07780 R^2 T_c / P_c; \quad z = 0,307 \quad (11)$$

A otras temperaturas, el parámetro $a(T)$ se corrige como:

$$a(T) = a(T_c) \alpha(T_r, \omega) \quad (12)$$

De manera similar al tratamiento dado por Soave, se utilizan correlaciones en términos de presión de vapor por encima del punto crítico:

$$\alpha^{0,5} = 1 + (1 - T_r^{0,5}) (0,37464 + 1,5422\omega - 0,26992\omega^2) \quad (13)$$

La ecuación de Peng-Robinson predice un valor de compresibilidad crítica de 0,307. Este valor, para muchas sustancias no polares, es más cercano al real que los predichos por otras EOS de dos parámetros. Esto explica en parte el porqué la ecuación de Peng-Robinson es capaz de predecir valores de densidades de líquidos más precisos que la ecuación de Soave-Riedlich-Kwong [2]. Sin embargo, para la predicción de fugaci-

dades, ambas ecuaciones ofrecen resultados similares [2].

Las reglas de combinación para la rutina de cómputo de Peng-Robinson son similares a las de otras EOS cúbicas, pero en este caso se le presta más atención al parámetro de interacción binario, el cual es considerado esencial para la estimación del parámetro a de la mezcla.

$$a_{ij} = (1 - k_{ij}) \sqrt{a_i a_j} \quad (14)$$

Donde k_{ij} es un parámetro ajustable. Los parámetros de interacción binarios se calculan mediante optimización de valores de puntos de burbuja en un rango apropiado de presión y temperatura. Tales parámetros sólo aparecen reportados para algunos sistemas.

Una buena manera de determinar los valores de las constantes de las EOS cúbicas es mediante regresión estadística de datos PVT (presión-volumen-temperatura) experimentales. Sin embargo, tales datos frecuentemente no están disponibles.

El hecho de que las isothermas de presión versus volumen para fluidos puros, tengan un punto de inflexión en el punto crítico, permite calcular las constantes de las ecuaciones cúbicas.

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,C} = \left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2} \right)_{T,C} = 0 \quad (15)$$

Si se sustituye una EOS en la ecuación anterior, se obtiene un sistema de ecuaciones, cuya solución proporciona el valor de las constantes a y b . Al ser calculados estos valores usando sólo la información del punto crítico, los resultados no son buenos. Sin embargo, pueden utilizarse en caso de que no se disponga de mayor información. Los mejores valores son los que se obtienen con el uso de correlaciones que involucran las constantes críticas, el factor acéntrico y da-

tos experimentales de equilibrio de sustancias puras y mezclas.

El factor acéntrico es una magnitud que fue introducida por Pitzer [7] como tercer parámetro de la teoría de los estados correspondientes. Su valor está definido en relación con la presión de vapor [7]:

$$\omega = -\log_{10}(P_r)_{T_r=0,7} - 1,000 \quad (16)$$

La relación anterior surge de la observación experimental de que para moléculas simples (moléculas esféricas, no polares, con interacciones débiles) como argón, criptón o xenón, esta magnitud es igual a cero [7]. Es decir, el factor acéntrico caracteriza la complejidad de la molécula (el alejamiento de la esfericidad).

Una línea seguida por diversos investigadores con el propósito de mejorar las EOS ha sido introducir constantes adicionales a la ecuación. Por ejemplo, Schmidt y Wenzel [15] usaron directamente el factor acéntrico como tercer parámetro de la siguiente manera:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + (1 + 3\omega)b \cdot V - 3\omega \cdot b^2} \quad (17)$$

A su vez, Patel y Teja [16] introdujeron una constante c en el término atractivo de la ecuación de Van der Waals:

$$P = \frac{R \cdot T}{V - b} - \frac{a}{V^2 + (b + c)V - b \cdot c} \quad (18)$$

La constante c depende de la sustancia y se estima a partir de datos experimentales. Con esta ecuación se logra una buena representación del comportamiento PVT y la predicción de otras propiedades como la entalpía y la entropía. Además, puede aplicarse satisfactoriamente a compuestos polares. Su extensión a mezclas puede

realizarse usando cualquiera de las reglas de combinación que se han mencionado anteriormente.

Otros autores se han dedicado al desarrollo de funciones $a(T)$ de distinta forma matemática. Un ejemplo de esto es la ecuación Peng-Robinson-Stryjek-Vera (PRSV) de Stryjek y Vera [17], una modificación de la ecuación Peng-Robinson. Adroulakis *et al.* [18] y Melhern *et al.* [19] hicieron también modificaciones a la ecuación de Peng-Robinson. Twu *et al.* [20, 21] desarrollaron una nueva función $\alpha(T, \omega)$ para las EOS de Peng-Robinson y Soave-Riedlich-Kwong que resulta lineal con respecto al factor acéntrico, lo que permite su extrapolación a diferentes hidrocarburos.

Por otro lado, Huang y Radosz [22] desarrollaron una modificación de la ecuación de Soave-Riedlich-Kwong aplicable a mezclas de compuestos con puentes de hidrógeno. Esta modificación, llamada CPA (Cubic Plus Association), combina la EOS de Soave-Riedlich-Kwong con la teoría de la perturbación de Wertheim [22].

