

Abschlussbericht über den Förderzeitraum 01.07.2003 bis 30.06.2005 des Forschungsvorhabens

# **AUFBAU EINER DATENBANK FÜR GASDICHEMMESSDATEN VON MULTIKOMPONENTENSYSTEMEN UND ÜBERPRÜFUNG DER ANWENDBARKEIT GÄNGIGER MISCHUNGSREGELN**

Förderprojekt 2433 der Max-Buchner-Forschungstiftung

Ao.Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.techn. Hans Huemer  
Dipl.-Ing. Alexander Slanina\*

Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik & Anlagentechnik  
Inffeldgasse 25/c A-8010 Graz  
\*slanina@glvt.tugraz.at

## **Einleitung**

Ziel dieses Projektes war es, die am Institut für Grundlagen der Verfahrenstechnik und Anlagentechnik erstellte Datenbank für Gasdichten und Virialkoeffizienten von Reinstoffen [1] dahingehend zu erweitern, Dichten, Virialkoeffizienten und Kreuzvirialkoeffizienten von binären Gemischen zu speichern, um mit diesen eine Evaluierung von Mischungsregeln verschiedener Zustandsgleichungen durchführen zu können. Dabei wurde ein besonderes Augenmerk auf die Virialgleichung und die kubischen Zustandsgleichungen gelegt, da diese in Verbindung mit Mischungs- und Kombinationsregeln eine sehr häufig benutzte und einfache Methode darstellen, Stoffdaten von Fluiden zu berechnen.

## **Die Datenbank**

Die in Graz entwickelte Datenbank für Reinstoffe war den Anforderungen dieses Projektes nicht mehr gewachsen und musste deshalb auf ein neues System portiert werden. Dazu war eine komplette Neustrukturierung der Datenbank notwendig, um die Daten binärer Systeme aufzunehmen. Die neue Datenbank läuft nun auf einem sogenannten LAMP-System. Hierbei steht L für Linux als Betriebssystem, A für Apache als Webserver, M für MySQL als Datenbank und P für PHP als Skriptsprache für den Zugriff auf die Datenbank. Dieses System hat den Vorteil, dass neben den erheblich verkürzten Abfragezeiten die Datenbank auch einfach über einen Webbrowser (Internet Explorer, Mozilla Firefox, u.ä.) abgefragt werden kann.

Neben der Neustrukturierung der Datentabellen war auch eine komplette Neugestaltung der Eingabemasken notwendig. Dies war umso wichtiger, da in der Vergangenheit aufgezeigt

wurde, dass die meisten Fehler durch falsche Eingaben seitens der Bearbeiter erfolgten. Deshalb wurden Eingabemasken erstellt, welche nurmehr Werte aus vorgegebenen Wertetabellen (Drop-down Felder) oder Eingaben innerhalb gewisser Grenzen akzeptieren. Der zweithäufigste Fehler, der bei der vorangegangenen Datenbank gemacht wurde, war eine fehlerhafte Umrechnung der Einheiten und/oder der Stoffwerte selbst. Deshalb wurde ein automatisiertes Umrechnungssystem eingeführt, welches dem Benutzer nurmehr die Wahl der Original-einheit aus der Referenz ermöglicht, in der die Daten in die Datenbank eingegeben werden. Eine Umrechnung in die entsprechenden SI-Einheiten wird vom System selbständig durchgeführt. Da die Datenbank in erster Linie dazu dient, Gasdichten bzw. Virialkoeffizienten dem Benutzer zur Verfügung zu stellen, wurden auch Umrechnungen eingearbeitet, um diese Werte zu berechnen, so dass nach der Eingabe eines Kompressibilitätsfaktors auf die entsprechende Dichte umgerechnet wird. Die in jedem Schritt erhaltenen Ergebnisse werden wieder auf Plausibilität geprüft. Nicht entsprechende Werte werden mittels Warnung oder Fehlermeldung ausgegeben.

Abbildung 1: Eingabemaske

## Die Datenbasis

Die Sammlung der Daten ist ein immer laufender Prozess, deshalb kann hier nur der aktuelle Stand (01.10.2005) angegeben werden. In den zur Zeit vorliegenden 5377 Literaturstellen wurden aus 935 Referenzen Messdaten herausgelesen und in die Datenbank eingegeben. Dies ergibt eine Verteilung der Datenpunkte entsprechend der nebenstehenden Grafik.

