

USO DE REGLAS DE MEZCLADO TIPO WONG-SANDLER EN LA ESTIMACION DE LA FORMACION INCIPIENTE DE HIDRATOS

USE OF WONG-SANDLER TYPE MIXING RULES FOR ESTIMATING THE INCIPIENT FORMATION OF HYDRATES

G. Herrera-Camilo¹, R. Vázquez-Román^{1*} y F. García-Sánchez²

¹ Instituto Tecnológico de Celaya, Departamento de Ingeniería Química
Av. Tecnológico S/n, Celaya 38010, Guanajuato, México.

² Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Termodinámica, Programa de Ingeniería Molecular
Eje Central L. Cárdenas 152, 07730 México D. F., México.

Resumen

En este trabajo se realizó la estimación de la presión de formación incipiente de hidratos de metano y nitrógeno. La teoría de van der Waals y Platteeuw se utilizaron para modelar la fase hidrato mientras que el equilibrio de las fases líquido-vapor se obtuvo con ecuaciones de estado cúbicas, incluyendo las ecuaciones de tres parámetros, y reglas de mezclado tipo Wong-Sandler (WS). Las predicciones de la presión de formación incipiente de hidratos obtenidas se compararon con datos experimentales y con la predicción obtenida usando las reglas de mezclado convencionales de van der Waals (vdW). Nuestros resultados no mostraron ventajas significativas entre el uso de estas dos reglas de mezclado. Las ecuaciones de Harmens-Knapp-WS y Harmens-Knapp-vdW predijeron el menor error en la estimación de la presión de formación incipiente de hidratos de metano y nitrógeno respectivamente.

Palabras clave: hidratos, ecuaciones de estado cúbicas, reglas de mezclado.

Abstract

The incipient pressure of hydrate formation for methane and nitrogen was calculated in this work. The van der Waals and Platteeuw theory was used for modeling the hydrate phase while the vapor-liquid equilibrium was evaluated based on cubic equations of state, including the three parameters equations, and using Wong-Sandler mixing rules. Predictions of incipient pressure of hydrate formation were compared to experimental values and those results where conventional van der Waals mixing rules were applied. Our results showed no real advantage among the two mixing rules. Harmens-Knapp-WS y Harmens-Knapp-vdW equations of state produced less errors to predict the incipient pressure of hydrate formation for methane and nitrogen respectively.

Keywords: hydrates, cubic equations of state, mixing rules.

1. Introducción

Los clatratos de gas son sólidos cristalinos formados por un componente o varios componentes huésped y un componente receptor. Cuando el componente receptor es agua entonces estos compuestos son comúnmente llamados hidratos y se forman cuando el agua configura una estructura de enrejado que captura y encierra a los componentes huésped. Las condiciones típicas para su formación se dan cuando existe agua en la cercanía de las moléculas huésped a temperaturas bajas, cercanas al

punto de congelación, y con presión elevada. Frecuentemente se dice que los hidratos son compuestos no estequiométricos debido a que tienen un comportamiento substancialmente distinto del de los compuestos que lo forman y el número de moléculas que lo conforman depende de las condiciones de presión y temperatura (Sloan, 1998). Los compuestos huésped de hidratos de gas que han exhibido mayor interés debido a su abundancia son: metano, etano, propano, isobutano, n-butano, nitrógeno, dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno.

*Autor para correspondencia: E-mail: richart@iqcelaya.ite.mx
Tel. (46) 16117575 Ext. 153

Existe una gran reserva natural de hidrocarburos en forma de hidratos tanto en el fondo de los océanos como en las zonas glaciares (Bagirov y Lerche, 1997). Estimaciones conservativas de la cantidad de energía confinada en estos yacimientos de hidratos se ha documentado en varios reportes, ver por ejemplo (Collet y Kuuskraa, 1998). Consistentemente entre estos reportes, se cree que la energía almacenada puede exceder las reservas de hidrocarburos de otras fuentes naturales. Esta razón ha dado la motivación del desarrollo de varios trabajos de investigación incluyendo el presente.