Pheneloux *et al.* [23] adicionan una constante al volumen en la EOS de Soave-Riedlich-Kwong. Este tipo de modificación conocida como traslación de volumen, permite predecir volúmenes críticos con adecuada exactitud y mejorar la estimación de las densidades de líquidos. Sin embargo, resulta necesario estimar esta nueva constante a partir de información experimental.

Adachi y Lu [24] propusieron una nueva EOS cúbica de cuatro parámetros, que no es más que una doble traslación de volumen de la EOS de Van der Waals. La constante a se consideró dependiente de la temperatura. Los autores, en otro artículo [25], proponen nuevas reglas de combinación para esta ecuación, basadas en las convencionales y reportan un nuevo método para el cálculo de densidades de mezclas utilizando diferentes EOS para cada uno de los componentes. En estos casos, las mejoras obtenidas conllevan mayor complejidad de los modelos matemáticos involucrados.

Karlström [26] introduce tres parámetros adicionales en la ecuación de Soave-Riedlich-Kwong; dos de ellos multiplican las expresiones de Soave de las constantes a y b y el tercero realiza una traslación de volumen. Estos tres parámetros son correlacionados por el autor con el factor acéntrico y la temperatura reducida.

Las ecuaciones de Soave-Riedlich-Kwong y de Peng-Robinson, así como sus modificaciones, son muy utilizadas en el cálculo de K , la relación entre la composición del vapor y del líquido para un componente dado, necesaria para el diseño de columnas de destilación y separadores *flash* [27]. Estas ecuaciones también se aplican en el análisis de diagramas de curvas de residuos para la selección de agentes de separación por destilación azeotrópica [27]. Tales ecuaciones se utilizan, además, en la modelación de solubilidades de fluidos supercríticos [27]. Segura *et al.* [28] reportan la utilización de ecuaciones cúbicas en la predicción del comportamiento azeotrópico binario.

Las ecuaciones de Soave-Riedlich-Kwong y de Peng-Robinson son muy usadas en la simulación del comportamiento volumétrico y de fase en yacimientos de gas natural [29], así como en el diseño de su tecnología de extracción y procesamiento.

Las ecuaciones cúbicas constituyen la familia de EOS más utilizadas en la industria química de procesos, debido a su relativa sencillez y a los buenos resultados que se obtienen bajo condiciones cambiantes [8]. Estas ecuaciones utilizan pocas constantes en comparación con otras EOS (por ejemplo, las ecuaciones del virial), y han sido satisfactoriamente correlacionadas con parámetros moleculares, de tal manera que puedan utilizarse para sustancias acerca de las cuales no se posean datos experimentales [2].

La disponibilidad de información acerca de las constantes de las EOS cúbicas es limitada, fundamentalmente porque no existen suficientes datos experimentales.

Para la solución de las EOS cúbicas se necesita de un método numérico. No obstante, debido a su carácter cúbico, se logra la convergencia rápidamente, por lo que su solución no constituye un problema computacional.

Otra de las limitaciones de las ecuaciones cúbicas es que los resultados obtenidos a presiones muy altas (sobre todo en la vecindad del punto crítico) y a presiones muy bajas (menos de 1.333 Pa) no son satisfactorios [8]. Se ha tratado de resolver este problema mediante la traslación de volumen y la adición de nuevos parámetros a las EOS cúbicas, sin lograrse hasta el momento una solución definitiva [8].

Las ecuaciones cúbicas pueden utilizarse para sustancias apolares como hidrocarburos y gases inorgánicos (de ahí su gran utilización en la industria del petróleo), sin embargo, no son adecuadas para sustancias polares y asociadas, y para moléculas grandes de forma alargada [8].

Ecuaciones del virial

Las ecuaciones que relacionan el factor de compresibilidad con el volumen, la presión o la densidad usando series de potencias, se denominan ecuaciones de estado del virial y tienen la siguiente forma:

$$z = \frac{P \cdot V}{R \cdot T} = 1 + \frac{B}{V} + \frac{C}{V^2} + \dots = \quad (19)$$

$$1 + B \cdot \rho + C \cdot \rho^2 \dots = 1 + B' \cdot P + C' \cdot P^2 \dots$$

Donde ρ es la densidad del fluido, A, B, \dots son las constantes de la ecuación. Esta ecuación fue originalmente propuesta por Thiesen [2] a partir de una base puramente teórica. Más tarde fue derivada por Ursell [2] a partir de un análisis de mecánica estadística de las fuerzas intermoleculares. A partir de tal análisis Ursell concluyó que el coeficiente B corresponde a la interacción entre pares de moléculas, C entre triples y así sucesivamente [2]. Cuando los coeficientes

del virial toman valor cero se obtiene la conocida ecuación del gas ideal.

La palabra virial significa fuerza [30]. La aplicación de la teoría virial va más allá del comportamiento PVT, es decir, los mismos coeficientes se utilizan para la descripción de otras propiedades de los gases como viscosidad, velocidad del sonido y capacidad calorífica. Una consecuencia muy útil de la teoría virial es la relación exacta entre los coeficientes de la mezcla y la de los componentes puros. Esta EOS es la única en que una sola teoría sustenta la forma de la ecuación y de la regla de mezclado.

Dymond y Smith [31] publicaron una amplia recopilación de datos de segundos y terceros coeficientes viriales. Gibbon [32] recoge un conjunto de métodos teóricos para la evaluación de segundos coeficientes viriales a partir de diferentes funciones de potencial. Hayden y O'Connell [33] desarrollaron una correlación generalizada para la estimación de los segundos coeficientes viriales que incluye los momentos dipolares y el radio de giro. Tarakad y Danner [34] también han desarrollado correlaciones similares. Para tales correlaciones se han aplicado diferentes reglas de combinación, muchas de ellas similares a las ya explicadas, pero ninguna permite el uso general [2].