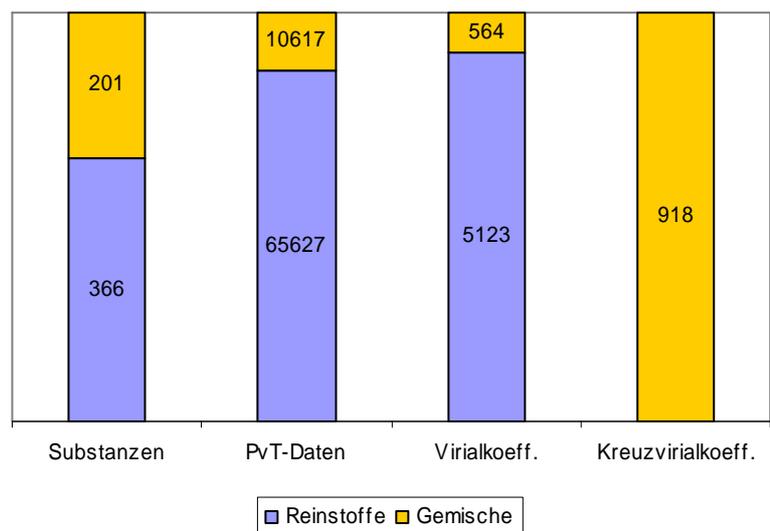


Abbildung 2: Datenbasis

Seit Kurzem ist es auch möglich, Datentabellen aus Microsoft-Excel direkt in die Eingabemaske einzulesen, wodurch der Prozess der Dateneingabe erheblich beschleunigt wird. Selbstverständlich werden derart importierte Daten der Plausibilitätsprüfung unterzogen. Eine grafische 3D-Ausgabe der Daten ermöglicht dem Benutzer eine sehr einfache Abschätzung hinsichtlich des Bereiches der vorliegenden Messreihe.

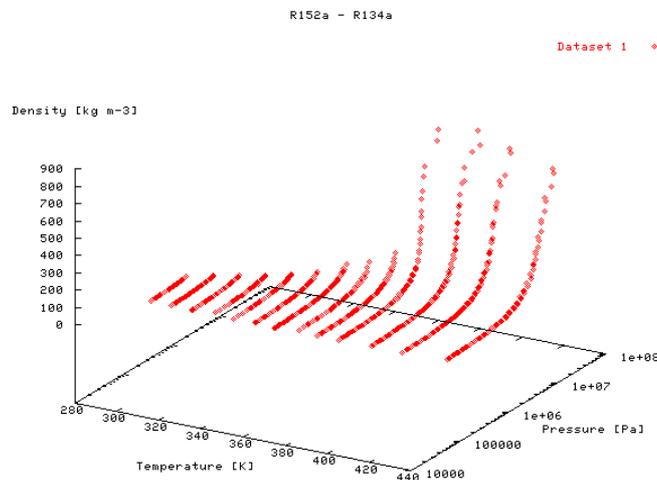


Abbildung 3: 3D-Darstellung der Daten von R152a – R134a

Anhand der Daten aus der Datenbank wurden nun die Berechnungen für die Evaluierung der Mischungsregeln durchgeführt. Dabei wurden sechs Systeme herausgegriffen, welche folgende mathematischen und physikalischen Kriterien erfüllen:

- Hohe Anzahl an primären Messdaten (PvTx)
- Großer Temperaturbereich
- Viele unterschiedliche Zusammensetzungen
- Kombinationen aus unpolaren/nahezu idealen Molekülen und stark polaren/nicht idealen Molekülen

Dies war notwendig, um eine genügend große Datenbasis unterschiedlicher Systeme zu haben, um die Richtigkeit der Methode zu zeigen. Systeme, welche die oben genannten Anforderungen erfüllen, waren:

- Hexan-Methanol (System 1) 228 Datenpunkte
- Kohlendioxid-Methan (System 2) 511 Datenpunkte
- Ethan-Stickstoff (System 3) 690 Datenpunkte
- Wasserstoff-Stickstoff (System 4) 1114 Datenpunkte
- Helium-Stickstoff (System 5) 1725 Datenpunkte
- Propan-Perfluorocyclobutan (System 6) 265 Datenpunkte

Für die Systeme 4 und 6 konnten keine Berechnungen mit der Virialgleichung durchgeführt werden, da zu wenige Daten für Isotherme gegeben waren.

## Die Zustandsgleichungen

Ein besonderes Augenmerk lag auf der von Kammerlingh-Onnes entwickelten Virialgleichung. Sie wurde in den Berechnungen in der nach dem 3. Glied abgebrochenen

druckexpliziten Leidenform angewandt, da sie bis zu  $\frac{3}{4}$  der kritischen Dichte die besten Ergebnisse liefert [2]

$$Z = \frac{p \cdot v}{R \cdot T} = 1 + \frac{B_{mix}(x, T)}{v} + \frac{C_{mix}(x, T)}{v^2} + \frac{D_{mix}(x, T)}{v^3} + \dots$$

Aus der Gruppe der kubischen Zustandsgleichungen wurde auf die van der Waals-Gleichung und deren erweiterte Formen von Soave-Redlich-Kwong [3] und Peng-Robinson [4] eingegangen.

$$Z = \frac{v}{(v-b)} - \frac{\Theta}{v^2 + \delta v + \epsilon} \frac{v}{R \cdot T}$$

Gleichung	$\Theta$	$\delta$	$\epsilon$
Van der Waals	a	0	0
Soave-Redlich-Kwong	a(T)	b	0
Peng-Robinson	a(T)	+2b	-b <sup>2</sup>

