



**ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ**

ΤΟΜΕΑΣ ΙΙ: ΑΝΑΛΥΣΗΣ, ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΑΙ
ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΚΑΙ ΦΑΙΝΟΜΕΝΩΝ ΜΕΤΑΦΟΡΑΣ

**Πρόρρηση της κατανομής οργανικών ενώσεων σε
διφασικά συστήματα λιπαρής φάσης – νερού**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ
Βασιλικής Καλτσούνη

Επιβλέπων: Επαμεινώνδας Βουτσάς, Επίκουρος Καθηγητής

Αθήνα, Ιούλιος 2013

Ευχαριστίες

Μέρος αυτής της εργασίας πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια του προγράμματος SOCRATES-ERASMUS στο πολυτεχνικό ίδρυμα Denmark's Technical University (DTU), στο Lyngby της Δανίας. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους επιτηρητές μου, Γιώργο και Muhammad, για την συμμετοχή και υποστήρηξή τους, και το DTU και τους ανθρώπους του για την υπέροχη φιλοξενία. Επιπροσθέτως, ευχαριστώ όλους τους συμμετέχοντες στο εργαστήριο Θερμοδυναμικής και Φ.Μ. του ΕΜΠ, για τον πάρα πολύ όμορφο χρόνο που έχω περάσει μαζί τους. Ιδιαίτερως ευχαριστώ τον επιβλέποντα μου, Νώντα, για την μεγάλη υπομονή του και κατανόηση, την εξαιρετική καθοδήγηση και την ευθεία αντιμετώπιση που εκτιμώ πολύ. Τέλος, τον Ian Natanael, γιατί χωρίς την στήρηξή του δεν θα ήταν δυνατή αυτή η εργασία.

Περίληψη

Καθώς τα αποθέματα αργού πετρελαίου μειώνονται, η βιομηχανία των πετρελαιοειδών απαιτεί πιο εξελιγμένες μεθόδους για την αποτελεσματική εκμετάλλευση των φυσικών αποθεμάτων. Για το λόγο αυτό, νέοι τομείς χρησιμοποιούνται στην παραγωγή, νέες λύσεις εφαρμόζονται και υπάρχουν αυξημένες ανάγκες για την βελτιστοποίηση των ώριμων τεχνολογιών με τη χρήση χημικών προσθέτων. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αυξημένη σημασία της χρήσης των χημικών πρόσθετων για την πετρελαϊκή βιομηχανία. Προκειμένου να εξασφαλιστεί η παραγωγή και η επεξεργασία του πετρελαίου, η γνώση της διασποράς των χημικών προσθέτων στην πετρελαϊκή φάση (oil phase), που θα υποστεί περαιτέρω επεξεργασία, και στην υδατική φάση (aqueous phase), που αποτελεί το ρεύμα των αποβλήτων, είναι υψίστης σημασίας τόσο για την βιομηχανία αλλά και για τις τοπικές αρχές. Η παράμετρος που είναι αντιπροσωπευτική για την γνώση της διασποράς των χημικών είναι ο συντελεστής κατανομής πετρελαίου-νερού (oil water partition coefficient, K_{oil-w}) ενός συστατικού, ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος των συγκεντρώσεων του συστατικού στην πετρελαϊκή φάση και στη υδατική φάση. Η μέτρηση των συντελεστών κατανομής πετρελαίου-νερού είναι μια χρονοβόρος και ακριβή διαδικασία.

Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη μίας μεθόδου για την πρόβλεψη του συντελεστή κατανομής πετρελαίου-νερού προσθέτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου. Μια πρώτη προσέγγιση για την εύρεση μιας μεθόδου πρόβλεψης είναι η απευθείας συσχέτιση των υπαρχόντων πειραματικών τιμών με γνωστούς συντελεστές κατανομής οι οποίοι είναι περισσότερο μελετημένοι και έτσι ευκολότερο να προβλεφθούν ή και να υπολογιστούν. Οι συντελεστές κατανομής που χρησιμοποιούνται είναι οι συντελεστές οκτανόλης-νερού (K_{ow}) και εξανίου-νερού (K_{hw}). Χρησιμοποιούνται επίσης και άλλες ιδιότητες των συστατικών όπως είναι ο όγκος και η επιφάνεια Van der Waals, παράμετροι που σχετίζονται με το μέγεθος και το σχήμα των μορίων, καθώς και η ενεργειακή παράμετρος διαλυτότητας (solubility parameter, δ). Οι ιδιότητες αυτές είναι γνωστές για τα περισσότερα μόρια, ενώ για όσα δεν υπάρχουν μπορούν εύκολα να υπολογιστούν, κριτήριο πολύ σημαντικό για την ανάπτυξη μιας μεθόδου πρόβλεψης. Τα αποτελέσματα αυτών των αρχικών συσχετίσεων αποδεικνύουν τη δυνατότητα ικανοποιητικής συσχέτισης του συντελεστού κατανομής πετρελαίου-νερού με άλλους συντελεστές οργανικής φάσης-νερού.

Ακολούθως, μελετήθηκε η δυνατότητα πρόβλεψης συντελεστών κατανομής οργανικής-υδατικής φάσης τόσο με απλά μοντέλα πρόβλεψης όσο και με ημι-θεωρητικά θερμοδυναμικά μοντέλα. Οι συντελεστές κατανομής που μελετήθηκαν είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού και τρεις συντελεστές κατανομής υδρογονανθράκων-νερού. Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού είναι ένας ευρέος μελετημένος συντελεστής που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση συστημάτων λιπαρής-υδατικής φάσης. Οι συντελεστές κατανομής υδρογονανθράκων-νερού προσιδιάζουν καλύτερα στη φάση του πετρελαίου λόγω του μη πολικού χαρακτήρα των υδρογονανθράκων. Υπήρξε ιδιαίτερη μέριμνα στην επιλογή συστημάτων που να καλύπτουν τις τρεις κατηγορίες υδρογονανθράκων του πετρελαίου, δηλαδή παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών (paraffinic, naphthenic, aromatic-PNA). Χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα μοντέλα πρόβλεψης που στηρίζονται στην θεωρία συνεισφοράς ομάδων: η AFC, η original UNIFAC, η UNIFAC LLE και η UNIFAC KOW. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης ανέδειξαν ως καταλληλότερο μοντέλο πρόβλεψης του K_{ow} την AFC και των συντελεστών K_{HCw} την original UNIFAC.

Το τελευταίο βήμα για την ανάπτυξη εμπειρικής μεθόδου πρόβλεψης του συντελεστού κατανομής Koil-w, είναι η συσχέτιση των πειραματικών τιμών αυτού με άλλους συντελεστές κατανομής, οι οποίοι μπορούν να προβλεφθούν με τα επιλεγμένα μοντέλα, καθώς και με τις χαρακτηριστικές ιδιότητες των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τις αρχικές συσχετίσεις. Για την ανάπτυξη των συσχετίσεων χρησιμοποιήθηκε γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης και τα αποτελέσματα αυτών αξιολογήθηκαν μέσω στατιστικής ανάλυσης.

Η ανάλυση και αξιολόγηση των αποτελεσμάτων κατέληξε στην επιλογή της βέλτιστης εμπειρικής εξίσωσης πρόβλεψης του συντελεστή κατανομής πετρελαίου-νερού. Απαραίτητη πληροφορία για την χρήση της είναι οι τιμές του συντελεστού κατανομής οκτανόλης-νερού και της επιφάνειας van der Waals. Οι μέθοδος δίνει μέση απόλυτη απόκλιση 0.44 λογαριθμικές μονάδες, η οποία κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική λαμβάνοντας υπόψιν ότι βρίσκεται εντός τάξης μεγέθους του πειραματικού σφάλματος για τις αντίστοιχες πειραματικές μετρήσεις.

Λέξεις κλειδιά: χημικά πρόσθετα, πετρελαϊκή βιομηχανία, συντελεστές κατανομής οργανικής φάσης/νερού, AFC, UNIFAC, μέθοδος πρόβλεψης

Summary

As crude oil resources decrease, the oil industry requires more sophisticated methods in order to optimize the constructive usage of the natural resources. For this reason, new fields are brought to production; new solutions are applied and there is an increasing need for the development of the existing technologies by using chemical additives. As a result, the addition of supporting chemicals in the oil industry is turning into an issue of special interest. In order to insure the oil production and processing, the knowledge of the distribution of these oil field chemicals between the oil phase, which continues further on the production chain, and the water(aqueous) phase, which is the main disposal carrier, is of high importance for the oil industry as well as for the local authorities. The parameter that is representative of the dispersion of these chemicals is the oil-water partition coefficient of each component (K_{oil-w}) which is defined as the ratio of concentrations of the component in the oil phase and aqueous phase. The experimental determination of the oil-water partition coefficients' values is a time-consuming and expensive process.

The aim of this work is to develop a method for the prediction of the oil-water partition coefficient that can be applied in the oil industry. A first approach to finding an estimation method is the direct correlation of existing experimental values with other partition coefficients which are more defined and studied, thus, easier to predict or calculate. The partition coefficients used are the octanol-water partition coefficient (K_{ow}) and the hexane-water partition coefficient (K_{hw}). Furthermore, some additional properties of the compounds were used, such as the Van der Waals volume and surface (V_w and Q_w) which are parameters related to the size and shape of the molecules, and the energy related solubility parameter (δ). These properties are available for the great majority of molecules, while in the case that they are not, they can be easily calculated- a very important criterion in developing a prediction method. The results of these initial simple correlations demonstrate the possibility of satisfactory results from relation the oil-water partition coefficient with other organic-water phase partition coefficients.

Secondly, the prediction of organic-aqueous phase partition coefficients was studied with both simple estimating models and semi-theoretical thermodynamic models. The coefficients studied are the octanol-water partition coefficient and three hydrocarbon-water partition coefficients. The octanol-water partition coefficient is a broadly studied parameter used for the simulation of lipid-aqueous phases. Hydrocarbon-water partition coefficients simulate more closely the oil phase due to the non-polar nature of the hydrocarbons. Care was taken to select systems that cover the three categories of petroleum hydrocarbons, i.e. paraffinic, naphthenic and aromatic (PNA). For the analysis four prediction models were used all based on the group contribution theory: the AFC, the original UNIFAC, the UNIFAC LLE and UNIFAC KOW. The results of this study revealed the AFC as the most appropriate model for prediction of the K_{ow} and the original UNIFAC as the suitable model for the prediction of the various K_{HCw} .