Esta EOS se aplica a gases, ya que la serie de potencias diverge cuando se utiliza en la fase líquida. Es muy utilizada en el cálculo de las fugacidades de la fase vapor en la estimación del ELV [3]. Sus reglas de combinación teórica han servido de base para reglas aplicadas a otras EOS [8].

La conocida ecuación virial de Benedict, Webb y Rubin [35] fue creada como un mejoramiento de la ecuación de Beattie-Bridgeman [2].

$$P = R \cdot T \cdot \rho + \left(B_0 \cdot R \cdot T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} \right) \rho^2 + \left(b \cdot R \cdot T - a \right) \rho^3 + a \cdot \alpha \cdot \rho^6 + \frac{c}{T^2} \rho^3 \quad (19)$$

$$(1 + \gamma \cdot \rho^2) \exp(-\gamma \cdot \rho^2) \quad (20)$$

Donde todos los símbolos distintos a P, R, T y ρ son constantes de la ecuación. La EOS de Benedict, Webb y Rubin define la presión o la compresibilidad como un polinomio de la densidad, con coeficientes que dependen de la temperatura, y un término exponencial que sustituye los términos de orden superior del polinomio. Con la adición de este término exponencial se corrige la incapacidad de la ecuación de Beattie-Bridgeman de representar el comportamiento de líquidos y gases en la cercanía de punto crítico [2].

Para la evaluación de los ocho parámetros de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin se emplean datos PVT de gases, propiedades críticas y presiones de vapor. Para mayor exactitud debe emplearse un juego de parámetros para cada sustancia. Muchas evaluaciones y correlaciones de los parámetros han sido reportadas [2]. En el artículo original, los autores de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin publicaron los valores de las constantes para doce hidrocarburos. Cooper y Goldfrank [36] reportaron 52 juegos de parámetros que abarcan 38 sustancias y adicionalmente desarrollaron correlaciones en función del factor acéntrico. Novak *et al.* [2] evaluaron 38 juegos de parámetros para 32 compuestos, incluyendo gases e hidrocarburos que no aparecen en otras referencias. Gómez-Nieto y Todos [37, 38] cubrieron el etanol y la acetona. Orye obtuvo los parámetros para veinte sustancias a temperaturas criogénicas [2]. Nishiumi [39] extendió la ecuación a 92 compuestos polares, adicionando tres parámetros extra.

Los cálculos con la EOS de Benedict-Webb-Rubin son más complejos que con las EOS cúbicas debido a su alta no linealidad, por lo que se necesita de un método numérico como Newton-Raphson para obtener valores de densidad o compresibilidad.

Una ventaja de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin es su extensión a mezclas usando las siguientes reglas de combinación:

$$M = \left(\sum x_i r_i M_i \right)^r \quad (21)$$

Donde M se refiere a cualquier constante de la EOS BWR, $r = 1$ para B_0 , $r = 2$ para A_0 , C_0 , γ y $r = 2$ para los otros cuatro parámetros. Bishnoi y Robinson [40] incorporaron coeficientes de interacción binarios para cuatro de los parámetros, y ese mismo año reportaron los valores de k_{ij} para doce sustancias [41]. Labinov *et al.* [2] correlacionaron k_{ij} con el número de átomos de carbono de n-alcenos. Nishiumi y Saito [42] desarrollaron otra correlación en función de las relaciones de volúmenes críticos de los componentes y comprobaron la estimación del equilibrio líquido-vapor para 125 sistemas binarios.

En la literatura pueden encontrarse varias modificaciones de la ecuación de Benedict-Webb-Rubin. Yamada [43] desarrolló una ecuación generalizada con dieciséis parámetros que ofrece buenos resultados para valores de densidades reducidas tan altos como 2,8, y además comprobó su aplicación a mezclas. McCarty [44] aplicó al metano una modificación con 33 constantes. Nishiumi [39] utilizó con hidrocarburos pesados (C10-C20) una ecuación de quince parámetros y los correlacionó con la temperatura crítica, el volumen crítico y el factor acéntrico. Kedge y Trebble [45] han propuesto recientemente una modificación de seis parámetros dependientes de la temperatura. Dichos parámetros se ajustaron con datos experimentales para el metano que abarcan: presión de vapor, volumen específico del vapor y el líquido saturado y entalpías de vaporización. La modificación más ampliamente aceptada es la de Starling [46]:

$$P = R \cdot T \cdot \rho + \left(B_0 \cdot R \cdot T - A_0 - \frac{C_0}{T^2} + \frac{D_0}{T^3} - \frac{E_0}{T^4} \right) \rho^2 + \left(b \cdot R \cdot T - a - \frac{d}{T} \right) \rho^3 + \alpha \left(a + \frac{d}{T} \right) \rho^6 + \frac{c}{T^2} \rho^3 (1 + \gamma \cdot \rho^2) \exp(-\gamma \cdot \rho^2) \quad (22)$$

Esta ecuación es capaz de predecir propiedades a temperaturas reducidas tan bajas como 0,3 y a densidades reducidas tan altas como 3,0, y es utilizable en el rango criogénico. El autor reportó los valores de las constantes y correlaciones de cálculo para dieciocho sustancias. Lin y Hopke [47] aplicaron esta ecuación a mezclas de nitrógeno con metano, etano y propano. Ellos utilizaron 21.000 puntos experimentales de densidad, entalpía, presión de vapor y relaciones de vaporización.