Se han identificado tres tipos distintos de estructuras de hidratos las cuales son conocidas como sI, sII y sH. Cada estructura contiene diferentes tipos de cavidades que son denominadas pequeñas, medianas y grandes. La descripción de cada estructura se tiene en varias referencias, ver por ejemplo Sloan (1998). El conocer cada conformación del cristal ha sido de gran ayuda para obtener mejores modelos para predecir las condiciones de formación de hidratos.

El cálculo termodinámico relacionado a hidratos se enfoca a la predicción del equilibrio entre una fase gaseosa rica en el componente huésped, una fase líquida acuosa y una fase sólida formada por el hidrato. En algunos casos se puede presentar otra fase líquida cuando la corriente conteniendo al huésped lo permite. El estado termodinámico en el cual una cantidad infinitesimal de la fase hidrato está presente en equilibrio con otras fases se conoce como la condición de formación incipiente (Englezos, 1993).

En este trabajo se aplica una metodología para estimar la presión de formación incipiente de hidratos tipo sI y sII en los casos particulares de metano e hidrógeno. El primer componente se seleccionó por su abundancia en el sector petrolero y el segundo por el uso frecuente que se hace de este compuesto en México para la recuperación mejorada del petróleo. Se aplican las reglas de mezclado tipo Wong-

Sandler como un intento para mejorar la estimación del equilibrio de fases y, consecuentemente, mejorar la estimación de la presión de formación incipiente del hidrato.

2. Modelo matemático

El modelo utilizado para describir la fase hidrato fue propuesto originalmente por van der Waals y Plateeuw (1959), véase Sloan (1998). El modelo combina la termodinámica estadística con la teoría clásica de adsorción y es la base principal de todos los métodos predictivos de las condiciones de formación incipiente de hidratos actualmente empleados. Este trabajo está fundado en el modelo van der Waals-Plateeuw con parámetros derivados del ensamble del *grand* canónico y calculando las fugacidades de los componentes asumiendo que se tienen únicamente tres fases: hidrato, líquido acuosos y gas.

El equilibrio líquido-vapor generado por la mezcla se realiza mediante la ecuación de estado cúbica generalizada reportada por Poling y col. (2001):

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{(V^2 + \delta_1 V + \delta_2)} \quad (1)$$

con $\delta_1 = ub$ y $\delta_2 = wb^2$ y donde R es la constante de gases, T es la temperatura absoluta, y V es el volumen.

En este trabajo se utilizan seis de las ecuaciones de estado cúbicas (CEOS) incluidas en esta forma generalizada: las ecuaciones de dos parámetros de Redlich-Kwong (RK) (1949), Peng-Robinson (PR1) (1976) y Soave-Redlich-Kwong (SRK) (1972), así como las ecuaciones de tres parámetros de Harmens-Knapp (HK) (1980), Schmidt-Wenzel (SW) (1980) y Yu y Lu (YL) (1987).

Para el cálculo de propiedades de mezcla se usa la regla de mezclado Wong-Sandler (1992) (WS), ya que ha tenido gran

aceptación debido a la deducción teórica de los parámetros de mezcla a_m y b_m y al buen ajuste reportado con respecto a los datos experimentales de mezclas no ideales. Esta regla iguala la energía de Helmholtz de exceso ($A^{E\infty}$) a presión infinita obtenida desde una CEOS a la A^E a partir de modelos de coeficiente de actividad. La regla ha sido aplicada a CEOS en donde los valores de u y w son constantes; sin embargo, en éste estudio los valores de u y w para algunas de éstas no son constantes por lo que A^E evaluado a presión infinito se propone como:

$$\frac{A_{EoS}^{E\infty}}{RT} = \frac{a_m}{RTk_m b_m} \ln \beta_m^\infty - \sum \frac{x_i a_i}{RTk_i b_i} \ln \beta_i^\infty \quad (2)$$

donde:

$$k_{i,m} = \sqrt{u_{i,m}^2 - 4w_{i,m}}$$

$$\beta_{i,m}^\infty = \frac{2 + u_{i,m} - k_{i,m}}{2 + u_{i,m} + k_{i,m}} \quad (3)$$

y los parámetros u_m y w_m están dados por:

$$u_m = \sum x_i u_i \quad w_m = \sum x_i w_i \quad (4)$$

Igualando el cálculo de la Ec. (2) al de un modelo de coeficiente de actividad tenemos la Ec. (5):

$$\frac{A_{EoS}^{E\infty}}{RT} = \frac{G_\gamma^E}{RT} = \frac{a_m}{RTk_m b_m} \ln \beta_m^\infty - \sum \frac{x_i a_i}{RTk_i b_i} \ln \beta_i^\infty \quad (5)$$

Donde G_γ^E es la energía en exceso de Gibbs a partir de un modelo de coeficiente de actividad.