The last step in developing an empirical prediction method for the Koil-w, is the correlation of experimental values of the desired partition coefficients with others, which can be predicted by using the already selected models, as well as the parameters used for the initial correlations. In order to develop these correlations a linear regression analysis was used and the results of the correlations were evaluated through a statistical analysis.

The analysis and evaluation of the results led to the selection of the optimal empirical equation predicting the oil-water partition coefficient. The information necessary for its use is the value of the octanol-water partition coefficient and the van der Waals surface value of the compound of interest. The method gives an average absolute deviation at the range of 0.44 logarithmic units, which is very satisfactory considering that it is in the order of magnitude of the experimental error of the corresponding experimental measurements.

Key words: additive chemicals, oil industry, organic/aqueous phase partition coefficients, AFC, UNIFAC, estimation method

Περιεχόμενα

Περίληψη	5
Summary	7
Περιεχόμενα	9
1.Εισαγωγή	11
1.1. Προσδιορισμός του προβλήματος	11
1.2. Θεωρητικά στοιχεία της πετρελαϊκής βιομηχανίας	12
1.3. Σκοπός & μεθοδολογία	14
1.4. Βιβλιογραφία	15
2.Θεωρητικό μέρος	16
2.1. Συντελεστές κατανομής	16
2.1.1. Συντελεστής κατανομής πετρελαίου-νερού (K_{oil-w})	16
2.1.2. Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow})	17
2.1.3. Συντελεστής κατανομής εξανόλης-νερού (K_{hw})	17
2.2. Μονάδες και μετατροπές μονάδων	18
2.3. Παρουσίαση πειραματικών τιμών	19
2.3.1. Πειραματική αβεβαιότητα	21
2.4. Παρουσίαση συσχετίσεων συντελεστών κατανομής φάσεων με K_{ow} , Q_w , V_w , δ	21
2.5. Συσχετίσεις & αποτελέσματα	22
2.6. Μελέτη παραμέτρων που επηρεάζουν την κατανομή	24
2.7. Συμπεράσματα	26
2.8. Βιβλιογραφία	26
3. Υπολογιστικό μέρος	29
3.1. Εισαγωγή στο υπολογιστικό μέρος	29
3.1.1. Το μοντέλο AFC	29
3.1.2. Τα μοντέλα UNIFAC	30
3.2. Αποτελέσματα πρόβλεψης συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού και HC-νερού	33
3.2.1. Πρόβλεψη του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow})	33
3.2.2. Πρόβλεψη του συντελεστή κατανομής υδρογονάνθρακα-νερού ($K_{HC,w}$)	38
3.3. Βιβλιογραφία	42
4. Ανάπτυξη εμπειρικών μεθόδων πρόβλεψης	43
4.1. Εισαγωγή & θεωρία	43
4.2. Αποτελέσματα συσχετίσεων	43
4.3. Βιβλιογραφία	47
5. Συμπεράσματα	48
6. Προτάσεις για μελλοντική εργασία	50
Παράρτημα	51

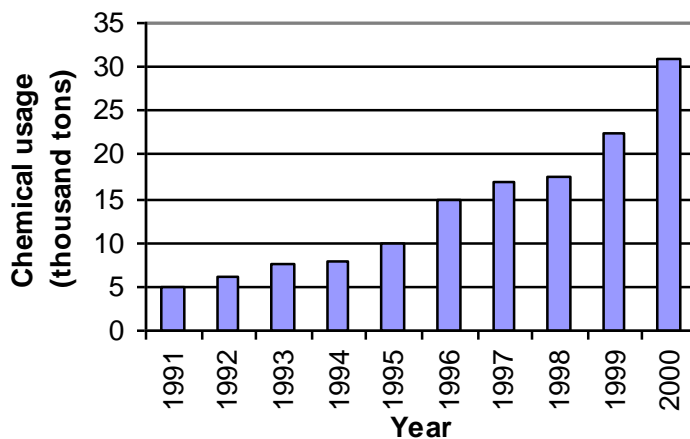
1 Εισαγωγή

1.1. Προσδιορισμός του προβλήματος

Καθώς τα αποθέματα αργού πετρελαίου μειώνονται, η βιομηχανία των πετρελαιοειδών απαιτεί πιο εξελιγμένες μεθόδους για την αποτελεσματική εκμετάλλευση των φυσικών αποθεμάτων [1]. Για το λόγο αυτό, νέοι τομείς χρησιμοποιούνται στην παραγωγή, νέες λύσεις εφαρμόζονται και υπάρχουν αυξημένες ανάγκες για την βελτιστοποίηση των ώριμων τεχνολογιών με τη χρήση χημικών προσθέτων. Κατά συνέπεια, η σημασία της χρήσης των χημικών πρόσθετων αυξάνεται όλο και περισσότερο και η βιομηχανία δίνει ιδιαίτερη προσοχή στην χρήση αυτού του είδους χημικών.

Τα τελευταία χρόνια η χρήση των χημικών πρόσθετων αυξάνεται σταθερά, Διάγραμμα 1 [2]. Τα χημικά εισέρχονται στην αλυσίδα παραγωγής πετρελαιοειδών και καυσίμων σε

Διάγραμμα 1. Χρήση χημικών πρόσθετων στην πετρελαϊκή βιομηχανία



διάφορα σημεία με συνεχή ή ασυνεχή ροή. Εν γένει, σε όλες τις διαφορετικές φάσεις της παραγωγής ενισχύεται η χρήση χημικών προκειμένου να βοηθήσουν σε ποικίλες λειτουργίες κατά τη διάρκεια της εξόρυξης, της διύλισης και της μεταφοράς μέσω αγωγών. Είναι πλέον ευρέως αποδεκτό ότι δεν είναι δυνατή η αποτελεσματική, ως προς

θέματα ποιότητας ή κόστους, παραγωγή πετρελαίου και γενικότερων προϊόντων χωρίς τη χρήση χημικών.[3]

Εφόσον, λοιπόν, οι απαιτήσεις στη χρήση αυτού του είδους χημικών παρουσιάζουν μια εμφανώς αυξητική τάση, αναφύεται επιτακτική η ανάγκη για τη βελτίωση της τεχνολογίας και αύξηση της γνώσης στον τομέα αυτών των πρόσθετων.

Προκειμένου να εξασφαλιστεί η παραγωγή και η επεξεργασία, η διασπορά των χημικών πρόσθετων στο πετρέλαιο, δηλαδή στο ρεύμα των προϊόντων, και στο νερό, δηλαδή στο ρεύμα των αποβλήτων, είναι υψίστης σημασίας τόσο για την βιομηχανία αλλά και για τις τοπικές αρχές. Προς επίρρωση των ανωτέρω, οι αρχές οφείλουν να ελέγχουν τον περιβαλλοντικό αντίκτυπο που συνεπάγεται η χρήση αυτών των χημικών. Οι εταιρίες πετρελαίου υποχρεούνται να αναφέρουν κάποιες ενδεικτικές τιμές οι οποίες πρέπει να είναι αντιπροσωπευτικές και να αποδεικνύουν τη συμμόρφωση τους με τους αυστηρούς περιβαλλοντικούς κανονισμούς. Ο συντελεστής κατανομής πετρελαίου-νερού εκφράζει την απευθείας κατανομή αυτών των ενώσεων στη φάση του νερού και του πετρελαίου.

Παρόλο που οι συντελεστές κατανομής νερού-πετρελαίου (Koil-w) αποτελούν έναν τρόπο ένδειξης της κατανομής των ενώσεων που εισέρχονται, μέσω του νερού, στα οικοσυστήματα και επηρεάζουν το φυσικό περιβάλλον και τις ζωές πολλών ειδών, συμπεριλαμβανομένων και των ανθρώπων, οι τιμές τους είναι πολύ δύσκολο να αποκτηθούν. Σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη μίας μεθόδου για την εκτίμηση του συντελεστή κατανομής πετρελαίου-νερού των προσθέτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου, είτε μέσω συσχέτισεως με τον συντελεστή οκτανόλης-νερού (Kow) είτε μέσω της ανάπτυξης κάποιας μεθόδου απευθείας πρόβλεψης. Η μέθοδος δεν χρειάζεται αν είναι 100% ακριβής, αλλά να δείχνει την τάση στη συμπεριφορά των χημικών.

1.2. Θεωρητικά στοιχεία της πετρελαϊκής βιομηχανίας

Η παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου απαιτεί τη χρήση μιας μεγάλης ποικιλίας χημικών ενώσεων οι οποίες διευκολύνουν τις διάφορες διεργασίες. Χημικά πρόσθετα χρησιμοποιούνται κατά τη διάρκεια των διαδικασιών εξόρυξης, επεξεργασίας και μεταφοράς σε μια βιομηχανία πετρελαίου. Όσον αφορά στις ομόλογες σειρές, οι ενώσεις που χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα ανήκουν σε μεγάλο εύρος χημικών κατηγοριών, κατά κύριο λόγο αλκοόλες, γλυκόλες/διόλες/γλυκολαιθέρες, κετόνες, αλδεΐδες, οξέα, εστέρες, αμίνες/αλιανολαμίνες, πολυμερή, αρωματικοί υδρογονάνθρακες, άλατα. Με βάση την λειτουργία τους οι πρόσθετες ενώσεις χωρίζονται στα παρακάτω πεδία: παρεμποδιστές σχηματισμού κήρων, απογαλακτωματοποιητές, παρεμποδιστές σχηματισμού αλάτων, αντιαφριστικά, ενώσεις ρύθμισης του pH, αναστολείς διάβρωσης, κροουδωτικά, αναστολείς υδριτών κ.α. Οι πιο σημαντικές από αυτές περιγράφονται παρακάτω. [3]

Απογαλακτωματοποιητές

Σκοπός της χρήσης των απογαλακτωματοποιητών είναι η πλήρης διάσπαση γαλακτωμάτων και ο διαχωρισμός του νερού, στη μικρότερη δυνατή συγκέντρωση, σε συνδυασμό με μικρή ή καθόλου κατανάλωση θερμότητας και με μείωση του περιεχομένου σε άλατα στο ελάχιστο. Υπάρχουν απογαλακτωματοποιητές οι οποίοι είναι ελαιοδιαλυτοί και υδατοδιαλυτοί, με τη δεύτερη κατηγορία να είναι η πλέον διαδεδομένη σε χρήση. Η σταθερότητα των γαλακτωμάτων ποικίλει. Η διαφορά αυτή στη σταθερότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον τύπο του πετρελαίου. Τα διασπασμένα γαλακτώματα σχηματίζουν μια αφρώδη φάση όπου συγκρατούνται ποσότητες νερού. [1]

Προσδοκώμενα χαρακτηριστικά των ενώσεων αυτών θεωρούνται ο γρήγορος διαχωρισμός νερού και πετρελαίου με ελάχιστες ποσότητες εναπομείναντος νερού, η καλή διάρκεια ζωής και η γρήγορη προετοιμασία. Τυπικά παραδείγματα απογαλακτωματοποιητών είναι η 2-ethyl hexanol, το butyldiglycoether και το 2-butoxyethanol.