Tabelle 1: Parameter für die vdW-Gleichung

Die für die Berechnung von a und b der SRK und PR-Gleichung erforderlichen kritischen Daten sowie der azentrische Faktor  $\omega$  wurden Prausnitz et.al. [5] entnommen. Im Laufe der Untersuchung stellte sich heraus, dass die klassische SRK und PR-Gleichung den Ansprüchen der Daten aus der Datenbank nicht gerecht wird. Das Problem liegt darin, dass die darin vorkommenden  $\alpha$ -Funktionen bei sehr hohen reduzierten Temperaturen ( $T \gg T_{kritisch}$ ) negative Werte annehmen können und so als Ergebnis falsche Kompressibilitätsfaktoren liefern. Dies liegt vor allem daran, dass die Parameter der klassischen  $\alpha$ -Funktionen aus Dampfdruckdaten ermittelt wurden.

$$\alpha(T_r) = \left[ 1 + m(\omega) \cdot (1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad \dots \text{klassische } \alpha\text{-Funktion nach Soave}$$

Twu-Cunningham-Coon (TCC) [6][7] haben 1991 die  $\alpha$ -Funktion der SRK und PR-Gleichung für den überkritischen Bereich erweitert. Sie haben  $\alpha(T_r)$  durch eine lineare abhängige Funktion der reduzierten Temperatur und des azentrischen Faktors  $\omega$  ersetzt.

$$\alpha(T_r) = \alpha^{(0)} + \omega(\alpha^{(1)} - \alpha^{(0)}) \quad \dots \alpha\text{-Funktion nach Twu-Cunningham-Coon}$$

$$\alpha^{(0,1)} = T_r^{N_{0,1}(M_{0,1}-1)} \cdot e^{[L_{0,1}(1-T_r^{M_{0,1}N_{0,1}})]}$$

Die generalisierten Parameter L, M und N sind für den unterkritischen Bereich  $Tr \leq 1$  und den überkritischen Bereich  $Tr > 1$  angepasst. Dadurch decken sie einen viel größeren Bereich ab als die klassischen  $\alpha$ -Funktionen, da diese nur an Dampfdruckdaten angepasst wurden, und deshalb in den überkritischen Bereich nur durch eine sehr fehlerträchtige Extrapolation erweiterbar wären. Da in der Datenbank hauptsächlich überkritische Daten vorhanden sind, wurde nur auf die nach TCC modifizierten SRK und PR-Gleichung eingegangen.

## Die Mischungsregeln

Fast alle Mischungsregeln basieren auf der klassischen van-der-Waals-Mischungsregel [8].

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot a_{ij}$$

$$b = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot b_{ij}$$

$a_{ij}$  ... beschreibt die Attraktionskräfte zwischen zwei ungleichen Molekülen

$b_{ij}$  ... beschreibt die Repulsionskräfte zwischen zwei ungleichen Molekülen

Für die Virialgleichung gilt die gleiche Struktur, wobei hier die Kreuzvirialkoeffizienten ( $B_{ij}$ ,  $C_{ijk}$ ) für die Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen stehen.

$$B_{mix} = \sum_{i=1}^v \sum_{j=1}^v x_i \cdot x_j \cdot B_{ij}$$

$$C_{mix} = \sum_{i=1}^v \sum_{j=1}^v \sum_{k=1}^v x_i \cdot x_j \cdot x_k \cdot C_{ijk}$$

Da ein besonderes Augenmerk auf der Virialgleichung lag, wurde - ausgehend von der nach dem 3. Glied abgebrochenen Leiden-Form der von Kammerling-Onnes entwickelten Reihenfunktion - ein Regressionsalgorithmus ausgearbeitet, der es erlaubt, auf einfachem Wege Temperaturfunktionen von Kreuzvirialkoeffizienten an PvTx-Messdaten anzupassen. Für den Verfahreningenieur sind dabei Funktionen für die Kreuzvirialkoeffizienten interessant, da diese die verschiedenen Wechselwirkungen darstellen. Sechs unterschiedliche Temperaturfunktionen wurden zur näheren Betrachtung gewählt:

$$I.) \quad B(T) = b_1 + b_2 \cdot T + b_3 \cdot T^2 \quad C(T) = c_1 + c_2 \cdot T + c_3 \cdot T^2$$

$$II.) \quad B(T) = b_1 - \frac{b_2}{T} - \frac{b_3}{T^2} \quad C(T) = c_1 - \frac{c_2}{T} - \frac{c_3}{T^2}$$

$$III.) \quad B(T) = b_1 + \frac{b_2}{T} + \frac{b_3}{T^2} + \frac{b_4}{T^3} + \frac{b_5}{T^4} \quad C(T) = c_1 - \frac{c_2}{T} - \frac{c_3}{T^2} - \frac{c_4}{T^3} - \frac{c_5}{T^4}$$

$$IV.) \quad B(T) = \frac{b_1}{T^{0,5}} - \frac{b_2}{T} \quad C(T) = \frac{c_1}{T^{1,2}} - \frac{c_2}{T^{10}}$$

$$V.) \quad B(T) = \frac{b_1}{T} - \frac{b_2}{T^2} \quad C(T) = \frac{c_1}{T} - \frac{c_2}{T^3}$$

$$VI.) \quad B(T) = \frac{b_1}{T} - \frac{b_2}{T^2} \quad C(T) = \frac{c_1}{T^2} - \frac{c_2}{T^{13}}$$

ad III.) Diese Funktion ist auch im Sammelwerk von Dymond Marsh [9] wiedergegeben. Sie diente vor allem dazu, die Richtigkeit der Ergebnisse zu überprüfen.