Las EOS de Benedict-Webb-Rubin y de Benedict-Webb-Rubin-Starling son ampliamente utilizadas en la industria y reportan estimaciones superiores a las cúbicas, por ejemplo, en cálculos termodinámicos de sistemas criogénicos. No obstante, para diseño y simulación de operaciones de destilación en las cuales la EOS debe resolverse varias veces, se prefieren las EOS cúbicas, ya que consumen menos tiempo de cómputo.

Ecuaciones basadas en simulación molecular

Por EOS obtenidas a partir de simulación molecular se entiende fundamentalmente aquellas que se derivan de funciones de potencial. Las funciones de potencial describen las fuerzas intermoleculares de atracción y repulsión. Dado que una EOS puede considerarse formada por dos términos, uno que relaciona la presión con las interacciones moleculares de atracción y otro con las de repulsión (el ejemplo clásico es la ecuación de Van der Waals) es posible desarrollar nuevas ecuaciones de estado a partir de distintos modelos de funciones de potencial.

Una línea de trabajo ha sido el desarrollo de una ecuación virial para la presión de repulsión, dada la conexión que proporciona la mecánica estadística entre el segundo coeficiente virial y la función de potencial. Sin embargo, las expresiones que se obtienen integrando esta ecuación resultan muy complejas, por lo que generalmente se utiliza una serie de Taylor como aproximación:

$$P_R = \frac{R \cdot T}{V} (1 + 4\eta + 10\eta^2 + 18,36\eta^3 + 28,3\eta^4 + \dots) = \frac{R \cdot T}{V} \phi(\eta) \quad (23)$$

Donde $\phi(\eta)$ es la ecuación virial y $\eta = b / 4 V$. Las expresiones así obtenidas se conocen como *ecuaciones de esfera rígida perturbada*, ya que consideran moléculas esféricas, que solamente se repelen; y utilizan polinomios para aproximar las integrales de las funciones de potencial (teoría de la perturbación).

Carnahan y Starling [48] modificaron las EOS de Van der Waals y de Soave-Riedlich-Kwong, manteniendo el término atractivo y sustituyendo el término repulsivo por una ecuación virial:

$$P_R = \frac{R \cdot T}{V} \left(\frac{1 + \eta + \eta^2 - \eta^3}{1 - \eta^3} \right) \quad (24)$$

Los cálculos, con estas modificaciones, producen adecuadas estimaciones de densidades y entalpías de sustancias puras.

Kim y colaboradores [49] encontraron una buena aproximación a la expresión del factor de compresibilidad de Carnahan-Starling, que es mucho más sencilla y conserva la capacidad de estimación.

Aunque pueden encontrarse otros tipos de funciones $\phi(\eta)$ en la literatura, la de Carnahan y Starling es la más utilizada, no sólo en la forma de EOS cúbicas modificadas, sino también para el desarrollo de otras EOS.

Boublik [50] desarrolló un término repulsivo basado en la teoría de la perturbación, pero en vez de considerar moléculas esféricas supuso cuerpos convexos:

$$z = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2 \xi^3}{(1 - \xi)^3} \quad (25)$$

Donde α es la integral de superficie dividida entre tres veces el volumen molecular. Utilizando un enfoque similar, Tildesley y Streett [51] propusieron una ecuación para dímeros:

$$z = \frac{1 + 2,45696\xi(2) - 3,75503\xi(2)^2 - 3,75503\xi(2)^3}{[1 - \xi(2)]^3}; \quad \xi(r) = r \cdot \eta \quad (26)$$

Donde r es el número de monómeros de la cadena. Honell y Hall [52] obtuvieron una ecuación generalizada para polímeros:

$$Z(r, \xi_r) = (Y_r + 1) \cdot Z(2, r_2) - Y_r \cdot Z(1, \xi_1 = \eta); \quad Y_r = \frac{v_e(r) - v_e(2)}{v_e(2) - v_e(1)} \quad (27)$$

Donde r es el número de monómeros en la cadena. $v_e(1) = (4/3)\pi\sigma^3$, $v_e(2) = (9/4)\pi\sigma^3$, $v_e(3) = 9,82605\pi\sigma^3$, $v_e(r) = v_e(3) + (r - 3)[v_e(3) - v_e(2)]$. σ es el diámetro de esfera rígida.

Aunque estas ecuaciones se acercan más a la forma real de las moléculas, resultan mucho más complejas, y aplicables, por tanto, a sólo algunas formas simples. Además, surge el problema de cómo formular reglas de mezclado para moléculas de diferentes tamaños.

No solamente es posible obtener expresiones de tipo repulsivo, sino que también es posible desarrollar términos atractivos a partir de la conexión con la mecánica estadística. Alder et al. [53] desarrollaron un término atractivo al considerar una función de potencial de pozo (square well potential, en inglés). Los mismos autores combinaron este nuevo término atractivo con el repulsivo de Carnahan-Starling y obtuvieron una nueva EOS.