Οι συγκεκριμένες χημικές ενώσεις δύνανται να κατηγοριοποιηθούν ανάλογα με τη χημική τους δομή, ως ιονικοί ή μη ιονικοί, και τις εφαρμογές για τις οποίες χρησιμοποιούνται, ως προοριζόμενοι για water-in-oil ή oil-in-water εφαρμογές. Επίσης, μπορούν να χωριστούν και ανάλογα με τον τύπο πετρελαίου για τον οποίο χρησιμοποιούνται.

Κατά την παραγωγή αργού πετρελαίου, το μεγαλύτερο μέρος του ακατέργαστου πετρελαίου προκύπτει σε μορφή γαλακτώματος «νερού-σε-πετρέλαιο» (water-in-oil). Η σύνθεση της συνεχούς φάσης εξαρτάται από την αναλογία πετρελαίου/νερού, τους φυσικούς γαλακτωματοποιητές που περιέχονται στο πετρέλαιο, και την προσέλευση του γαλακτώματος. Οι φυσικοί γαλακτωματοποιητές που περιέχονται στο αργό πετρέλαιο έχουν πολύπλοκη χημική δομή, με αποτέλεσμα οι απογαλακτωματοποιητές να πρέπει να αναπτυχθούν ώστε να έχουν πολύ επιλεκτική δράση προκειμένου να αποφευχθεί η επίδρασή τους. Η παρουσία

γαλακτωμάτων «νερού-σε-πετρέλαιο» μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση και στην ανάπτυξη μικροοργανισμών στις περιοχές σωληνώσεων και δεξαμενών αποθήκευσης.

Καθώς ανακαλύπτονται νέες τεχνολογίες και οι συνθήκες παραγωγής αλλάζουν, καθίσταται μια συνεχής ανάγκη για απογαλακτωματοποιητές που οδηγούν σε γρήγορο διαχωρισμό ανάμεσα στο νερό και το πετρέλαιο, αλλά και σε προϊόντα με μικρά κατάλοιπα αλάτων. Το γαλακτωμα πρέπει να διασπάται σε επίπεδα κατάλληλα, ώστε το αργό πετρέλαιο να μπορεί να γίνει αποδεκτό για μεταφορά. Τα κριτήρια ποιότητας για το προς παράδοση αργό πετρέλαιο είναι το περιεχόμενο σε κατάλοιπα αλάτων και το περιεχόμενο σε νερό. Το τελευταίο είναι απαραίτητο να μειωθεί σε ποσοστό λιγότερο από περίπου 1.0%.

Το διαχωρισμένο νερό περιέχει ποσότητα αλάτων και υπολειπόμενου πετρελαίου. Κάτω από αυτές τις συνθήκες σχηματίζονται επιλεκτικά γαλακτώματα «πετρελαίου-σε-νερό» (oil-in-water). Η απομάκρυνση του υπολειπόμενου πετρελαίου είναι απαραίτητη για τον καθαρισμό και την επεξεργασία του νερού για προφανείς οικολογικούς αλλά και τεχνικούς λόγους: το νερό χρησιμοποιείται για δευτερεύουσα παραγωγή και οι όγκοι εναπομείναντος πετρελαίου σε αυτό δύνανται να αυξήσουν την πίεση έγχυσης.[1]

Αναστολείς διάβρωσης

Η διάβρωση είναι ένα από τα πιο πολυδάπανα προβλήματα στη βιομηχανία παραγωγής πετρελαίου. Επιφάνειες οι οποίες μπορούν να υποστούν διάβρωση υπάρχουν σε όλη την αλυσίδα παραγωγής, μεταφοράς και στον εξοπλισμό διύλισης, κάτι που κάνει τους αναστολείς διάβρωσης ιδιαίτερα σημαντικούς για πολλά συστήματα της βιομηχανίας πετρελαίου. Τα κυριότερα πεδία εφαρμογής περιλαμβάνουν συστήματα ψύξεως, λάσπες γεωτρήσεων, μονάδες παραγωγής πετρελαίου, δεξαμενές αποθήκευσης, πετρελαιοπηγές, προστασία σωληνώσεων, μονάδες διύλισης, διεργασίες απομάκρυνσης αλάτων, γεννήτριες ατμού κ.α. [1]

Οι αναστολείς διάβρωσης είναι συνήθως πολύπλοκα μίγματα. Οι πλειοψηφία από αυτούς που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή πετρελαίου είναι νιτρώδους φύσεως και κατατάσσονται στις παρακάτω ευρείες κατηγορίες:

- Amides, imidazolines
- Nitrogenous molecules salts
- Nitrogen quaternaries
- Polyoxylated amines, amides, imidazolines
- Nitrogen heterocyclics

Αντιαφριστικά

Η διάσπαση του αφρού είναι απαραίτητη σε αρκετούς βιομηχανικούς κλάδους και πολλές φορές αποτελεί καθοριστικό παράγοντα για μια αποτελεσματική διεργασία. Αποφασιστικό, συνεπώς, ρόλο παίζουν οι ενώσεις που προσορίζονται για την διάσπαση του αφρού. Τα αντιαφριστικά χρησιμοποιούνται στην εξόρυξη του πετρελαίου καθώς και σε διάφορα στάδια σε όλη την έκταση της αλυσίδας παραγωγής. Υπάρχουν πολλές προσεγγίσεις για την κατάταξή τους, αναλόγως με την εφαρμογή στα πλαίσια της οποίας χρησιμοποιούνται, τη φυσική τους κατάσταση ή τον χημικό τους τύπο. Γενικά, τα αντιαφριστικά περιέχουν μια ποικιλία από ενεργά συστατικά, τα οποία βρίσκονται τόσο σε υγρή όσο και σε στερεή κατάσταση, προκειμένου να ικανοποιούν τις απαιτήσεις για τις οποίες παράγονται. Συν τοις άλλοις, περιέχουν αρκετούς βοηθητικούς παράγοντες όπως γαλακτωματοποιητές, παχυντές, συντηρητικά, έλαια μεταφοράς, συμβατοποιητές, διαλύτες και νερό. Ένα τυπικό παράδειγμα είναι η dipropylene glycol n-butyl ether. Μερικές αντιπροσωπευτικές εφαρμογές αναφέρονται ακολούθως.

Εν πρώτοις, στην φυσική του κατάσταση, το αργό πετρέλαιο περιέχει διαλυμένα αέρια στην πίεση του κοιτάσματος. Όταν η πίεση μειώνεται, τα αέρια αυτά απελευθερώνονται δίνοντας τη δυνατότητα ανάπτυξης αφρού. Αυτή ακριβώς η διεργασία ονομάζεται

«διαχωρισμός του gas-oil», στα πλαίσια του οποίου οι παραπάνω ενώσεις συμβάλουν καταλυτικά στη διάσπαση του αφρού. Οι τρόποι αποφυγής δημιουργίας αφρού στις διαδικασίες διαχωρισμού gas-oil είναι τρεις. Έχοντας γνώση ει των προτέρων για τις ιδιότητες της δημιουργίας αφρού στο αργό πετρέλαιο, μπορεί να εγκατασταθεί ένας αριετά μεγάλος διαχωριστής προκειμένου να την αντιμετωπίσει. Εναλλακτικά, ο διαχωριστής gas-oil μπορεί να εξοπλιστεί με μία μηχανική συσκευή η οποία θα καταστρέφει ή θα εμποδίζει πιθανό αφρό. Τέλος, η ποσότητα του αφρού μπορεί να περιοριστεί με την έγχυση αντιαφριστικού.

Μια ακόμα εφαρμογή των αντιαφριστικών εντοπίζεται στην διεργασία γλύκανσης αερίων. Η αποθειοποίηση του φυσικού αερίου επιτυγχάνεται με αερισμό του προκειμένου να ικανοποιούν τις απαιτήσεις για τις οποίες παράγονται διαμέσου ενός αλκαλικού διαλύματος, με αποτέλεσμα τον συχνό σχηματισμό αφρού. [1]

Αναστολείς υδριτών

Αριετοί υδρογονάνθρακες, ειδικότερα οι ελαφριοί με χαμηλό σημείο βρασμού, σε synthesis gas ή το φυσικό αέριο, είναι γνωστό ότι σχηματίζουν υδρίτες με την παρουσία νερού σε ένα σύστημα, ιδιαίτερα όταν βρίσκονται σε χαμηλή θερμοκρασία και υψηλή πίεση. Οι υδρίτες συνήθως δημιουργούν στερεούς σχηματισμούς οι οποίοι είναι ιδιαίτερα αδιάλυτοι στο ρευστό. Γενικώς, οποιαδήποτε στερεά στοιχεία μπορούν να δημιουργήσουν προβλήματα στη παραγωγή, στη διαχείριση αλλά και στη μεταφορά των ρευστών. Είναι συνηθισμένα τα φαινόμενα κατά τα οποία στερεές ουσίες προκαλούν απόφραξη σωληνώσεων ή αγωγών μεταφοράς, βαλβίδων, συσκευών ελέγχου ασφαλείας κ.α., με αποτέλεσμα την παύση της λειτουργίας, την απώλεια της παραγωγής και τον κίνδυνο έκρηξης ή διαρροής υδρογονανθράκων στο περιβάλλον. Ως εκ τούτου, οι υδρίτες υδρογονανθράκων αποτελούν σημείο ενδιαφέροντος γενικά για τη βιομηχανία και ειδικότερα αυτή της παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου.