Bei den kubischen Zustandsgleichungen wurde jede mit unterschiedlichen Mischungs- und Kombinationsregeln kombiniert. Die Kombinationsregeln unterschieden sich vor allem

dadurch, wie die Wechselwirkungsparameter,  $K_{ij}$  für a und  $L_{ij}$  für b angesetzt sind. Folgende Ansätze wurden untersucht:

Berthelot mit Wechselwirkungsparameter in a (Ber) [10]:

$$a_{ij} = (a_i \cdot a_j)^{1/2} \cdot (1 - K_{ij}); \quad b_{ij} = \frac{b_{ii} + b_{jj}}{2}$$

Stryjek-Vera (StV) [10]:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot (a_{ii} \cdot a_{jj})^{1/2} \cdot (1 - x_i k_{ij} - x_j \cdot k_{ji}) \quad \text{MARGULES - TYP (-M)}$$

Panagiotopoulos-Reid (PaRe) [11]:  $a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot (a_{ii} \cdot a_{jj})^{1/2} \cdot (1 - k_{ij} + x_i \cdot (k_{ij} - k_{ji}))$

Mathias-Klotz-Prausnitz (MKP) [12]:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot (a_{ii} \cdot a_{jj})^{1/2} \cdot \left( 1 - k_{ij} + x_i \cdot \left( (a_i \cdot a_j)^{\frac{1}{6}} \cdot (k_{ij} - k_{ji})^{\frac{1}{3}} \right) \right)^3$$

Luedecke-Prausnitz (LüPr) [13]:

$$a = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot (a_{ii} \cdot a_{jj})^{1/2} \cdot (1 - k_{ij}) + \left( \frac{\rho}{RT} \right) \sum_{i \neq j}^N \sum_{j=1}^N x_i \cdot x_j \cdot (x_i \cdot c_{i(j)} + x_j \cdot c_{j(i)})$$

## Die Berechnung

Die numerischen Berechnungen erfolgten mittels eines in FORTRAN programmierten SIMPLEX-Algorithmus nach Nelder-Mead [14]. Dabei wurde die Fehlerquadratsumme von  $(z_{exp} - z_{calc})^2$  minimiert. Für eine benutzerfreundlichere Bedienung wurde vor kurzem in Visual Basic ein sogenanntes Frontend programmiert, welches den umständlichen Textmodus von FORTRAN ersetzt und damit die Berechnungen erheblich beschleunigt.

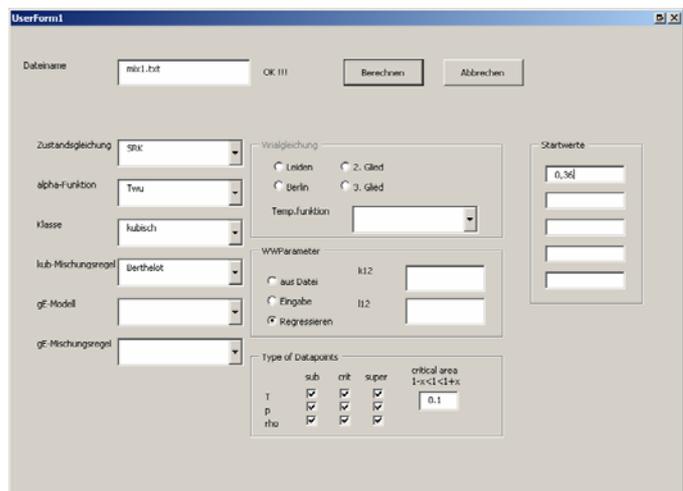


Abbildung 4: Frontend für Berechnungen

## Die Ergebnisse

Nachstehend angeführt sind die Ergebnisse der einzelnen Berechnungen. Da die Gasdichten beziehungsweise die Kompressibilitäten von Gasen für uns eine Rolle spielen, wurden mit den erhaltenen Wechselwirkungsparametern wieder auf den Kompressibilitätsfaktor rückgerechnet. Deshalb werden die absoluten mittleren Abweichungen (AAD%) aus

$$\left| \frac{z_{\text{exp}} - z_{\text{calc}}}{z_{\text{exp}}} \right| \cdot 100$$

angegeben.

## Virialgleichung

	T I.	T II.	T III.	T IV.	T V.	T VI.
<b>System 1</b>	1,83	1,72	1,83	1,58	1,84	1,57
<b>System 2</b>	0,80	0,75	0,75	0,74	0,74	0,81
<b>System 3</b>	0,87	0,83	0,83	0,84	0,85	0,85
<b>System 5</b>	0,61	0,51	0,51	0,48	0,70	0,50

Tabelle 2: Ergebnisse AAD% von z

Wie aus der Tabelle und der Grafik ersichtlich ist, erscheinen die unterschiedlichen Temperaturfunktionen für alle Systeme nahezu gleichwertig.