Beret y Prausnitz [54, 55] fueron los primeros en proponer la teoría de cadena rígida perturbada (PHCT, Perturbed Hard Chain Theory), la

cual fue posteriormente modificada por Donohue y Prausnitz [56] e Ikonomu y Donohue [57, 58, 59]. Esta teoría se sustenta en los siguientes postulados.

1. La energía libre de Helmholtz es separable en modos de energía: los modos externos y los modos internos. Los modos externos dependen de la densidad del sistema, y los internos no dependen de ella:

$$A(N, V, T) = A^{ext}(N, V, T) + A^{int}(N, T) \quad (28)$$

2. Todos los modos externos pueden describirse, por una ecuación apropiada, de igual manera que la energía de traslación del centro de masa de una molécula:

$$A^{ext}(N, V, T) = -N \cdot k \cdot T \ln \left[\left[\frac{2\pi \cdot k \cdot T}{h^2} \right]^{3N/2} \left(\frac{V}{N} \right) \right] \quad (29)$$

Donde N es el número de Avogadro, k la constante de Boltzmann y h la constante de Planck.

3. La dependencia con la densidad de los modos externos viene dada por la ecuación de Carnahan-Starling.
4. Las moléculas son cadenas formadas por segmentos. Cada segmento interactúa con el segmento adyacente a través de una función de potencial de pozo.
5. Se define un parámetro ajustable c de tal manera que $3c$ es igual al número total de grados de libertad externos de una molécula.

El resultado es la siguiente ecuación:

$$z = \frac{1 + (4c - 3)r \cdot \eta + (3 - 2c)(r \cdot \eta)^2 - (r \cdot \eta)^3}{(1 - r \cdot \eta)^3}$$

$$c \sum_n \sum_m \frac{m \cdot A_{nm}}{v^m \tau^n} \quad (30)$$

Donde r es el número de segmentos en la molécula. El último término es la modelación de las fuerzas de atracción usando la expresión de Alder *et al.*, pero en función de variables reducidas.

$$\tau = \frac{c \cdot k \cdot T}{\epsilon \cdot q}; \quad v = \frac{v\sqrt{2}}{N \cdot r \cdot \sigma^3} \quad (31)$$

Esta EOS posee 3 parámetros, ϵq , $r\sigma^3$ y c , para cada sustancia pura. Estos parámetros fueron ajustados de datos de presión de vapor y densidad, pero no del punto crítico; por tanto, no lo predice adecuadamente.

Otro ejemplo de ecuación que se basa en términos atractivos y repulsivos es la EOS BACK (Boublik-Alder-Chen-Kreglewski) [8]. En este caso, se combinó el término de repulsión para cuerpos convexos de Boublik con el término de atracción de Alder *et al.*

$$z = \frac{1 + (3\alpha - 2)\xi + (3\alpha^2 - 3\alpha + 1)\xi^2 - \alpha^2\xi^3}{(1 - \xi)^2} +$$

$$\sum_{n=1}^4 \sum_{m=1}^9 m \cdot A_{nm} \left(\frac{u}{k \cdot T} \right)^n \left(\frac{v_0}{v} \right)^m \quad (32)$$

Sin embargo, para tener en cuenta que los fluidos reales no son cuerpos rígidos y que no interactúan a través de una función de potencial de pozo, el volumen empaçado v_0 y la energía de interacción promedio u se consideraron dependientes de la temperatura:

$$v_0 = v_\infty \left[1 - c \exp\left(\frac{-3u_0}{k \cdot T}\right) \right]^3;$$

$$u = u_0 \left(1 + \frac{\zeta}{k \cdot T} \right) \quad (33)$$

Lee y Chao [60] desarrollaron una modificación de la ecuación BACK con el propósito de aplicarla a sustancias polares. Adicionaron un tercer término generalizado para la presión, el cual fue obtenido comparando los valores predichos por BACK con las propiedades termodinámicas del agua.

Una de las ecuaciones más complejas desarrollada a partir de la mecánica estadística es la SAFT (Teoría Estadística de Fluidos Asociativos) de Chapman *et al.* [61]. Este modelo es una combinación de la teoría de la perturbación de primer orden de Wertheim [8] y las expresiones de Carnahan-Starling y de Alder *et al.* En esta ecuación la molécula se considera un conjunto de segmentos y la energía libre de Helmholtz es descrita de la siguiente forma:

$$A = A^{IG} + A^{seg} + A^{chain} + A^{asoc} \quad (34)$$

la cual es una suma de las contribuciones del gas ideal, interacciones moleculares entre segmentos, la formación de cadenas a partir de segmentos y la asociación debido a enlaces por puentes de hidrógeno e interacciones donador-aceptador.

$$\frac{A_0^{hs}}{R \cdot T} = \frac{4r \cdot \eta - 3(r \cdot \eta)^2}{(1 - r \cdot \eta)^2} \quad (35)$$

$$\frac{A_0^{chain}}{R \cdot T} = (1 - r) \ln \left[\frac{2 - r \cdot \eta}{2(1 - r \cdot \eta)^3} \right]$$

$$\frac{A_0^{assoc}}{R \cdot T} = \sum_A \left(\ln X^A - \frac{X^A}{2} \right) + \frac{M}{2}$$

$$X^A = \left\{ \sum_B \rho \cdot X^B \frac{2 - r \cdot \eta}{2(1 - r \cdot \eta)^3} \kappa^{AB} \left[\exp\left(\frac{\epsilon^{AB}}{k \cdot T}\right) - 1 \right] \right\}^{-1}$$

Donde M es el número de sitios de asociación en cada molécula, X^A es la fracción molar de las moléculas que no están unidas a A, ϵ^{AB} es la fuerza del enlace de asociación y κ^{AB} el volumen de dicho enlace. La ecuación de estado se obtiene al derivar la ecuación SAFT para la energía libre de Helmholtz con respecto al volumen. La extensión a mezclas fue desarrollada por Chapman *et al.* [61] y Huang y Radosz [62]. Los parámetros no asociativos pueden correlacionarse con la masa molecular. Esta EOS ha sido probada en la predicción de propiedades críticas, densidades y presiones de vapor de alcanos de alto peso molecular.