Υπάρχουν δύο συνήθεις τεχνικές για την αποφυγή ή τον έλεγχο των υδριτών υδρογονανθράκων, η θερμοδυναμική και η κινητική. Για τη θερμοδυναμική προσέγγιση υπάρχει ένας αριθμός καταγεγραμμένων μεθόδων, οι οποίες περιλαμβάνουν την αφαίρεση νερού, την αύξηση της θερμοκρασίας, την μείωση της πίεσης, την πρόσθεση αντιψυκτικού στο ρευστό ή συνδυασμούς των παραπάνω. Η κινητική προσέγγιση προσπαθεί να εμποδίσει τον μετασχηματισμό μικρών κρυστάλλων σε μεγαλύτερους και να αποτρέψει ή να εμποδίσει την αρχική δημιουργία πυρήνων κρυστάλλωσης και την ανάπτυξή τους. Στην κινητική προσέγγιση ανήκει και η χρήση των αναστολέων υδριτών οι οποίοι είναι πρόσθετες χημικές ενώσεις με συγκεκριμένα χαρακτηριστικά και με την επιθυμητή παρεμποδιστική δράση. Οι δύο παραπάνω προσεγγίσεις είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν και συνδυαστικά. [4]

1.3. Σκοπός & μεθοδολογία

Όπως έχει προαναφερθεί, σκοπός αυτής της εργασίας είναι η ανάπτυξη μίας μεθόδου για την εκτίμηση του συντελεστή κατανομής πετρελαίου-νερού των προσθέτων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία πετρελαίου. Αυτή η μέθοδος μπορεί να χρησιμοποιεί συσχέτιση με τον συντελεστή οκτανόλης-νερού (Kow) είτε απευθείας πρόβλεψη του Koil-w. Η μέθοδος δεν χρειάζεται αν είναι 100% ακριβής αλλά να δείχνει την τάση στη συμπεριφορά των χημικών.

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε συνοφίζεται σε τρία σημεία: i) αρχικές συσχετίσεις για την επιβεβαίωση ύπαρξης κάποιας τάσης ανάμεσα σε επιλεγμένες ιδιότητες, ii) μελέτη μεθόδων πρόβλεψης των ιδιοτήτων που κρίνονται κατάλληλες και iii) τελική ανάπτυξη σχέσεων ανάμεσα στην επιθυμητή ιδιότητα και τις επιλεγμένες προς μελέτη ιδιότητες.

Οι αρχικές συσχετίσεις πραγματοποιήθηκαν ανάμεσα στον προς εκτίμηση συντελεστή κατανομής Koil-w και ιδιότητες που επιλέχθηκαν με στόχο να ληφθούν υπόψη τα

χαρακτηριστικά των ενώσεων ως προς το σχήμα και το μέγεθος, την συνάφεια και αλληλεπίδρασή τους με τους διαλύτες, και τέλος την τάση κατανομής τους ανάμεσα στις δύο φάσεις, από τις οποίες η μία είναι οργανικής φύσεως και η άλλη υδατικής. Οι ιδιότητες που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτό το βήμα είναι ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (Kow), ο συντελεστής κατανομής εξανίου-νερού (Khw), ο όγκος και η επιφάνεια van der waals (Vw και Qw), και ο συντελεστής διαλυτότητας (δ). Δεδομένου ότι με το πρώτο αυτό στάδιο εξακριβώθηκε η ύπαρξη μιας αρχικής τάσης, ιδιαίτερος σε σχέση με τον Kow, δηλαδή με την ιδιότητα που εκφράζει την σχετική υδροφιλικότητα ή υδροφοβικότητα των ενώσεων ενδιαφέροντος, θεωρήθηκε ότι οι ιδιότητες οι οποίες μπορούν να προσομοιάσουν στενότερα τον Koil-w είναι άλλοι συντελεστές κατανομής οργανικής-υδατικής φάσης. Ακολούθως, μελετήθηκε η ικανότητα πρόρρησης ενός εύρους συντελεστών κατανομής. Για την μελέτη χρησιμοποιήθηκαν θερμοδυναμικά μοντέλα που ανήκουν στην κατηγορία συνεισφοράς ομάδων λόγω της αμεσότητάς τους και του εύκολου υπολογισμού και με βάση προηγούμενες βιβλιογραφικές αναφορές, οι οποίες αναφέρουν αρχειτά ικανοποιητικά αποτελέσματα σε προβλέψεις τριφασικών συστημάτων με αυτού του είδους τα μοντέλα. Η ανάλυση αυτή των πιθανών υπολογιστικών μοντέλων ανέδειξε την καταλληλότερη μέθοδο για την ικανοποιητική πρόβλεψη των ιδιοτήτων αυτών, η οποία κρίθηκε ότι είναι η AFC και η original UNIFAC.

Βασιζόμενοι στα έως αυτού του σημείου αποτελέσματα, πραγματοποιήθηκαν προβλέψεις συντελεστών κατανομής φάσεων οι οποίοι καλύπτουν ένα φάσμα συστημάτων σχετικών με το χαρακτήρα του πετρελαίου, δηλαδή συστήματα που προσομοιάζουν τις τρεις κατηγορίες υδρογονανθράκων του πετρελαίου, δηλαδή παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών (PNA). Οι συντελεστές κατανομής αυτοί είναι οι οκτανόλης-νερού (Kow), εξανίου-νερού (Khw), βενζολίου-νερού (Kbznw) και κυκλοεξανίου-νερού (Kchexw). Περαιτέρω, οι προβλέψεις αυτές χρησιμοποιήθηκαν προς συσχέτιση με την επιθυμητή ιδιότητα του Koil-w. Επιπρόσθετα, χρησιμοποιήθηκαν και οι αρχικά αναφερόμενες ιδιότητες Vw, Qw και δ , με στόχο την βελτιστοποίηση της τελικής μεθόδου.

Οι τελικές συσχετίσεις πραγματοποιήθηκαν με γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης. Τα αποτελέσματα αυτών αξιολογήθηκαν με την βοήθεια στατιστικών εργαλείων. Τελικώς, προσδιορίστηκε η βέλτιστη σχέση πρόβλεψης του ζητούμενου συντελεστή η οποία δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα και σφάλματα ευθέως συγκρίσιμα με την πειραματική ανασφάλεια των μετρήσεων.

1.4. Βιβλιογραφία

- 1 Fink J., Oil Field Chemicals, GP Press, 2003.
- 2 Riaz, M., Distribution of Complex Chemicals in Oil-Water Systems 2008-2011, Internal report DTU, December 2008.
- 3 Aas, N., Knudsen, B., Saeten, J.O., Nordstad, E., Mass Balance of Production Chemicals, Society of Petroleum Engineers (SPE) 74083.
- 4 <http://www.freshpatents.com/Gas-hydrate-inhibitors-dt20070208ptan20070032689.php>

Θεωρητικό μέρος

2.1. Συντελεστές κατανομής

Συντελεστές κατανομής ονομάζονται οι μαθηματικοί λόγοι οι οποίοι εκφράζουν τον καταμερισμό μιας χημικής ένωσης ανάμεσα σε δύο διαφορετικές φάσεις διαλυτών σε μια κατάσταση ισορροπίας. Η πληροφορία αυτή χρησιμοποιείται ως μέτρο της διαφοράς διαλυτότητας της ένωσης στις δύο φάσεις. Οι φάσεις διαλυτών μπορούν να είναι καθαρές ουσίες ή διαλύματα. Οι συντελεστές κατανομής ορίζονται και στην περίπτωση συστημάτων αερίου-υγρού.

Ως συντελεστής κατανομής ορίζεται ο λόγος της συγκέντρωσης της χημικής ένωσης στην μία φάση προς την συγκέντρωση της ένωσης στην δεύτερη σε μία κατάσταση ισορροπίας (εξίσωση 1).

$$K = \frac{\text{συγκέντρωση ουσίας στην φάση } \alpha}{\text{συγκέντρωση ουσίας στην φάση } \beta} \quad (1)$$

Σημαντική και ευρέως χρησιμοποιούμενη είναι η περίπτωση κατά την οποία ο συντελεστής κατανομής αναφέρεται σε μια υδατική και μια οργανική/λιπαρή φάση και μπορεί έτσι να χρησιμοποιηθεί ως δείκτης της υδροφιλικότητας ή της λιποφιλικότητας της εκάστοτε ένωσης. Παρακάτω παρουσιάζονται οι συντελεστές κατανομής ενδιαφέροντος.

2.1.1. Συντελεστής κατανομής πετρελαίου-νερού (K_{oil-w})

Ο συντελεστής κατανομής πετρελαίου-νερού, σε γραμμομοριακή βάση, ορίζεται ως ο λόγος του γραμμομοριακού κλάσματος της ένωσης στην φάση του πετρελαίου (oil) προς το γραμμομοριακό κλάσμα της ένωσης στην φάση του νερού (water) (εξίσωση 2).

$$K^x_{i,oil-w} = \frac{x_i^{oil}}{x_i^{water}} \quad (2)$$

όπου x_i το γραμμομοριακό κλάσμα του συστατικού i .

Επίσης, ο συντελεστής κατανομής πετρελαίου-νερού, μπορεί να οριστεί και ως προς την συγκέντρωση (μάζα ανά όγκο) της ένωσης στην φάση του πετρελαίου προς τη συγκέντρωση της ένωσης στην φάση του νερού (εξίσωση 3).

$$K^c_{oil-w} = \frac{c_i^{oil}}{c_i^{water}} \quad (3)$$

όπου c_i η συγκέντρωση του συστατικού i , π.χ. σε mg/L.