Temperaturfunktion I. liefert auf den ersten Blick ebenfalls sehr gute Ergebnisse, kann aber den Verlauf des Kreuzvirialkoeffizienten über einen großen Temperaturbereich nicht richtig abbilden. Die fünfparametrische Temperaturfunktion V., welche auch von Dymond et al. angewandt wird, bietet hier keine Vorteile: Im Gegen-

teil, die Berechnung dauert durch die hohe Anzahl an Parametern länger. Die Temperaturfunktion IV., welche von Huemer und Laznickova [1] entwickelt wurde, kann mit nur 2 Parametern, durch angepasste Exponenten, den Verlauf der Kreuzvirialkoeffizienten über die Temperatur am besten wiedergeben (siehe auch Abbildung 6).

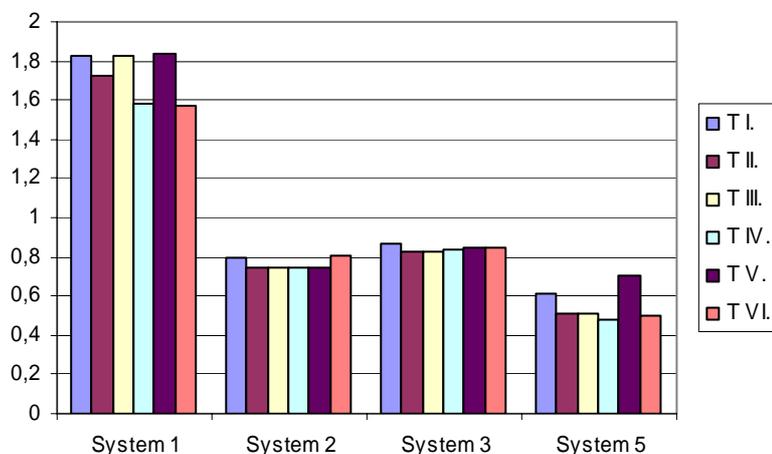


Abbildung 5: Ergebnisse AAD% von z

Die allgemein etwas höheren Abweichungen bei System 1 resultieren daraus, dass bei diesem System nur 224 Datenpunkte für 3 Isotherme gefunden werden konnten. Eine prinzipielle Berechnung war möglich, jedoch mussten Abstriche bezüglich der Berechnungsgenauigkeit gemacht werden. Nachstehende Abbildung zeigt beim System Kohlendioxid-Methan sehr gut

den Verlauf des zweiten Kreuzvirialkoeffizienten über die Temperatur. Im Folgenden wird das Ergebnis der Berechnung mit Temperaturfunktion IV. mit den Messergebnissen und der Temperaturfunktion V. (Dymond et.al.) verglichen. Einer absoluten mittleren Abweichung von  $B_{12}$  bei Funktion IV. von 2,9 % stehen 5,5 % bei Funktion V. gegenüber (siehe Abbildung 7). Dieses Ergebnis ist repräsentativ für alle Systeme.