En los últimos tiempos, el trabajo con estos tipos de ecuaciones se ha enfocado hacia el desarrollo de nuevas modificaciones de la ecuación SAFT. Por ejemplo, Adidharma y Radosz [63] desarrollaron una modificación de la ecuación SAFT que incluye el uso de un fluido de referencia que sigue un potencial del Lenard-Jones o de pozo. Los autores lograron mejores ajustes a los datos de presión de vapor y densidades de líquido con esta EOS que con SAFT. La EOS SAFT también ha sido modificada para considerar dímeros como fluidos de referencia en vez de monómeros, lo cual proporciona una mejor descripción de sustancias de alto peso molecular [64, 65, 66]. Además, se han considerado cadenas con potenciales variables de atracción entre los segmentos, como en la ecuación SAFT-VR [67]. Pfohl y Brunne [68] sustituyeron la expresión de Carnahan-Starling originalmente utilizada en SAFT por la de Boublik para cuerpos convexos, con el propósito de extender el intervalo de aplicación a temperaturas superiores a la crítica. Con el mismo objetivo, Kiselev y Ely [69] realizaron una traslación en volumen y temperatura de la SAFT. Los autores probaron la modificación en

el metano, etano, n-hexano, n-decano, y n-eicosano; y obtuvieron mejores resultados en los cálculos de presión de vapor y densidades del líquido que usando SAFT.

Aunque estas ecuaciones pueden reportar mejores resultados que las EOS cúbicas, necesitan más información para ajustar sus parámetros y requieren mayor capacidad y tiempo de cómputo para poder ser resueltas. Aunque algunos simuladores como ChemCAD tienen implementada la ecuación SAFT, generalmente se prefieren las EOS cúbicas para propósitos de simulación y diseño, ya que se logra una exactitud similar a SAFT y, además, se reduce el tiempo de ejecución de tareas complejas, como simulaciones en estado no estacionario o análisis de sensibilidad. Usualmente, las EOS a partir de simulación molecular no son utilizadas en la práctica industrial, sino que tienen fundamentalmente interés académico.

Conclusiones

Se hace una revisión de las principales ecuaciones de estado desde su surgimiento hasta la fecha, con especial énfasis en las ecuaciones de estado cúbicas, las del virial y las basadas en simulación molecular, así como su aplicación a la ingeniería química de procesos.

Referencias

1. Westhaus, U. *et al.* "DETERM, a thermophysical property database". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 159. No. 1. 1999. pp. 429-435.
2. Walas, S.M. *Phase Equilibria in Chemical Engineering*. Boston. Butterworth Publishers. 1985.
3. Poling B. E. *et al.* *The Properties of Gases and Liquids*. Nueva York. McGraw-Hill. 2001.
4. Marrero, J. y E. Pardillo. "Estimation of pure compounds properties using group-interaction contributions". En: *AIChE Journal*. Vol. 45. No. 1. 1999. pp. 615-622.
5. Gani, R. y L. Constantinou. "Molecular Structure Based Estimation of Properties for Process Design". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 116. No. 1. 1996. pp. 75-86.
6. Marmur, A. "Mathematical Properties of Equations of State". En: *Chemical Engineering Science*. Vol. 40. No. 1. 1985. pp. 1.881-1.884.
7. Smith, J. M. *et al.* *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*. México. McGraw-Hill. 1997.
8. Sandler, S. I. y B. I. Lee. "Equations of State". En: *Model for Thermodynamics and Phase Equilibria Calculations*. Nueva York. Marcel Dekker Inc. 1994.
9. Riedlich, O. y J. N. S. Kwong. "On thermodynamics of solutions V: An equation of state. Fugacities of gaseous solutions". En: *Chemical Review*. Vol. 44. 1949. pp. 233-244.
10. Wilson, G. M. "Vapor-liquid equilibria correlated by means of a modified Riedlich-Kwong equation of state". En: *Advances in Cryogenic Engineering*. Vol. 9. No. 1. 1964. pp. 168-176.
11. Soave, G. "Equilibrium constants from a modified Riedlich-Kwong equation of state". En: *Chemical Engineering Science*. Vol. 27. No. 1. 1972. pp. 1.197-1.203.
12. Graboski, M. S. y T. E. Daubert. "A modified Soave equation of state for phase equilibria calculations". En: *Industrial Engineering and Chemical Process Design and Development*. Vol. 17. No. 1. 1978. pp. 443-448.
13. Soave, G. "Rigorous and simplified procedures for determining the pure-component parameters in the Riedlich-Kwong-Soave equation of state". En: *Chemical Engineering Science*. Vol. 35. No. 1. 1980. pp. 1.725-1.729.
14. Peng, D. Y. y D. B. Robinson, "A new two-constant equation of state". En: *Industrial Chemical Engineering Fundamentals*. Vol. 15. No. 1. 1976. p. 59-64.
15. Schmidt, G. y Wenzel, H. "A modified Van der Waals type of equation of state". En: *Chemical Engineering Science*. Vol. 35. No. 1. 1980. pp. 1.503-1.512.
16. Patel, N. C. y Teja, A. S. "A new cubic equation of state for fluid and fluid mixtures". En: *Chemical Engineering Science*. Vol. 37. No. 1. 1982. pp. 463-473.
17. Stryjek, R. y Vera, J. H. "An improved Peng-Robinson equation of state for accurate vapour-liquid equilibrium calculations". En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 64. No. 1. 1986. pp. 334-340.
18. Adroulakis, I. P. *et al.* "Thermophysical properties of pure polar and non-polar compounds with a modified vdW-711 equation of state". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 45. No. 1. 1989. pp. 135-163.
19. Melhern, G. A., Saini, R. *et al.* "An modified Peng-Robinson equation of state". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 47. No. 1. 1989. pp. 189-237.