Ο συντελεστής κατανομής πετρελαίου-νερού αποτελεί πολύ σημαντική πληροφορία για την πετρελαϊκή βιομηχανία. Είναι η βασική ιδιότητα που επιτρέπει την ποσοτικοποίηση της κατανομής των διαφόρων προσθέτων ενώσεων ανάμεσα στις φάσεις του πετρελαίου και του

νερού. Ωστόσο, η πρόρρηση του συντελεστού παραμένει ιδιαίτερως δυσχερής λόγω της πολυπλοκότητας του προβλήματος και του μεγάλου εύρους παραγόντων που επηρεάζουν την κατανομή. [1]

2.1.2. Συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow})

Ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού ορίζεται αντίστοιχα ως ο λόγος της συγκέντρωσης της χημικής ένωσης στην οργανική φάση (φάση οκτανόλης) προς την συγκέντρωση της ένωσης στην υδατική φάση σε μία κατάσταση ισορροπίας (εξισώσεις 4 και 5).

$$K_{i,ow}^x = \frac{x_i^{\text{octanol}}}{x_i^{\text{water}}} \quad (4) \quad K_{i,ow}^c = \frac{C_i^{\text{octanol}}}{C_i^{\text{water}}} \quad (5)$$

Ο συντελεστής αυτός είναι ιδιαίτερης σημασίας καθώς χρησιμοποιείται σε πολλές εφαρμογές. Οι κυριότερες είναι περιβαλλοντικού ενδιαφέροντος όπου ο K_{ow} συνδέεται με την λιποφιλικότητα των διαφόρων ενώσεων και αποτελεί δείκτη της τελικής κατάληξης και των αποτελεσμάτων των χημικών ουσιών στο φυσικό περιβάλλον. [2]

Παραθέτοντας κάποια ιστορικά στοιχεία, πριν από ένα περίπου αιώνα ανακαλύφθηκε ότι η ναρκωτική δράση πολλών απλών οργανικών διαλυμένων ουσιών μπορεί να συσχετισθεί πολύ στενά με τους συντελεστές κατανομής μιας οργανικής φάσης και μιας υδατικής. Αργότερα, στην θέση της οργανικής φάσης χρησιμοποιήθηκε η οκτανόλη, η οποία αντιπροσωπεύει πολύ στενά την φυσικοχημικό περιβάλλον που συναντά μια ξένη ουσία σε ζωντανό ιστό. Αυτό συμβαίνει κυρίως γιατί η οκτανόλη προσομοιάζει στα λιπίδια των ζώντων οργανισμών κάτι που οφείλεται στην αναλογία ατόμων άνθρακα, υδρογόνου και οξυγόνου η οποία είναι παρόμοια στην οκτανόλη και τα λιπίδια [3]. Ο συντελεστής K_{ow} βρήκε αρχικά εφαρμογή στην ιατρική και στον σχεδιασμό φαρμάκων, αλλά αποδείχθηκε ιδιαίτερως χρήσιμος και σε άλλους εκ πρώτης όψεως μη σχετικούς τομείς. Για παράδειγμα, ο K_{ow} συσχετίζεται με την τοξικότητα, με συντελεστές κατανομής εδάφους-νερού, με την βιοσυσσώρευση και συντελεστές κατανομής ιζημάτων-νερού. Είναι όσο σημαντική παράμετρος όσο και η διαλυτότητα στο νερό και η τάση ατμών στην μοντελοποίηση της κατάληξης των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον. Αυτή η τόσο ποικίλη εφαρμογή δεν είναι τυχαία αν αναλογιστούμε ότι ο K_{ow} είναι το ποσοτικό θερμοδυναμικό μέτρο της υδροφιλικής και λιποφιλικής ισορροπίας μιας οργανικής ένωσης.

Χάρη στις πολλαπλές εφαρμογές και το ευρύ ενδιαφέρον, ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού έχει εκτενώς μελετηθεί. Υπάρχει, άλλωστε, πληθώρα διαθέσιμων μεθόδων για την πειραματική μέτρηση του, καθώς και σημαντική βάση δεδομένων στην βιβλιογραφία ήδη μελετημένων συστημάτων σε πρότυπες συνθήκες και μη. [4][5][6] Επιπροσθέτως, υπάρχουν αρκετές μέθοδοι θεωρητικής πρόβλεψής του, οι πιο σημαντικές από τις οποίες είναι η AFC, η ACD, η UNIFAC και το COSMO RS και διάφορες άλλες μέθοδοι συνεισφοράς ομάδων. [7][8][9][10][11][12]

2.1.3. Συντελεστής κατανομής εξανόλης-νερού (K_{hw})

Ομοίως με τα K_{ow} και K_{oil-w} , μπορεί να οριστεί και ο συντελεστής κατανομής εξανόλης-νερού: ο λόγος της συγκέντρωσης της χημικής ένωσης στην οργανική φάση (φάση εξανόλης) προς την συγκέντρωση της ένωσης στην υδατική φάση σε μία κατάσταση ισορροπίας. Ο συντελεστής κατανομής εξανόλης-νερού δεν είναι ευρέως μελετημένος όπως

ο Κow. Παρόλαυτα, υπάρχουν ορισμένες βιβλιογραφικές πηγές που επικεντρώνονται στις ενώσεις που ενδιαφέρουν τη βιομηχανία. [13]

Κατ' αναλογία με τα ανωτέρω, ορίζονται και όλοι οι άλλοι πιθανοί συντελεστές κατανομής υδατικής-οργανικής φάσης. Οι λόγοι για τους οποίους ελάχιστοι από τους συντελεστές κατανομής έχουν μελετηθεί και για τον περιορισμένο αριθμό πειραμάτων -ο οποίος δεν επεκτείνεται πέρα από τα άμεσα εφαρμοζόμενα στην βιομηχανία- έγκειται, όπως θα εξηγηθεί παρακάτω, στη δυσκολία και αβεβαιότητα των πειραματικών μετρήσεων σε συνδυασμό με το κόστος διεξαγωγής τους.

2.2. Μονάδες και μετατροπές μονάδων

Άξιο αναφοράς σε αυτό το σημείο, αποτελεί το θέμα των μονάδων των συντελεστών κατανομής. Οι συντελεστές κατανομής είναι επί της ουσίας μεγέθη αδιάστατα καθώς πρόκειται για λόγους συγκεντρώσεων. Ωστόσο, είναι σημαντική για την εξαγωγή συμπερασμάτων η γνώση των μονάδων των αρχικών ποσοτήτων υπολογισμού, δηλαδή των μονάδων στις οποίες λαμβάνονται οι συγκεντρώσεις των ενώσεων, ώστε να είναι συγκρίσιμοι οι συντελεστές. Η μετατροπή από συντελεστές εκφρασμένους σε συγκεντρώσεις mg/L σε συγκεντρώσεις σε mole και αντιστρόφως μπορεί να γίνει με τη βοήθεια των ιδιοτήτων της πυκνότητας και του μοριακού βάρους των φάσεων.

Στον ακόλουθο πίνακα 1 παρουσιάζονται οι σχετικές μαθηματικές σχέσεις.

Πίνακας 1. Γενικές σχέσεις μετατροπής μονάδων των συντελεστών κατανομής φάσεων

$K_x = K_c \cdot \alpha$ <p style="text-align: center;">όπου α σταθερά που εξαρτάται από τις ιδιότητες των φάσεων</p> <p style="text-align: center;">και ισούται με $\alpha = \frac{MB_{org} \cdot \rho_w}{MB_w \cdot \rho_{org}}$</p>		
Σχετικές εξισώσεις	$mole = \frac{m}{MB}$	$\rho = \frac{m}{V}$

Αξιοποιώντας τις ανωτέρω σχέσεις και πληροφορίες για το μοριακό βάρος και την πυκνότητα των φάσεων υπολογίζεται ο συντελεστής α . Η περίπτωση του συντελεστού K_{oil-w} στους 15 °C παρουσιάζεται στον παρακάτω πίνακα 2. Οι πληροφορίες για τη φάση του πετρελαίου παρέχονται από τη Statoil.

Πίνακας 2. Μετατροπή μονάδων για τον K_{oil-w} με δεδομένα πετρελαίου δοσμένα από τη Statoil

Oil:	Water:
Density 15C= 0.82 g/ml	Density 15C= 0.999 g/ml
Average molecular weight 24g/mole	Molecular weight 18.015g/mole
Molar density 15C=0.034 mole/ml	Molar density 15C=0.056 mole/ml
$K_x = 1.6230 \cdot K_c \Leftrightarrow K_c = 0.616 \cdot K_x$	

Εδώ πρέπει να σημειωθεί, ότι κατά κύριο λόγο οι συντελεστές κατανομής φάσεων χρησιμοποιούνται στην λογαριθμική μορφή τους.

2.3. Παρουσίαση πειραματικών τιμών

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζεται η βάση δεδομένων των πειραματικών τιμών που θα χρησιμοποιηθούν για την μελέτη του συντελεστού κατανομής πετρελαίου-νερού.

Η βάση δεδομένων αυτή παρουσιάζεται στον πίνακα 3. Τα πειραματικά δεδομένα που αφορούν στους K_{coil-w} έχουν παραχωρηθεί από την εταιρία πετρελαιοειδών Statoil Hydro, στην Νορβηγία, και είναι αποτελέσματα πειραματικών μετρήσεων της εταιρίας. Όλες οι τιμές αναφέρονται σε πετρέλαιο τύπου Statfjord Oil. Οι πειραματικές αυτές τιμές λήφθηκαν κατά σειρά ετών σε συνθήκες που κυμαίνονται σε εύρος θερμοκρασιών 25-80 °C και πιέσεων 1-20 bar. Η αρχική βάση δεδομένων, αποτελείτο από μεγάλο αριθμό ενώσεων που είναι στο άμεσο ενδιαφέρον της εταιρίας καθότι χρησιμοποιούνται ως πρόσθετα σε όλη τη γραμμή άντλησης, διύλισης και μεταφοράς του πετρελαίου. [1][14][15][16] Ωστόσο, από τις δοθείσες πειραματικές τιμές επιλέχθηκαν 15 αξιόπιστες και καθορισμένες ενώσεις οι οποίες θεωρήθηκαν κατάλληλες για την μελέτη των συντελεστών κατανομής. Η μεγάλη διαφορά στον αριθμό αυτών των βάσεων δεδομένων έγκειται σε θέματα απορρήτου των διεργασιών και των μεθόδων της εταιρίας, σε θέματα πειραματικών ανασφαλειών καθώς επίσης και σε περιορισμούς των μεθόδων, παραδείγματος χάριν ορισμένα είδη πολυμερών και αλάτων που χρησιμοποιούνται ευρέως ως πρόσθετα ενάντια στον σχηματισμό γαλακτωμάτων και αναστολές διάβρωσης αντίστοιχα, είναι αδύνατο να μοντελοποιηθούν με τα χρησιμοποιούμενα σε αυτή την εργασία μοντέλα. Στον πίνακα 3 συμπεριλαμβάνονται και πληροφορίες για τη φύση και τη χρήση των ενώσεων όπως και πληροφορίες ταυτοποίησης τους. Οι τιμές του συντελεστού οκτανόλης-νερού (K_{xow}) προέρχονται από τη βάση δεδομένων του Hansch et al[17]. Οι χημικές δομές των ενώσεων δίνονται στο παράρτημα Α.

Οι ενώσεις αυτές θα χρησιμοποιηθούν για τις συσχετίσεις του συντελεστού K_{coil-w} με άλλους συντελεστές κατανομής και με θερμοδυναμικές ιδιότητες των ενώσεων.