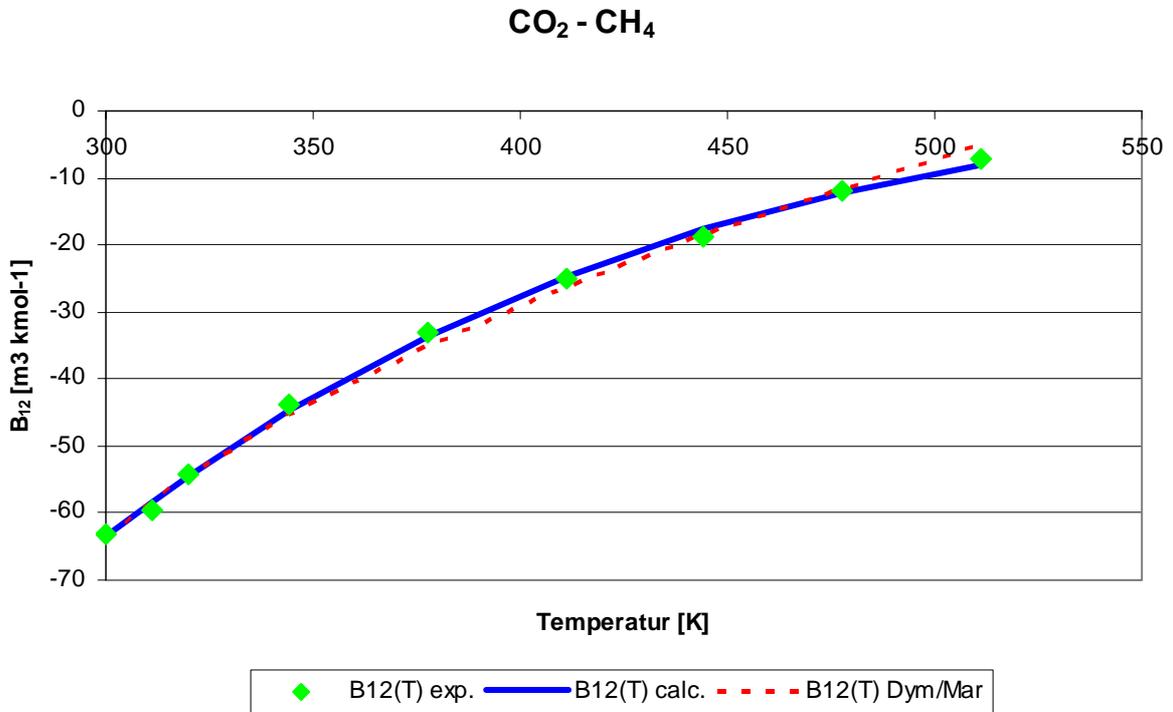


Abbildung 6: Vergleich Berechnung  $B_{12}$  mit experimentellen Werten

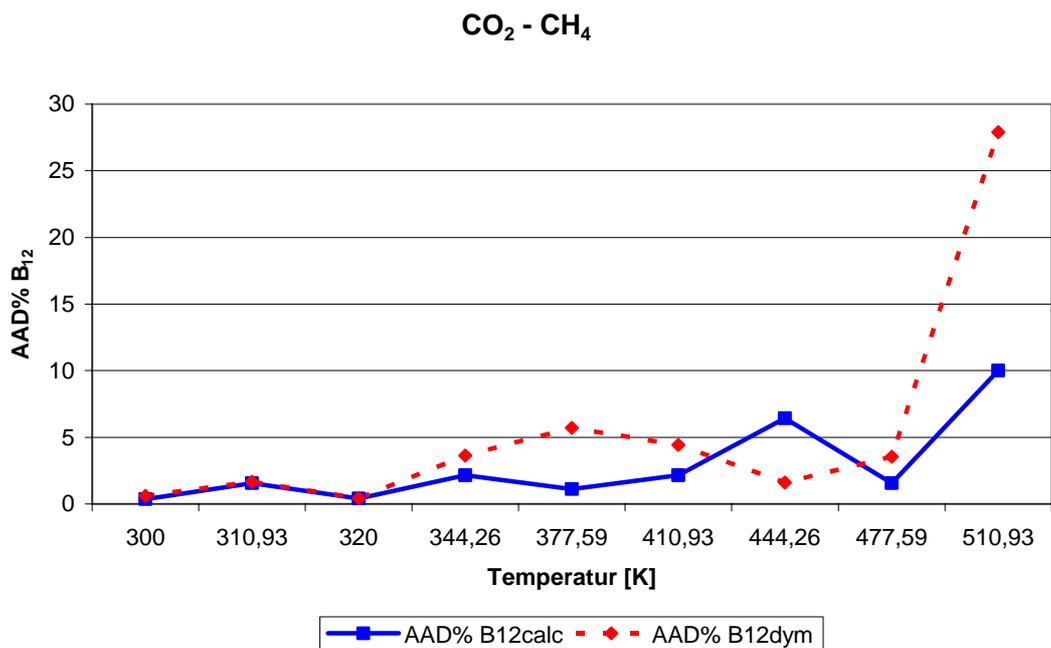


Abbildung 7: Vergleich von AAD%  $B_{12}(T)$ calc und  $B_{12}(T)$ Dym/Mar

## Kubische Zustandsgleichungen

Beginnend mit den Ergebnissen für die SRK-Gleichung in Kombination mit der Two- $\alpha$ -Funktion zeigt sich kein sehr aussagekräftiges Bild. Für alle Systeme ergeben sich sehr gute Übereinstimmungen der Berechnungsergebnisse mit den Messungen. Besonders geringe Abweichungen sind bei System 5 (Wasserstoff-Stickstoff) zu beobachten. Dies liegt vor allem daran, dass von den 1114 untersuchten Datenpunkten eine sehr gute Verteilung über den gesamten PvTx-Bereich vorliegt. Auffallend ist die große Abweichung der Luedecke-Prausnitz-Mischungsregel bei System 6. Hier wurden viele Messpunkte aus dem überkritischen Bereich bei sehr hohen Drücken verwendet. Wie schon aus der Originalreferenz ersichtlich, ergeben sich hierdurch stärkere Abweichungen. Würden ausschließlich unterkritische Bereiche betrachtet werden, verbessert sich die Abweichung auf 1,40 % AAD.

z AAD [%]	System 1	System 3	System 4	System 5	System 6
<b>Ber</b>	1,32	2,20	0,22	1,11	1,84
<b>StV-M</b>	2,38	2,49	0,34	1,34	1,75
<b>PaRe</b>	1,28	1,97	0,35	1,00	1,90
<b>Mel</b>	2,35	1,95	0,37	2,03	2,11
<b>MKP</b>	1,32	1,83	0,29	1,30	1,91
<b>LüPr</b>	2,85	3,63	0,25	1,10	13,61