20. Twu, C. H. *et al.* "A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 1 Peng-Robinson equation". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 105. No. 1. 1995. pp. 49-59.
21. Twu, C. H. *et al.* "A new generalized alpha function for a cubic equation of state. Part 2 Riedlich-Kwong equation". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 105. No. 1. 1995. pp. 61-69.
22. Huang, S. H. y Radosz, M. "Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 29. No. 1. 1990. pp. 2.284-2.294.
23. Pheneloux, A. *et al.* "A consistent correction for Riedlich-Kwong-Soave volumes". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 8. No. 1. 1982. pp. 7-23.
24. Adachi, Y. *et al.* "Simplest equation of state for vapour-liquid equilibrium calculations". En: *AIChE Journal*. Vol. 30. No. 1. 1985. pp. 991-993.
25. Adachi, Y. *et al.* "Taking advantage of available cubic equations of state". En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 68. No. 1. 1990. pp. 639-644.
26. Karlström, A. "An improved SRK equation for the estimation of concentrations by inferential measurements". En: *Chemical Engineering Technology*. Vol. 14. No. 1. 1991. pp. 20-28.
27. Seader, J. D. *et al.* "Distillation". En: *Perry's Chemical Engineers Handbook*. Nueva York. McGraw-Hill. 1999.
28. Segura, H. *et al.* "Prediction of azeotropic behavior using equations of state". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 166. No. 1. 1999. pp. 141-162.
29. Elsharkawy, A. M. y Foda, S. G. "EOS. Simulation and GRNN modeling of the constant volume depletion behavior of gas condensate reservoirs". En: *Energy & Fuels*. Vol. 12. No. 1. 1998. pp. 353-364.
30. Bett, K. E. *et al.* *Thermodynamics for Chemical Engineers*. Londres. The Athlone Press of the University of London. 1975.
31. Dymond, J. H. y Smith, E. B. *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures: A Critical Compilation*. Oxford. Clarendon Press. 1980.
32. Gibbon, R. M. "Equations for the Second Virial Coefficient of Polar Molecule". En: *Cryogenics*. Vol. 14. No. 7. 1974. pp. 399-403.
33. Hayden, J. G. y O'Connell, "A generalized method for predicting Second Virial Coefficients". En: *Industrial Engineering and Chemical Process Design and Development*. Vol. 14. No. 1. 1975. pp. 209-216.
34. Tarakad, R. R. y Danner, D. P. "A improved corresponding state method for polar fluids: Correlation of second virial coefficients". En: *AIChE Journal*. Vol. 23. No. 1. 1977. p. 685-695.
35. Benedict, M. *et al.* "An empirical equation for thermodynamic properties of light hydrocarbons and their mixtures". En: *Journal of Chemical Physics*. Vol. 8. No. 1. 1940. pp. 334-345.
36. Cooper, H. W. y Goldfrank, J. C. "BWR constants and new correlations". En: *Hydrocarbon Processing*. Vol. 46. No. 1. 1967. p. 141.
37. Gómez-Nieto, M. y Todos, G. "BWR parameters for ethanol". En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 54. No. 1. 1976. pp. 438-440.
38. Gómez-Nieto, M. y Todos, G. "Vapor-liquid equilibrium behavior for the propane-acetone system at elevated pressures". En: *Chemical Engineering Science*. Vol. 33. No. 1. 1978. pp. 1.589-1.595.
39. Nishiumi, H. "A improved generalized BWR equation of state with three polar parameters aplicable to polar substances. En: *Journal of Chemical Engineering of Japan*. Vol. 13. No. 1. 1980. pp. 178-183.
40. Bishnoi, P. R. y Robinson, D. B. "Mixing rules improve BWR use". En: *Hydrocarbon Procesing*". Vol. 51. No. 1. 1972. p. 152-156.
41. Bishnoi, P. R. y Robinson, D. B. "New mixing rules for the BWR parameters to predict mixtures properties". En: *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. Vol. 50. No. 1. 1972. pp. 101-107.
42. Nishiumi, H. y Saito, S. "Correlation of the binary interaction parameter of the modified generalized BWR equation of state". En: *Journal of Chemical Engineering of Japan*. Vol. 10. No. 1. 1977. pp. 176-180.
43. Yamada T. "A improved generalized equation of state". En: *AIChE Journal*. Vol. 19. No. 1. 1973. pp. 286-291.
44. McCarty, R. D. "A modified BWR equation of state for methane using recent experimental data". En: *Cryogenics*. Vol. 14. No. 5. 1974. pp. 276-280.
45. Kedge, C. J. y Trebble, M. A. "Development of a new empirical non-cubic equation of state". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 158-160. 1999. pp. 219-228.
46. Starling, K. E. *Fluid Thermodynamic Properties of Light Petroleum Systems*. Houston. Gulf Publishing Company. 1973.
47. Lin C. J. y Hopke, S. W. "Application of the BWRS equation to methane, ethane, propane, and nitrogen systems". En: *AIChE Symposium Series*. Vol. 140. No. 1. 1974. pp. 37-47.