Πίνακας 3. Βάση δεδομένων πειραματικών μετρήσεων που θα χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη του K_{oil-w}

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	Χρήση	CAS No	Mw	K_{oil-w}^c	$\log K_{oil-w}^c$	K_{ow}^x	$\log K_{ow}^x$
				g/mol				
Αλκοόλες	methanol	αναστολέας υδριτών	67-56-1	32.04	0.11	-0.96	0.17	-0.77
	ethanol		64-17-5	46.07	0.098	-1.01	0.49	-0.31
	propan-1-ol	διαλύτης	71-23-8	60.1	0.13	-0.89	1.78	0.25
	isopropanol	αναστολέας διάβρωσης	67-63-0	60.1	0.012	-1.92	1.12	0.05
	1-butanol	διαλύτης	71-36-3	74.12	0.51	-0.29	7.59	0.88
	decanol	διαλύτης	112-30-1	158.28	114	2.06	37153.5	4.57
	octadecanol		112-92-5	270	9700	3.99	-	-
Αμίνες/ Αλκανολαμίνες	MEA	gas handling	141-43-5	61.08	0.026	-1.59	0.049	-1.31
	BEA	gas handling	111-75-1	117.2	0.049	-1.31	-	-
	MDEA	gas handling	105-59-9	119.2	0.031	-1.51	0.062	-1.21
Γλυκόλες/ Γλυκολαιθέρες	MEG	αναστολέας υδριτών	107-21-1	62.07	0.0015	-2.82	0.044	-1.36
	butylglycol ether-C4E1	acid stimulator	111-76-2	118.18	1.05	0.02	6.76	0.83
	TEG	gas handling	112-27-6	150.2	0.031	-1.51	0.0083	-2.08
	butyl diglycol-C4E2	διαλύτης	112-34-5	162.2	0.65	-0.19	3.63	0.56
	surfactant F103	gas handling	-	420.6	60	1.78	-	-

2.3.1. Πειραματική αβεβαιότητα

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμος ο σχολιασμός του ζητήματος της πειραματικής αβεβαιότητας. Τα πειράματα για τον προσδιορισμό των συντελεστών κατανομής φάσεων, τα οποία διεξάγονται σε συνθήκες ισορροπίας οργανικής φάσης-νερού και για πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις των πρόσθετων ουσιών, είναι ιδιαίτερος απαιτητικά και δύσκολα από άποψη ακρίβειας των μετρήσεων. Συνεπώς, είναι απολύτως απαραίτητο τα αποτελέσματα αυτών των μετρήσεων να κρίνονται με προσοχή.

Αντιπροσωπευτικό παράδειγμα αποτελεί η δημοσίευση και ακόλουθη διάψυσή της για δεδομένα σε συστήματα υδρογονανθράκων-νερού με πρόσθετη ένωση την ethylene glycol (MEG). Πιο αναλυτικά, αναφέρεται ότι το 2004 δημοσιεύτηκαν από τους Sentenac et al [18] αποτελέσματα πειραμάτων στα συστήματα που αναφέρονται στον παρακάτω πίνακα 4. Το άρθρο αυτό του 2004 θεωρήθηκε λανθασμένο από τους συγγραφείς και αναθεωρήθηκε με καινούρια σειρά πειραμάτων. [19]

Αν και όλα τα δεδομένα του 2004 κρίθηκαν λανθασμένα, δεν επαναλήφθηκαν όλα τα πειράματα. Όπως εξηγείται, τα αλιάνια με αριθμό ανθράκων πάνω από έξι έχουν πολύ χαμηλές διαλυτότητες έτσι χρειάζονται ένα πρόσθετο προπαρασκευαστικό βήμα σε σύγκριση με τις υπόλοιπες μετρήσεις και για αυτό το λόγο αποκλείστηκαν από τη νέα σειρά μετρήσεων. Ο χρόνος καθίζησης των δειγμάτων είναι άλλη μία σημαντική παράμετρος που θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψιν κατά τον σχεδιασμό αυτών των πειραμάτων. Το διάστημα αυτό θα πρέπει να είναι αρκετά μεγάλο ώστε να επιτυγχάνεται ικανοποιητικός διαχωρισμός των φάσεων. Εξίσου, οι παράμετροι της χρωματογραφίας θα πρέπει να είναι καλώς σχεδιασμένες. Σε περιπτώσεις αναλύσεων πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων δεν ενδείκνυται το εξωτερικό καλιμπράρισμα. Η ευαισθησία του ανιχνευτή θα πρέπει να είναι επαρκής για μικρές συγκεντρώσεις.

Είναι προφανής η υπερεκτίμηση στις μετρήσεις του 2004 σε σχέση με τις νεώτερες αναθεωρημένες τιμές. [19]

2.4. Παρουσίαση συσχετίσεων συντελεστών κατανομής φάσεων με K_{ow} , Q_w , V_w , δ

Μια πρώτη προσέγγιση για το πρόβλημα εύρεσης μιας μεθόδου υπολογισμού των K_{oil-w}^c είναι η απευθείας συσχέτιση των υπαρχόντων πειραματικών τιμών με γνωστούς συντελεστές κατανομής οι οποίοι είναι περισσότερο μελετημένοι και ως εκ τούτου είναι διαθέσιμες περισσότερες πειραματικές τιμές και μέθοδοι θεωρητικού υπολογισμού. Οι συντελεστές κατανομής που χρησιμοποιούνται είναι οι συντελεστές οκτανόλης-νερού (K_{ow}) και εξανίου-νερού (K_{xhw}). Χρησιμοποιούνται, επίσης, και άλλες ιδιότητες που αφορούν στη συμπεριφορά των ενώσεων σε διαλύματα και στο μέγεθος τους. Οι ιδιότητες αυτές είναι ο όγκος και η επιφάνεια Van der Waals και ο συντελεστής διαλυτότητας κατά Hildebrand (δ). Ο όγκος και η επιφάνεια van der waals είναι εντροπικές παράμετροι, δηλαδή παράμετροι μεγέθους και σχήματος, ενώ η επιφάνεια van der Waals είναι και ενθαλπική. Το δ είναι μια ενεργειακή παράμετρος. Οι ιδιότητες αυτές είναι γνωστές ή εύκολα υπολογίσιμες για όλα τα μόρια, κριτήριο πολύ σημαντικό για την ανάπτυξη μιας μεθόδου πρόβλεψης. Παρακάτω, δίνονται ορισμένα θεωρητικά στοιχεία για το καθένα.

Όγκος van der Waals (V_w) και επιφάνεια van der Waals (Q_w)

Ο όγκος van der waals ή επίσης ατομικός ή μοριακός όγκος είναι ο όγκος που καταλαμβάνει ένα άτομο ή μόριο. Για σφαιρικά άτομα είναι ο όγκος της σφαίρας της οποίας η ακτίνα ονομάζεται ακτίνα van der waals. Η ακτίνα van der waals είναι η ακτίνα μια φανταστικής σφαίρας η οποία περικλείει το άτομο και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μοντελοποίησή του. Στην περίπτωση μορίων είναι ο όγκος που οριοθετείται από την επιφάνεια van der waals. Ο όγκος van der waals ενός μορίου είναι πάντα μικρότερος από το άθροισμα των όγκων των ατόμων που το αποτελούν.

Η επιφάνεια van der Waals είναι η επιφάνεια που περικλείει τον όγκο van der Waals, και είναι, επίσης, συνδεδεμένη με την ακτίνα van der Waals. Εναλλακτικά, μπορεί να οριστεί ως η επιφάνεια που αποτελείται από τα σημεία εκείνα του ατόμου πέρα των οποίων η πιθανότητα να βρεθούν τα ατομικά στοιχεία είναι

πολύ μειωμένη. Η επιφάνεια van der Waals μπορεί να οδηγήσει σε συμπεράσματα σχετικά με την δραστηριότητα και διαλυτότητα των μορίων.

Οι ιδιότητες αυτές μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά αλλά και μέσω θεωρητικού υπολογισμού. Εδώ χρησιμοποιήθηκαν βιβλιογραφικές τιμές [20] αλλά και υπολογισμένες [21], όπου δεν υπήρχαν διαθέσιμες. Για τις δεύτερες χρησιμοποιήθηκαν οι παράμετροι Q και R του μοντέλου UNIFAC.

Συντελεστής διαλυτότητας (δ)

Ο συντελεστής διαλυτότητας (δ) είναι ένας δείκτης για την πρόβλεψη της διαλυτότητας μίας ένωσης ως προς μία άλλη για τον σχηματισμό διαλύματος.

Η παράμετρος διαλυτότητας Hildebrand ορίζεται ως η τετραγωνική ρίζα της πυκνότητας ενέργειας συνοχής (cohesive energy density) (εξίσωση 6).

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H^{\text{vap}} - RT}{V_m}} \quad (6)$$

όπου ΔH^{vap} είναι η ενθαλπία εξάτμισης του συστατικού και V_m ο γραμμομοριακός όγκος του.

Η πυκνότητα ενέργειας συνοχής είναι το ποσό της ενέργειας που απαιτείται για τον πλήρη διαχωρισμό της μονάδας όγκου των μορίων από τις γειτονικές τους σε μια κατάσταση άπειρου διαχωρισμού (ιδανικό αέριο). Προκειμένου μια ουσία να διαλυθεί, αυτές οι ίδιες αλληλεπιδράσεις πρέπει να υπερνικηθούν. Έτσι, δύο ουσίες είναι αναμειξιμες αν έχουν κοντινές παραμέτρους διαλυτότητας.

Για τον υπολογισμό του δ κατά Hansen [22], σε κάθε ένωση ορίζονται τρεις παράμετροι διαλυτότητας: δ_d , που εκφράζει τις δυνάμεις διασποράς μεταξύ των μορίων, δ_p , που εκφράζει τις πολικές δυνάμεις, και δ_h , που εκφράζει τις δυνάμεις δεσμών υδρογόνου.

$$\delta^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (7)$$

Ο συντελεστής διαλυτότητας βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε διάφορους τομείς αλλά ειδικότερα στην βιομηχανία των πολυμερών, όπου η κατανόηση των αλληλεπιδράσεων διαλύτη-πολυμερούς με σκοπό την εύρεση κατάλληλων διαλυτών είναι πολύ μεγάλης σημασίας.