De termodinámica estadística, el segundo coeficiente virial para la Ec. (1) es:

$$\left(b_m - \frac{a_m}{RT} \right) = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (6)$$

Donde los valores de a_m y b_m se obtienen combinando las Ecs. (3) y (4) para obtener:

$$b_m = \frac{Q}{1-D} \quad (7a)$$

$$\frac{a_m}{RT} = Q \frac{D}{1-D} \quad (7b)$$

$$Q = \sum_i \sum_j x_i x_j \left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} \quad (7c)$$

$$D = \left(\frac{G_\gamma^E}{RT} + \sum \frac{x_i a_i}{RTk_i b_i} \ln \beta_i^\infty \right) \frac{k_m}{\ln \beta_m^\infty} \quad (7d)$$

$$\left(b - \frac{a}{RT} \right)_{ij} = \frac{1}{2} \left(\left(b_i - \frac{a_i}{RT} \right) + \left(b_j - \frac{a_j}{RT} \right) \right) (1 - k_{ij}) \quad (7e)$$

Poling y col. (2001) presentan la integración del coeficiente de fugacidad para la Ec. (1) con lo cual únicamente falta definir las derivadas respecto al número de moles de los distintos parámetros definidos por la regla de mezclado WS:

$$\left(\frac{\partial Nb_m}{\partial N_i}\right)_{T, N_j \neq i} = \frac{1}{1-D} \frac{1}{N} \left(\frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i}\right)_{T, N_j \neq i} - \frac{Q}{(1-D)^2} \left[1 - \left(\frac{\partial ND}{\partial N_i}\right)_{T, N_j \neq i}\right] \quad (8a)$$

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial N^2 a_m}{\partial N_i}\right)_{T, N_j \neq i} = RTD \left(\frac{\partial Nb_m}{\partial N_i}\right)_{T, N_j \neq i} + RTb_m \left(\frac{\partial ND}{\partial N_i}\right)_{T, N_j \neq i} \quad (8b)$$

$$\frac{1}{N} \left(\frac{\partial N^2 Q}{\partial N_i}\right)_{T, N_j \neq i} = 2 \sum_j x_j \left(b - \frac{a}{RT}\right)_{ij} \quad (8c)$$

$$\left(\frac{\partial ND}{\partial N_i}\right)_{T, N_j \neq i} = \left\{ \ln \gamma_i + \frac{a_i}{b_i k_i RT} \ln \beta_i \right\} \frac{k_m}{\ln \beta_m} + D \left\{ \frac{dk_m}{k_m} - \frac{d\beta_m}{\beta_m \ln \beta_m} \right\} \quad (8d)$$

$$dk_m = u_m(u_i - u_m) - 2(w_i - w_m) \quad (8e)$$

$$d\beta_m = \frac{(u_i - u_m)(1 - \beta_m) - \frac{dk_m}{k_m}(1 + \beta_m)}{2 + u_m + k_m} \quad (8f)$$

El modelo de energía de Gibbs basado en modelos de solución utilizado en este trabajo es el de Li y col. (1997) quienes presentan una modificación al modelo UNIFAC original y donde se reportan los parámetros de interacción para nitrógeno-agua y metano- agua.

Por otro lado, la incorporación del cálculo de la fase hidrato se realiza de la forma siguiente: El cálculo de la fugacidad del agua en la fase hidrato se realiza aplicando la expresión:

$$f_w^H = f_w^\beta \exp\left[-\frac{\Delta\mu_w^{\beta-H}}{RT}\right] \quad (9)$$

Donde f_w^β es la fugacidad del agua en un hidrato vacío, $\Delta\mu_w^{\beta-H}$ es la diferencia entre el potencial químico del agua en la fase hidrato y el hidrato vacío, y T es la temperatura absoluta a la cual ocurre la formación del hidrato. La condición de hidrato vacío es hipotética debido a que las cavidades tienen que estar ocupadas para que realmente sea un hidrato.