Tabelle 3: Ergebnisse Soave-Redlich-Kwong-Gleichung

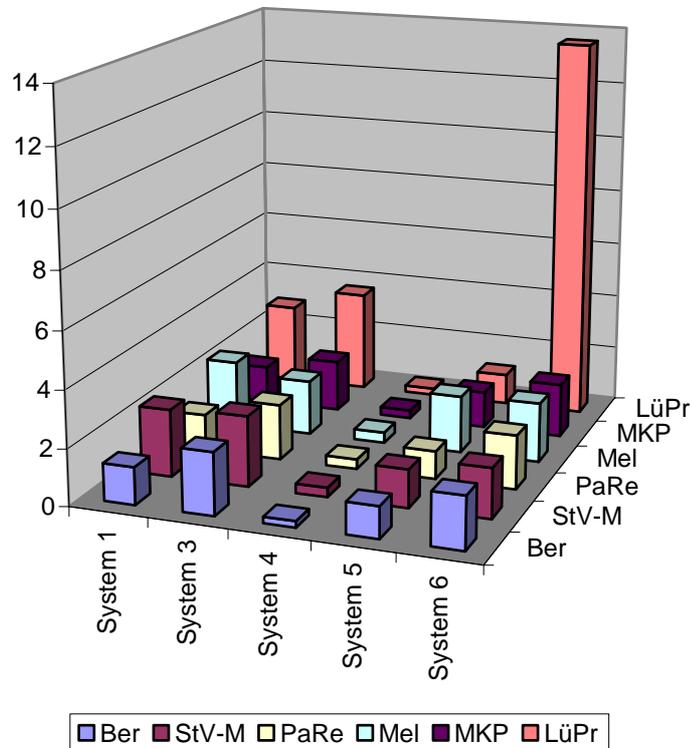


Abbildung 8: Ergebnisse Soave-Redlich-Kwong-Gleichung

Bei der Untersuchung der Peng-Robinson-Gleichung in Kombination mit der Twu- $\alpha$ -Funktion ergibt sich ein ähnlich gutes Bild. Im Allgemeinen sind die Abweichungen aber größer als bei der SRK-Gleichung. Besonders gut erkennbar ist dies bei System 5: Hier sind die Fehler teilweise um den Faktor 10 höher. Auffallend ist die ebenfalls große Abweichung bei System 6, wenn die Luedecke-Prausnitz-Mischungsregel benutzt wurde. Hier gilt dasselbe wie bei der SRK-Gleichung. Werden nur unterkritische Zustände betrachtet, ergibt sich ein Fehler von 1,20 % AAD.

z AAD [%]	System 1	System 3	System 4	System 5	System 6
<b>Ber</b>	1,32	2,03	0,77	1,02	1,40
<b>StV-M</b>	2,02	3,68	1,51	3,49	1,37
<b>PaRe</b>	1,57	1,98	2,24	1,04	4,83
<b>Mel</b>	2,28	2,48	1,93	3,09	1,63
<b>MKP</b>	1,62	3,61	0,98	1,02	1,40
<b>LüPr</b>	2,63	3,97	0,81	1,03	13,12