48. Carnahan, N. F. y Starling, K. E. "Intermolecular repulsions and the equation of state for fluids". En : *AIChE Journal*. Vol. 18. No. 1. 1972. pp. 1.184-1.189.
49. Kim, C. H. *et al.* "Local composition model for chain-like molecules: A new simplified version of the perturbed chain theory". En: *AIChE Journal*. Vol. 32. No. 1. 1986. pp. 1.726-1.734.
50. Boublik, T. "Hard convex body equation of state". En: *Journal of Chemical Physics*. Vol. 63. No. 1. 1975. pp. 4.084-4.093.
51. Tildesley, D. J. y Streett, W. D. "An equation of state for hard dumbbell fluids". En: *Molecular Physics*. Vol. 41. No. 1. 1980. pp. 85-94.
52. Honell, K. G. y Hall, C. K. "A new equation of state for athermal chains". En: *Journal of Chemical Physics*. Vol. 90. No. 1. 1989. pp.1.841-1.855.
53. Alder, B. J. *et al.* "Studies in molecular dynamics. X. Corrections to the augmented Van der Waals theory for the square-well fluid". En: *Journal of Chemical Physics*. Vol. 56. No. 1. 1972. pp. 3.013-3.021.
54. Beret, S. y Prausnitz, J. M. "Perturbed hard-chain theory: An equation of state for small and large molecules". En: *AIChE Journal*. Vol. 21. No. 1. 1975. pp. 12-20.
55. Beret, S. y Prausnitz, J. M. "A generalized Van der Waals equation for polymer and another fluids". En: *Macromolecules*. Vol. 8. No. 1. 1975. pp. 878-882.
56. Donohue, M. D. y Prausnitz, J. M. "Perturbed hard-chain theory for fluid mixture: Thermodynamic properties for mixtures in natural gas and petroleum technology". En: *AIChE Journal*. Vol. 24. No. 1. 1978. pp. 849-859.
57. Ikonomu, G. D. y Donohue, M. D. "Compact: A simple equation of state for associated molecules". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 33. No. 1. 1988. pp. 61-90.
58. Ikonomu, G. D. y Donohue, M. D. "Extension of the associated perturbed anisotropic chain theory to mixtures with more than one associating component". En: *Fluid Phase Equilibria*. Vol. 39. No. 1. 1987. pp. 129-159.
59. Ikonomu, G. D. y Donohue, M. D. "Thermodynamics of hydrogen bonded molecules: The associated perturbed anisotropic chain theory". En: *AIChE Journal*. Vol. 32. No. 1. 1986. pp. 1.716-1.724.
60. Lee, M. J. y Chao, K. C. "Augmented BACK equation of state for polar fluids". En: *AIChE Journal*. Vol. 3. No. 1. 1988. pp. 825-833.
61. Chapman, W. G. *et al.* "A new reference equation of state for associating liquids". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 29. No. 1. 1990. pp. 1.709-1.721.
62. Huang, S. H. y Radosz, M. "Equation of state for small, large, polydisperse and associating molecules. Extension to fluid mixtures". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 29. No. 1. 1991. pp. 2.284-2.294.
63. Adidharma, H. y Radosz, M. "Square-well SAFT equation of state for homopolymeric and heteropolymeric fluids". En: *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 158-160. No. 1. 1999. pp. 165-174.
64. Chang, J. y Sandler, S. I. "An Equation of State for the Hard-Sphere Chain Fluid: Theory and Monte Carlo Simulation". En: *Chemical Engineering Science*. Vol. 49. No. 1. 1994. pp. 2.777-2.785.
65. Ghonasgi, D. y Chapman, W. G. "Theory and Simulation for Associating Hard Chain Fluids". En: *Molecular Physics*. Vol. 83. No. 1. 1994. pp. 145-154.
66. Tavares, F. W. *et al.* "Equation of State for the Square-Well Chain Fluid Based on the Dimer Version of Wertheim's Perturbation Theory". En: *Molecular Physics*. Vol. 86. No. 1. 1995. pp. 451-457.
67. Gil-Villegas, A. *et al.* "Statistical Associating Fluid Theory for Chain Molecules with Attractive Potentials of Variable Range". En: *Journal of Chemical Physics*. Vol. 106. No. 1. 1997. pp. 4.168-4.176.
68. Pfohl, O. y Brunner, G. "2. Use of BACK to modify SAFT in order to enable density and phase equilibrium calculations connected to gas-extraction processes". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 37. 1998. pp. 2.966-2.976.
69. Kiselev, S. B. y Ely, J. F. "Crossover SAFT Equation of State: Application for normal Alkanes". En: *Industrial Engineering and Chemistry Research*. Vol. 38. No. 1. 1999. pp. 4.993-5.004.