De acuerdo a la teoría van der Waals-Platteeuw, la fase hidrato se describe como una isoterma de adsorción del tipo Langmuir donde no existe ninguna interacción entre las moléculas huésped. El potencial químico del agua se vuelve entonces independiente de la naturaleza de las especies huésped y sólo depende de su concentración total en cada

una de las cavidades. Como resultado, el hidrato se comporta como una solución ideal diluida (Avlonitis y Varotsis, 1996). Desde el punto de vista molecular, se supone que las cavidades son completamente esféricas y una cavidad contiene sólo una molécula huésped considerándose que la interacción entre la molécula huésped y el agua esta descrita por la función de Kihara:

$$w_{ji}(r) = 2z_j \epsilon_j \left[\frac{\sigma_j^{12}}{R_i^{12} r^6} \left(\delta_i^{10} + \frac{a_j}{R_i} \delta_i^8 \right) - \frac{\sigma_j^6}{R_i^6 r^3} \left(\delta_i^4 + \frac{a_j}{R_i} \delta_i^5 \right) \right] \quad (10)$$

donde:

$$\delta_i^N = \left[\left(1 - \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} - \left(1 + \frac{r}{R_i} - \frac{a_j}{R_i} \right)^{-N} \right] \quad (11)$$

Siendo R_i es el radio de la cavidad i , z_i el numero de coordinación, *i.e.* el numero de moléculas de agua en la periferia de cada cavidad i ; a_j el radio del núcleo esférico; σ_j la distancia entre superficies de núcleos correspondientes a un potencial cero y ϵ_j la profundidad del pozo potencial intermolecular. Los parámetros de Kihara para varios compuestos han sido reportados en Sloan (1998).

La expresión para $\Delta\mu_w^{\beta-H}$ derivada por van der Waals y Platteeuw (1959) esta dada por:

$$\Delta\mu_w^{\beta-H} = -RT \sum_{i=1}^2 \nu_i \ln \left(1 - \sum_{j=1}^n \theta_{ji} \right) \quad (12)$$

Donde ν_i es el número de cavidades del tipo i por moléculas de agua y θ_{ji} es la fracción de ocupación de cavidades del tipo i con moléculas huésped del tipo j que es calculada de la isoterma de Langmuir:

$$\theta_{ji} = \frac{C_{ji} f_j}{1 + \sum_{j=1}^n C_{ji} f_j} \quad (13)$$

Donde C_{ji} es la constante de Langmuir de la molécula huésped j en la cavidad i y f_j es la fugacidad de la especie huésped j en la fase vapor.

La constante de Langmuir describe las interacciones entre la molécula huésped y las moléculas de agua a su alrededor dentro de cada cavidad y es evaluada a partir de:

$$C_{ji} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_i - a_j} \exp \left[-\frac{w_{ji}(r)}{kT} \right] r^2 dr \quad (14)$$

Donde k es la constante de Boltzmann y $w_{ji}(r)$ es la función potencial del componente huésped j en la cavidad i esféricamente simétrica obtenida con la Ec. (10).

La estabilidad de la fase hidrato normalmente depende de la fracción de ocupación de las cavidades: Si las moléculas huésped ocupan solo una pequeña fracción de las cavidades, entonces el enrejado del hidrato podría ser no estable y disociarse fácilmente. De cualquier forma, el cálculo del equilibrio se logra a través de una igualación entre la fugacidad de las especies huésped en la fase vapor y en la fase hidrato. La fugacidad del agua en el hidrato de gas hipotético esta dada por:

$$f_w^\beta = f_w^{L_0} \exp \left[-\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L_0}}{RT} \right] \quad (15)$$

Donde $f_w^{L_0}$ es la fugacidad de agua líquida y pura, calculada con una ecuación de estado y la cantidad dentro del paréntesis esta dada por una correlación propuesta por Holder y col. (1980):

$$\frac{\Delta\mu_w^{\beta-L_0}}{RT} = \frac{\Delta\mu_w^0}{RT_0} - \int_{T_0}^T \frac{\Delta h_w^{\beta-L_0}}{RT^2} dT + \int_{P_0}^P \frac{\Delta v_w^{\beta-L_0}}{RT} dP \quad (16)$$

Donde $\Delta\mu_w^0$ es la diferencia entre el potencial químico del agua de un hidrato vacío hipotético con el hielo a la temperatura T_0 (273.15 K) y presión absoluta cero. $\Delta h_w^{\beta-L_0}$ y $\Delta v_w^{\beta-L_0}$ son las diferencias de entalpía y volumen molar entre un hidrato vacío hipotético y agua líquida pura respectivamente.