Tabelle 4: Ergebnisse Peng-Robinson-Gleichung

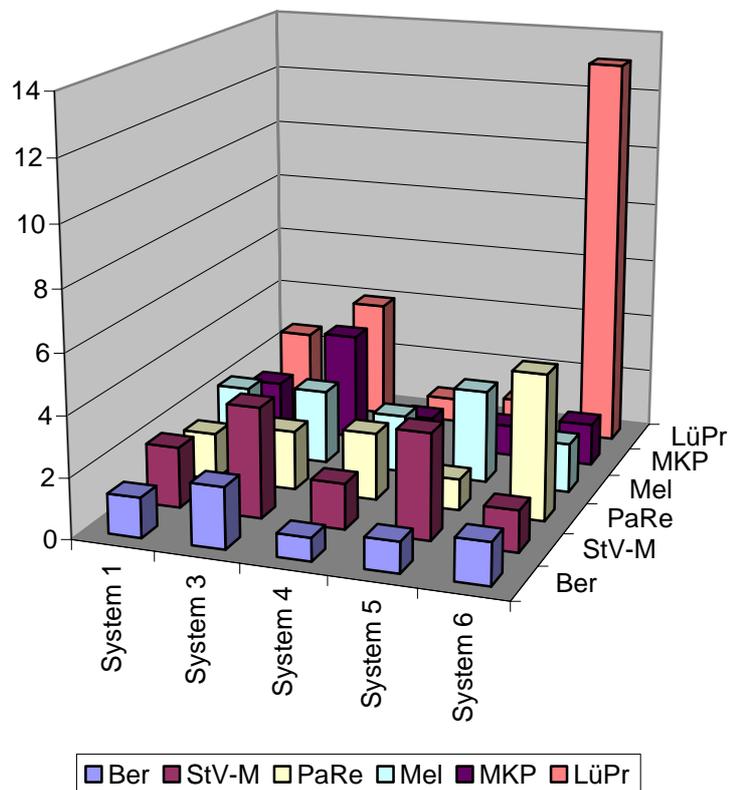


Abbildung 9: Ergebnisse Peng-Robinson-Gleichung

## Zusammenfassung

Anhand der neu erstellten Datenbank für Dichten und Virialkoeffizienten von Gasgemischen wurden unterschiedliche Temperaturfunktionen für die Bestimmung der Kreuzvirialkoeffizienten und unterschiedliche Ansätze von Mischungsregeln für kubische Zustandsgleichungen untersucht. Dabei wurde festgestellt, dass keine der bisher evaluierten Funktionen eindeutig den anderen überlegen ist. Bei den Temperaturfunktionen für die Kreuzvirialkoeffizienten ist der Ansatz nach Huemer und Laznickova zu bevorzugen, da hier trotz der Verwendung von nur zwei Parametern die geringsten mittleren absoluten Abweichungen von  $z$  bei den unterschiedlichen Systemen auftraten. Von den kubischen Zustandsgleichungen ist bei dieser Untersuchung die SRK-Gleichung der Gleichung von Peng-Robinson vorzuziehen. Inwieweit hier die Parameteranpassungen von Twu-Cunningham-Coon für die  $\alpha$ -Funktion eine Rolle spielen, wurde hier nicht untersucht.

Jedenfalls ist dieser Ansatz denen der Originalgleichungen vorzuziehen, insbesondere wenn Berechnungen im überkritischen Bereich erfolgen. Die für diese Systeme untersuchten Mischungsregeln sind annähernd gleichwertig, abgesehen von der Luedecke-Prausnitz-Gleichung für das System Pentan-Perfluorocyclobutan.

Diese Untersuchung erhebt keineswegs Anspruch auf Vollständigkeit, besonders, da sie nur die Gasphase betrachtet, bietet jedoch eine sehr gute Ausgangslage für weitere Analysen. Dabei wird vor allem an der Erweiterung der Mischungsregeln um Modelle, welche kubische Zustandsgleichungen mit  $g_E$ -Modellen erweitern, gearbeitet. Ebenso wird mit jedem neu eingegebenen Datensatz die bereits vorhandene Datenbasis verbessert, so dass die Ergebnisse in sich konsistenter werden. Dadurch kann dem Verfahreningenieur eine relativ einfache Entscheidungshilfe geboten werden, was die Auswahl an Zustandsgleichungen und entsprechenden Mischungsregeln für ein von ihm verwendetes Stoffsystem betrifft.

- [1] R. Laznickova; H. Huemer: *Aufbau einer Datenbank für Dichten und Virialkoeffizienten von Gasen und Dämpfen von Reinstoffen*. Endbericht Forschungsauftrag GZ 45.326/2-IV/6a/93
- [2] P.T. Eubank; H. Kruggel-Emden; G. Santana-Rodriguez; X. Wang: *Determination of the accuracy of truncated Leiden and Berlin virial expansions for pure gases*. Fluid Phase Equilibria 2003, 207, 35-52
- [3] G. Soave; *Equilibrium Constants from a Modified Redlich-Kwong Equation of State*. Chem.Eng.Sci. 1979, 27, 1197-1203
- [4] D.-Y. Peng; D.B. Robinson: *New Two-Constant Equation of State*. Ind.Eng.Chem.Fundam. 1976, 15, 59-64
- [5] B.E. Poling; J.M. Prausnitz; J.P. O'Connell, *The Properties of gases and liquids*, 5th Edition, McGraw-Hill, N.Y., 2000
- [6] C.H. Twu; J.E. Coon; J.R. Cunningham. *A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 1. Peng-Robinson equation*. Fluid Phase Equilibria 1995, 105, 49-59
- [7] C.H. Twu; J.E. Coon; J.R. Cunningham. *A new generalized alpha function for a cubic equation of state Part 2. Redlich-Kwong equation*. Fluid Phase Equilibria 1995, 105, 61-69
- [8] J.V. Sengers; R.F. Kayser; C.J. Peters; H.J. White Jr.: *Equations of State for Fluids and Fluid Mixtures – Part I.+II.*. Elsevier , Amsterdam, 2000. ISBN 0-444-50384-6
- [9] J.H. Dymond; K.N. Marsh; R.C. Wilhoit; K.C. Wong: *The Virial Coefficients of Pure Gases and Mixtures. Subvolume B Virial Coefficients of Mixtures*. Landolt-Börnstein, Springer-Verlag, Berlin, 2002
- [10] J.M. Prausnitz; R.N. Lichtenthaler; E.G. de Azevedo: *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 2<sup>nd</sup> Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ
- [11] A.J. Panagiotopoulos; R.C. Reid: *A new mixing rule for cubic equations of state for highly polar, asymmetric mixtures*. ACS Symp. Series 1986, 300, 0571-582
- [12] P.M. Mathias; H.C. Klotz; J.M. Prausnitz: *Equation-of-State mixing rules for multicomponent mixtures: the problem of invariance*. Fluid Phase Equilibria 1991, 67, 31-44
- [13] D. Luedecke; J.M. Prausnitz: *Phase equilibria for strongly nonideal mixtures from an equation of state with density-dependent mixing rules*. Fluid Phase Equilibria, 1985, 22, 1-19
- [14] Hoffmann; Hofmann: *Einführung in die Optimierung*, Verlag Chemie, 1971, S. 126 ff.