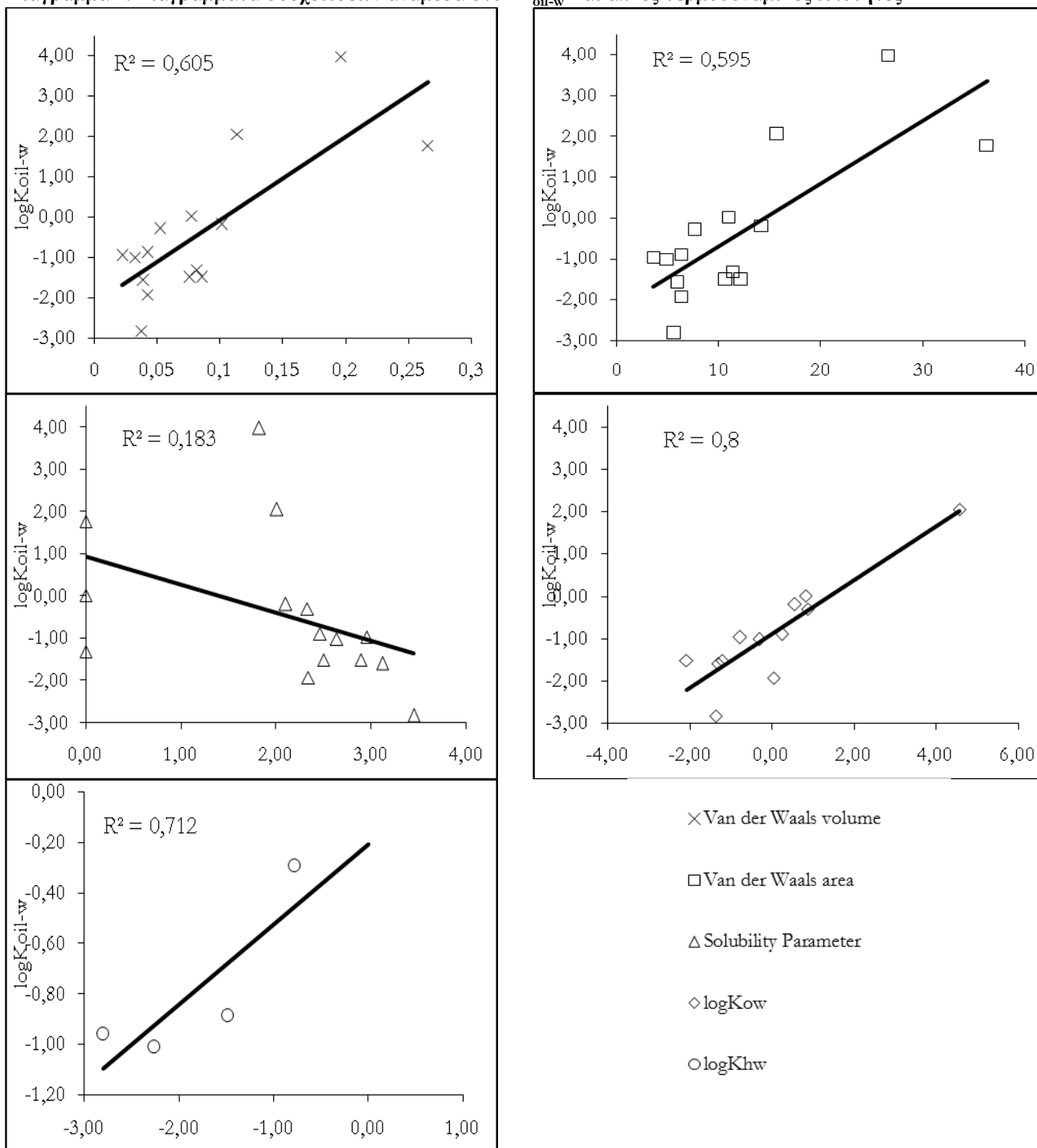
Για τις συσχετίσεις χρησιμοποιήθηκαν τιμές του συντελεστή διαλυτότητας από τη βιβλιογραφία [20] αλλά και υπολογισμένες [23] όπου ήταν απαραίτητο.

2.5. Συσχετίσεις & αποτελέσματα

Η βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε για τις συσχετίσεις δίνεται στο παράρτημα Β. Στα ακόλουθα διαγράμματα (διάγραμμα 2) παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των συσχετίσεων.

Λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές των R2, γίνεται φανερό ότι η καλύτερη συσχέτιση παρουσιάζεται στην περίπτωση του συντελεστού κατανομής οκτανόλης-νερού. Αμέσως ακολουθεί η περίπτωση του συντελεστού κατανομής εξανίου-νερού. Το αποτέλεσμα αυτό δεν προκαλεί έκπληξη καθώς είναι αναμενόμενο οι τιμές των K_{ow} και K_{hw} να μπορούν να προσομοιάζουν καλύτερα σε ένα πολύπλοκο σύστημα πετρελαίου-νερού σε σύγκριση με τις τιμές των Q_w , V_w και δ .

Διάγραμμα 2. Διαγράμματα συσχετίσεων ανάμεσα στο K_{oil-w}^c και απλές θερμοδυναμικές ιδιότητες



2.6. Μελέτη παραμέτρων που επηρεάζουν την κατανομή

Σε αυτή την ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα βιβλιογραφικής μελέτης που πραγματοποιήθηκε με στόχο την καταγραφή ορισμένων σημαντικών παραμέτρων και τον τρόπο με τον οποίο αυτές οι παράμετροι επηρεάζουν την κατανομή των προσθέτων στα συστήματα ενδιαφέροντος. Για τον λόγο αυτό, χρησιμοποιήθηκαν δεδομένα συστάσεων διφασικών συστημάτων με τις ακόλουθες πρόσθετες ενώσεις: methanol, ethanol, MEG, TEG, C4E2. [24]-[46]

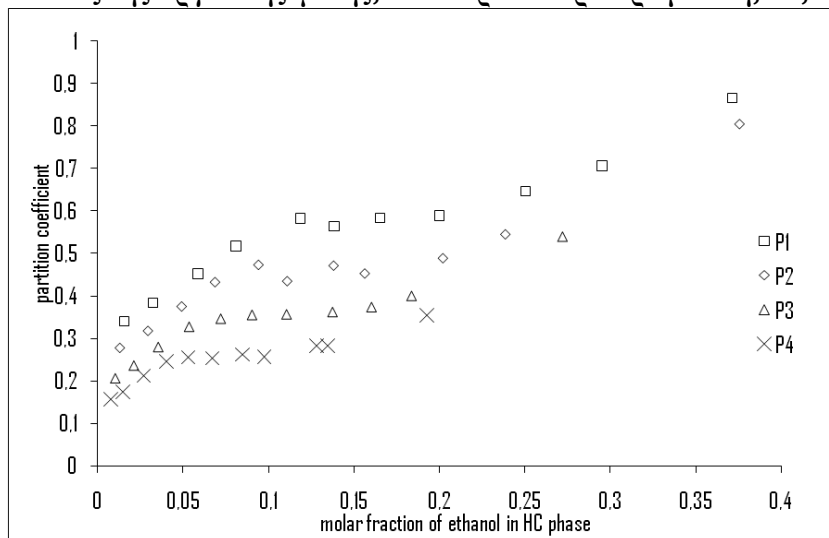
Οι παράγοντες που επηρεάζουν την κατανομή χημικών ενώσεων ανάμεσα σε μία οργανική/λιπιδική φάση και μία υδατική ποικίλουν. Και μόνη η ύπαρξη του διφασικού συστήματος συμβάλλει αυτοτελώς στην κατανομή. Οι διαλυμένες ουσίες συναντούν διαφορετικό περιβάλλον όταν προστίθενται σε μια καθαρή φάση από ότι όταν προστίθενται σε ένα διφασικό ή τριφασικό σύστημα σε ισορροπία. Η επίδραση αυτή της ύπαρξης του συστήματος μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα όταν η οργανική φάση δεν είναι πολική, π.χ. καθαρός υδρογονάνθρακας. Η σύσταση της οργανικής φάσης είναι σημαντικός παράγοντας της κατανομής.

Στοιχείο κύριας σημασίας είναι η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται το προς εξέταση σύστημα. Η θερμοκρασία είναι άμεσα συνδεδεμένη με την διαλυτότητα των χημικών ενώσεων. Οι τιμές του συντελεστή κατανομής φάσεων δείχνουν αυξητική τάση, ανάλογη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η τάση αυτή επαληθεύεται για όλα τα συστήματα που εξετάστηκαν. Σημειώνεται ότι οι πρόσθετες χημικές ενώσεις που χρησιμοποιήθηκαν σε αυτή την ενότητα είναι πολικοί υδρογονάνθρακες. Η τάση, λοιπόν, της αύξησης της υδροφοβικότητας με την αύξηση της θερμοκρασίας σημαίνει ότι περισσότερη χημική ουσία μπορεί να διαλυθεί στην οργανική φάση σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Η επίδραση της θερμοκρασίας φαίνεται να δίνει παρόμοια κλίση για συστήματα αλιφατικών και κυκλικών υδρογονανθράκων, η οποία ωστόσο, γίνεται πολύ εντονότερη για συστήματα αρωματικών διαλυτών.