3. Resultados y discusión

La predicción de la formación de hidratos esta basada en la determinación de la presión en que la mezcla gas-agua permite la formación incipiente del hidrato sólido dada una temperatura. El algoritmo computacional que se utiliza ha sido desarrollado por Castillo y Vázquez (2001). Para el metano los parámetros de Kihara requeridos son tomados de Jager y Sloan (1999) mientras que los radios de cavidad y parámetros de referencia necesarios son tomados de Handa y Tse (1986). Como casos de aplicación se consideran a los hidratos de metano e hidratos de nitrógeno. El primero de ellos es seleccionado debido a la presencia mayoritaria de este componente en las corrientes de gas natural. El segundo ejemplo se elige en base a que el nitrógeno es usado ampliamente por PEMEX en los procesos de recuperación e incluso en algunos sistemas de levantamiento neumático con lo que se considera su potencial aparición en la explotación de gas y petróleo.

Los resultados numéricos obtenidos, usando las ecuaciones de estado SRK, RK, PR, SW y YL con reglas de mezclado WS son mostrados en la Fig. 1. Estos cálculos

fueron repetidos usando la regla de mezclado convencional de van der Waals. La Fig. 2 muestra gráficamente los resultados para los dos casos de reglas de mezclado cuando se aplica la ecuación YL. En la Tabla 1 son reportados los porcentajes de error calculados para 103 puntos con las CEOS.

Tabla 1. Errores porcentuales en la predicción de hidratos de metano.

Ecuación	Error %	
	Regla de Mezclado	
	vdW	WS
SRK	4.758	4.176
RK	3.596	3.671
PR	11.710	12.593
SW	6.900	6.219
YL	3.606	3.869
HK	3.225	2.902

La evidencia numérica indica que las CEOS que dan el peor ajuste son PR1 y PR2 mientras que HK y RK son las que rinden una mejor predicción en el intervalo de temperaturas analizado. Es pertinente observar que los datos experimentales de hidratos de metano han indicado únicamente la formación de estructura sI. Sin embargo, nuestros resultados concuerdan con los reportados por Castillo y Vázquez (2001) y se predice una transición de estructura sI a estructura sII aunque la predicción de la presión de formación como estructura sI no es substancialmente distinta de la que considera estructura sII. Estos resultados debieran ser verificados experimentalmente. La predicción de esta transición varía de acuerdo a la CEOS y los valores oscilan entre 295 y 298 K.

En el caso del cálculo de hidratos de nitrógeno, los radios de cavidad, los parámetros de Kihara y de referencia fueron tomados de Sloan (1998). Los resultados para las distintas CEOS con la regla de mezclado de WS se muestran en las Fig. 3 y 4.

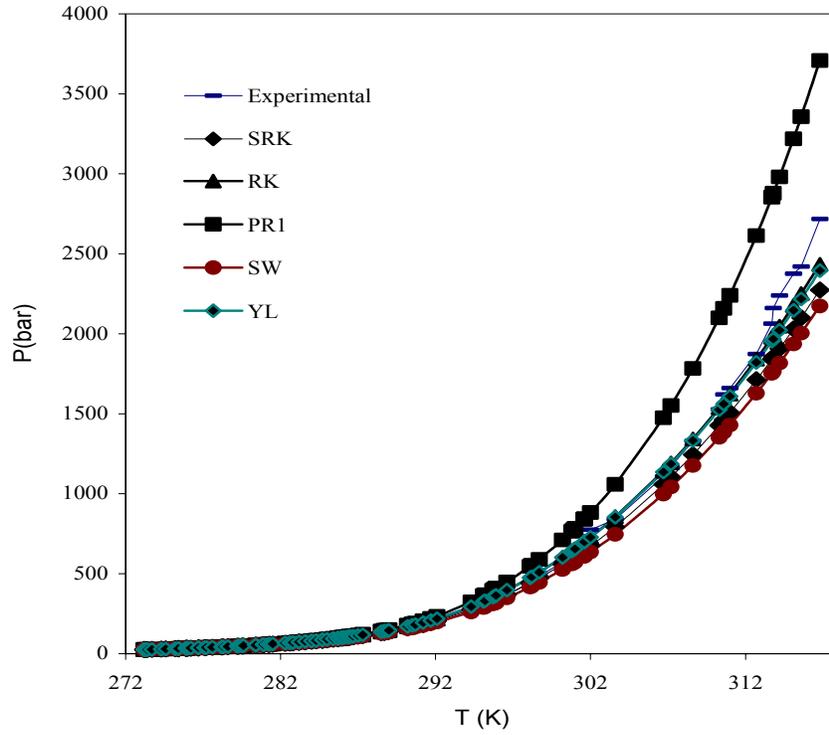


Fig. 1. Presiones de formación incipiente de hidratos de metano.

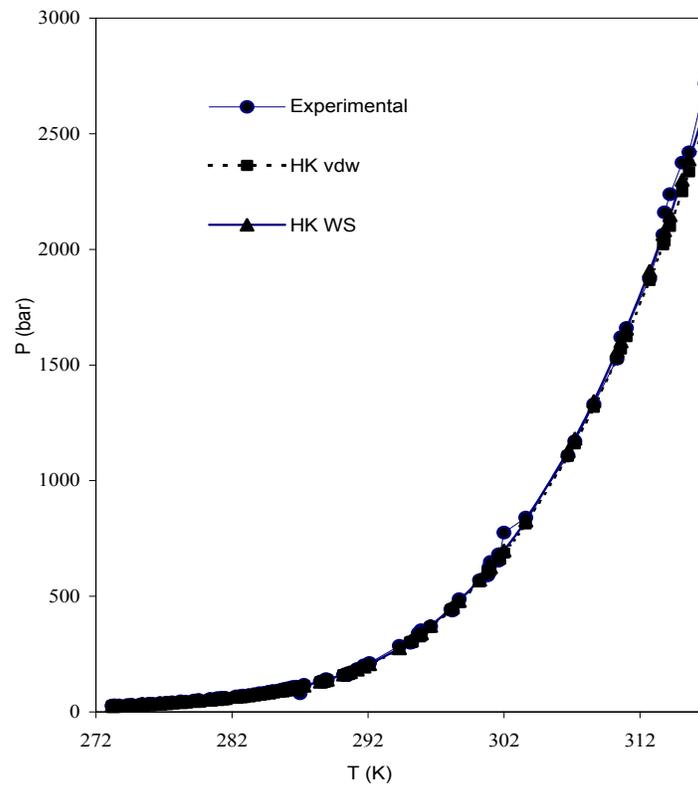


Fig. 2. Presiones de formación incipiente de hidratos de metano.

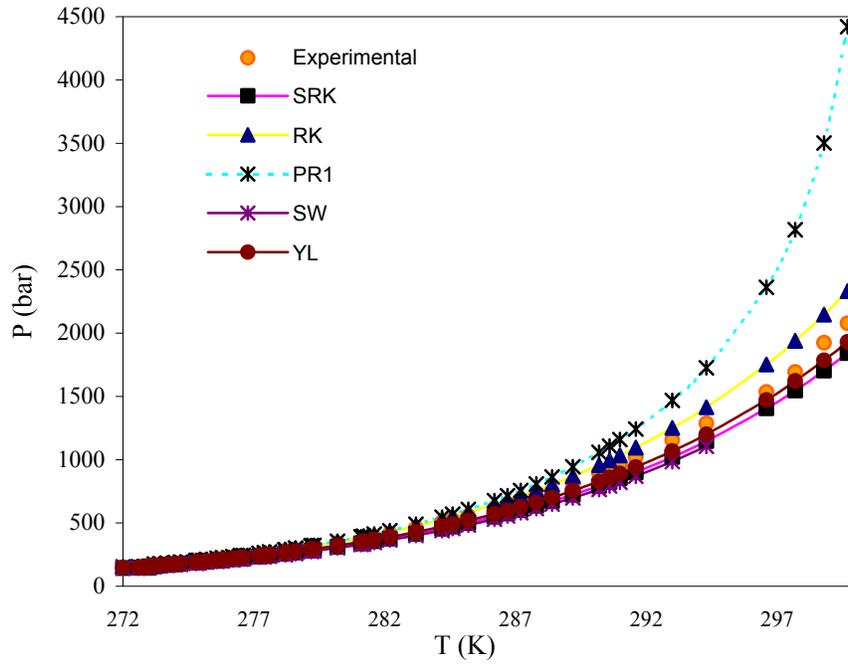


Fig. 3. Presiones de formación incipiente de hidratos de nitrógeno.

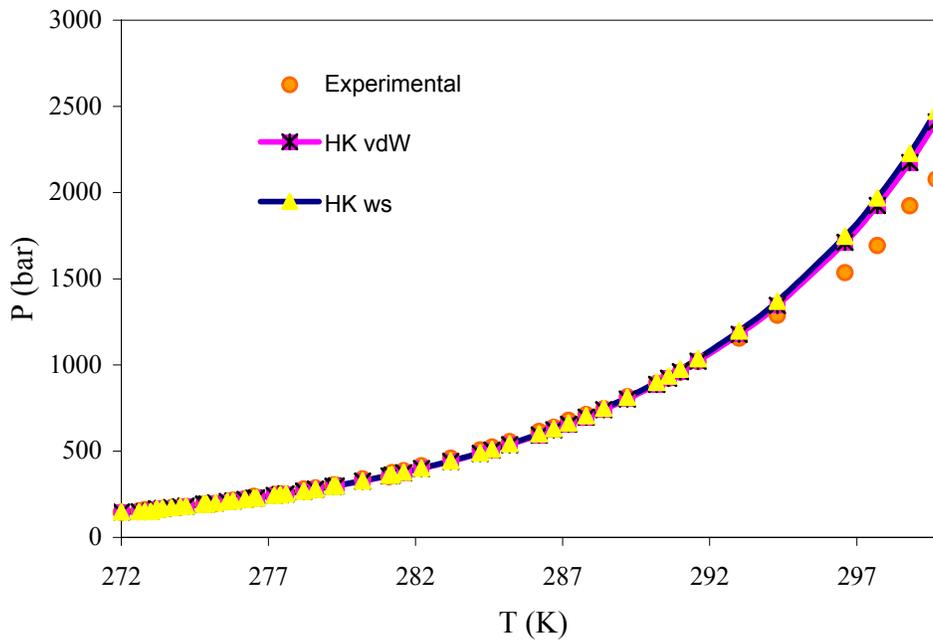


Fig. 4. Presiones de formación incipiente de hidratos de nitrógeno.

En particular se observa que la ecuación de PR predice valores de presión de formación superior a los experimentales a partir de 290 K. En cambio, las demás ecuaciones de estado muestran una tendencia aceptable en el rango de temperaturas y presión. Adicionalmente, el modelo no predice la formación de hidrato con la ecuación de Schmidt-Wenzel a partir de la temperatura de 296.6 K. Nuestro trabajo indica dificultades de tipo numérico ya que es difícil encontrar la igualdad de fugacidades del agua entre las fases líquido-vapor y la fase hidrato. A diferencia del caso de metano, todas las ecuaciones predicen estructura sII lo cual concuerda con datos experimentales.

Los resultados de error porcentual fueron obtenidos con 56 puntos y el resultado global es listado en la Tabla 2. El menor error se obtuvo con HK pero con reglas de mezclado de vdW. Resultados aceptables fueron también encontrados con las ecuaciones de YL y RK con las dos reglas de mezclado. Vale la pena mencionar que, para el caso de metano, se obtiene un error porcentual global menor con las reglas de mezclado de vdW que con las reglas de mezclado de WS con excepción de PR1 y YL. En cambio, la predicción de la presión para el caso de nitrógeno para las CEOS con reglas de mezclado de vdW reporta un error global menor con excepción de SRK y YL.

Tabla 2. Errores porcentuales en la predicción de formación de hidratos de nitrógeno

Ecuación	Error %	
	Regla de Mezclado	
	vdW	WS
SRK	7.255	6.635
RK	5.080	5.873
PR	12.826	13.885
SW	9.556	15.194
YL	4.464	3.984
HK	2.979	3.054

Conclusiones

En este trabajo se demuestra que las CEOS son de gran utilidad para determinar la formación de hidratos mediante la combinación de estas con algún modelo que incorpore la determinación de fugacidades de la parte sólida, en este caso el modelo van der Waals y Plateeuw. En general, la evidencia numérica coincide con la evidencia experimental. Sin embargo, no se detectó una ventaja significativa en el uso de la regla de mezclado WS y la convencional vdW.

Reconocimientos

Los autores agradecen el apoyo financiero a este proyecto por parte de COSNET y CONACYT.

Referencias

- Avlonitis, D. y Varotsis, N. (1996). Modelling gas hydrate thermodynamic behaviour: theoretical basis and computational methods. *Fluid Phase Equilibria* 123, 107-130.
- Bagirov, E. y Lerche, I. (1997). Hydrates represent gas sour, drilling hazard. *Oil & Gas Journal December 1*, 99-102.
- Castillo, B. F. y Vázquez, R. R. (2001). Presión de formación incipiente de hidratos tipo I y II. *Información Tecnológica* 12, 109-116.
- Collett, T.S. y Kuuskraa, V.A. (1998). Hydrates contain vast store of world gas resources. *Oil & Gas Journal*: Mayo 11, 90-95.
- Englezos, P. (1993). Clathrate hydrates. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 32, 1251-1274.
- Handa, Y. y Tse, J. (1986). Thermodynamic properties of empty lattices of structure I and structure II clathrate hydrates, *Journal of Physical Chemistry* 90, 5917-5921.
- Harmens, A. y Knapp, H. (1980). Three-parameter cubic equation of state for normal substances. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 19, 291-294.

- Holder, G.D., Gorbin, G. y Papadopoulos, K.D. (1980). Thermodynamic and molecular properties of gas hydrates from mixtures containing methane, argon and krypton. *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals* 19, 282-286.
- Jager, M. D. y Sloan, E. D. (2000). The effect of pressure on methane hydration in pure water and sodium chloride solutions. *14th Symposium on Thermophysical Properties. National Institute of Standards and Technology*, Boulder, Co, EUA.
- Li, J., Vanderbeken, I., Ye, S., Carrier, H. y Xans, P. (1997). Prediction of the solubility and gas-liquid equilibria for gas-water and light hydrocarbon-water systems at high temperatures and pressures with a group contribution equation of state. *Fluid Phase Equilibria* 131, 107-118.
- Peng, D. Y. y Robinson, D. B. (1976). A new two-constant equation of state. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals* 15, 59-64.
- Poling, B. E., Prausnitz, J. M. y O'Connell P. (2001). *The Properties of gases and liquids*. 5a. Edición, McGraw-Hill, México.
- Redlich, O. y Kwong, J. N. S. (1949). On the thermodynamics of solutions. V. An equation of state. Fugacities of gaseous solutions. *Chemical Review* 44, 243-244.
- Schmidt, G. y Wenzel, H. (1980). A modified van der Waals type of equation of state. *Chemical Engineering Science* 35, 1503-1512.
- Sloan, D. E. Jr. (1998). *Clathrate Hydrates of Natural Gases*. 2a. Edición Marcel Dekker, Países Bajos.
- Soave, G., (1972). Equilibrium constants from a modified Redlich-Kwong equation of state. *Chemical Engineering Science* 27, 1197-2003.
- Van der Waals, J. y Platteeuw, J. (1959). Clathrate compounds. *Advanced Chemical Physics* 2, 1-57.
- Wong, D. S. H. y Sandler, S. I. (1992). A theoretically correct mixing rule for cubic equations of state. *AIChE Journal* 38, 671-680.
- Yu, J. y Lu, B. (1987). Chemical equipment design and automation. Paper c 3.1. *International Congress of Chemical Engineering. Praga, Checoslovaquia*.