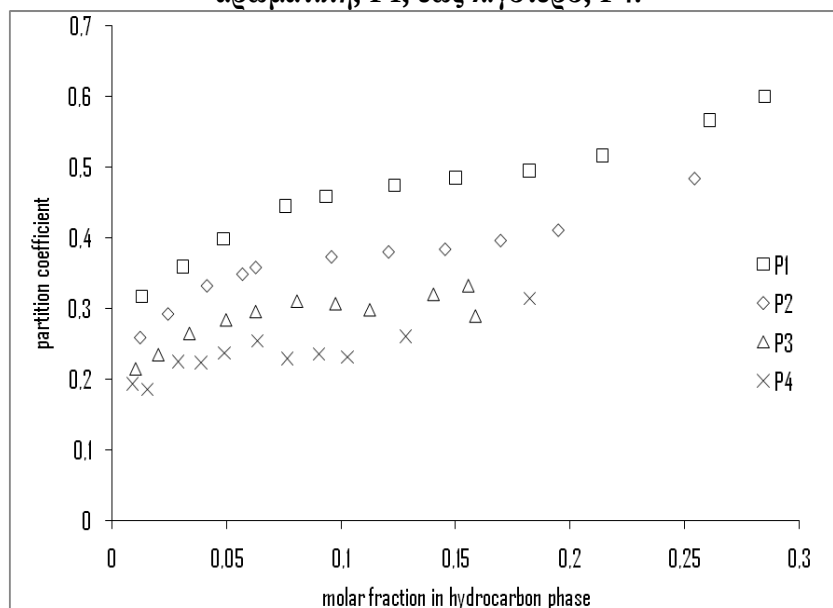
Πιο συγκεκριμένα σε σχέση με την αρωματικότητα της οργανικής φάσης, αυτή είναι ένα μέγεθος θεμελιώδες για την κατανομή. Για τις πολικές ενώσεις που εξετάστηκαν, οι συντελεστές κατανομής παρουσιάζουν αύξηση όταν η οργανική φάση είναι αρωματική. Συστήματα με διαφορετικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές στις ίδιες συνθήκες. Ομοίως, συστήματα αλιφατικών υδρογονανθράκων παρουσιάζουν παρόμοιες τάσεις. Οι κυκλικοί υδρογονάνθρακες παρουσιάζουν μικρότερες τιμές συντελεστών από αντίστοιχα συγκρινόμενα αρωματικά συστήματα. Οι τάση των κυκλικών διαλυτών παρουσιάζει ομοιότητες με αυτή των αλιφατικών. Ξεκάθαρα απεικονίζεται η επίδραση της αρωματικότητας στο διάγραμμα 3 και διάγραμμα 4, στα οποία η οργανική φάση αποτελείται από κυκλοεξάνιο-βενζόλιο και 2,2,4 τριμεθυλοπεντάνιο-τολουόλιο. Οι συστάσεις των οργανικών φάσεων αλλάζουν από το πιο αρωματικό προς το πιο αλιφατικό (P1-P4).

Τέλος, μία ακόμα παράμετρος που επηρεάζει την κατανομή είναι η πίεση. Αύξηση της πίεσης προκαλεί μείωση των τιμών των συντελεστών κατανομής. Η αύξηση της πίεσης έχει παρατηρηθεί ότι μειώνει την επιρροή της αρωματικότητας και της θερμοκρασίας.

Διάγραμμα 3. Η επίδραση της αρωματικότητας. Σύστημα κυκλοεξανίου-βενζολίου-αιθανόλης-νερού σε διαφορετικές συστάσεις της οργανικής φάσης, από περισσότερο αρωματική, P1, έως λιγότερο, P4.



Διάγραμμα 4. Ομοίως, η επίδραση της αρωματικότητας. Σύστημα 2,2,4τριμεθυλοπεντανίου-τολουολίου-αιθανόλης-νερού σε διαφορετικές συστάσεις της οργανικής φάσης, από περισσότερο αρωματική, P1, έως λιγότερο, P4.



2.7. Συμπεράσματα

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα αυτού του κεφαλαίου, αναφέρεται ότι ο συντελεστής κατανομής πετρελαίου νερού συσχετίζεται με συντελεστές οργανικής-υδατικής φάσης δίνοντας υποσχόμενα αποτελέσματα. Επίσης, ο Koil-w δεν δίνει ικανοποιητικές συσχετίσεις με τις ιδιότητες Q_w , V_w και δ , ωστόσο, κρίνεται χρήσιμο να ελεγχθεί ακολούθως η χρήση των ιδιοτήτων αυτών σε συσχετίσεις ως συμπληρωματικές-βελτιωτικές παράμετροι σε συνδιασμό με κάποιο συντελεστή οργανικής-υδατικής φάσης.

Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την κατανομή διφασικών και τριφασικών συστημάτων, όπου ένα εκ των συστατικών βρίσκεται σε άπειρη αραιώση, είναι η θερμοκρασία, η αρωματικότητα και η πίεση. Όσον αφορά σε πολικές ενώσεις, η θερμοκρασία ενισχύει την υδροφοβικότητα, δηλαδή με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο συντελεστής κατανομής. Η πίεση έχει την αντίθετη τάση, δηλαδή ενίσχυση της υδροφιλικότητας. Τέλος, όταν αυξάνεται η αρωματικότητα της οργανικής φάσης ο συντελεστής κατανομής αυξάνεται και μάλιστα η τάση της θερμοκρασίας είναι πιο έντονη σε αρωματικά συστήματα.

2.8. Βιβλιογραφία

- 1 Aas, N., Knudsen, B., Saeten, J.O., Nordstad, E., Mass Balance of Production Chemicals, Society of Petroleum Engineers (SPE) 74083.
- 2 Βουτσάς, Ε., Μαγουλάς, Κ., Ειδικά Κεφάλαια Θερμοδυναμικής, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2007
- 3 <http://logkow.cisti.nrc.ca/logkow/index.jsp>
- 4 Current Medicinal Chemistry, 1998
- 5 Riaz, M., Distribution of Complex Chemicals in Oil-Water System, Internal report, April 23, 2008
- 6 Sangster, J., Octanol-Water Partition Coefficients: Fundamentals and Physical Chemistry, Sangster Research Laboratories, Montreal, Canada
- 7 <http://www.acdlabs.com/company.html>
- 8 Antje, C.S., Werner, E., Martina, P., Marriet, F.E., Lasse, G., Jochen, B., Prediction of Partition Coefficients Using COSMO-RS: Solvent Screening for Maximum Conversion in Biocatalytic Two-Phase Reaction Systems, Chemical Engineering and Processing, 47, 2008, 1034-1041
- 9 Constantinou, L., Gani, R., Group-Contribution Based Estimating Properties of Pure Component, AIChE Journal 1994, 40, 10
- 10 Derawi, S.O., Kontogeorgis, G.M., Stenby, E.H., Application of Group Contribution Models to the Calculation of the Octanol-Water Partition Coefficient, Ind.Eng.Chem.Res. 2001, 40, 434-443
- 11 Marrero, G., Gani, R., Group-Contribution Based Estimation of Octanol/Water Partition Coefficient and Aqueous Solubility
- 12 Louwen, J.N., Pye, C.C., van Lenthe, E., ADF2008.01 COSMO-RS, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>
- 13 Ruelle, P., The n-octanol and n-hexane/water partition coefficient of environmentally relevant chemicals predicted from the mobile order and disorder (MOD) thermodynamics, 1999.
- 14 Aas, N., Selection of production chemicals relevant for PhD work at DTU, Internal report-list of chemicals, 2009
- 15 Internal reports of Statoil, 1998-2000
- 16 M. Riaz, Distribution of Complex Chemicals in Oil-Water Systems 2008-2011, Internal report DTU, December 2008
- 17 C. Hansch, A. Leo, (1995) Exploring QSAR: Fundamentals and applications in chemistry and

- biology, ACS, Washington
- 18 Sentenac, P., Berro, C., Rauzy, E., Mokbel, I., Jose, J., Liquid-Liquid Equilibria for Monoethylene Glycol+Water+Alkane Systems in th Range (273 to 313) K and Atmospheric Pressure. *J.Chem.Eng.Data* 2004, 49, 1577-1580
 - 19 Sentenac et al 2009
 - 20 Daubert, T.E., Danner, R.P., Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals
 - 21 Fredenslund, Aa., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AIChE J.*, 1975, 21,6, 1086-1098
 - 22 Hansen, Charles (2007). *Hansen Solubility Parameters: A user's handbook, Second Edition*. Boca Raton, Fla: CRC Press
 - 23 Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers, their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from the additive group contributions, ELSEVIER,1990
 - 24 Folas, G. K.; Kontogeorgis, G. M.; Michelsen, M. L.; Stenby, E. H.; Solbraa, E. Liquid- Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems Containing Glycols, Aromatic Hydrocarbons, and Water: Experimental Measurements and Modeling with the CPA EoS. *J.Chem.Eng.Data* 2006,51,977-983.
 - 25 Vapour- Liquid and Vapour- Liquid- Liquid Equilibria for H₂S, CO₂, Selected Light Hydrocarbons and a Gas Condensate in Aqueous Methanol or Ethylene Glycol Solutions. Gas Processors Association, Research Report RR-149.
 - 26 The Influence of High Concentrations of Methanol on Hydrate Formation and the Distribution of Glycol in Liquid-Liquid Mixtures, Gas Processors Association, Research Report RR-106
 - 27 The Solubility of Methanol or Glycol in Water- Hydrocarbon Systems. Gas Processors Association, Research Report RR- 117.
 - 28 Ashcroft, S. J., Brunner, G., Vollmer, H., Sweeney, C. W., Three-Phase Vapor-Liquid- Liquid Equilibria for Methane+ n-Octane+ Monoethylene Glycol+ Water at Pressures from (3.1 to 15.0) MPa and Temperatures from (281 to 363) K. *J.Chem.Eng.Data* 2009,54,1613-1618.
 - 29 Mutual Solubility in Gas Condensate- EG Solution Systems. Gas Processors Association, Research Report RR-160.
 - 30 Shell Internal Report, Equilibria Data
 - 31 Garrido, N.M.F., Extension of the Cubic-Plus-Association Equation of State to Surfactants, Master thesis, DTU, IVC-SEP, Lyngby 2007
 - 32 Liu, Y. L., Chiou, D. R., Chen, L. J., Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Water+ Octane+ Diethylene Glycol Monobutyl Ether. *J.Chem.Eng.Data* 2002,47,310-312.
 - 33 Liu, Y. L., Lin, B. J., Chen, L. J., Liquid-Liquid Equilibria for the Ternary System Water+ Decane+ Diethylene Glycol Monobutyl Ether at 20 °C, 30 °C, and 40 °C. *J.Chem.Eng. Data* 2003,48,333-336.
 - 34 Andersen, J. G., Koak, N., de Loos, Th. W., Influence of pressure on the LLE in water+ n-alkyl polyoxyethylene ether+ n-alkane systems. *Fluid Phase Equilib.* 1999,163,259-273.
 - 35 Hou, H.; An, X.; Shen, W. Three-Liquid-Phases Equilibria for the Quaternary System Water+ Formamide+ Cyclohexane+ Diethylene Glycol Monobutyl Ether near the Tricritical Point. *J.Chem.Eng.Data* 2005,50,1308-1312.
 - 36 Gramajo de Doz, M.B., Bonatti, C.M., Barnes, N., Solimo, H.N., Liquid-Liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems Including 2,2,4-trimethylpentane, Benzene, Methanol, and Water at T=303.15K, *J.Chem.Thermodynamics* 2001, 33, 1663-1677
 - 37 Triday, J.O., Liquid-Liquid Equilibria for the System Benzene-Water-Methanol, *J.Chem.Eng.Data* 1984, 29, 321-324
 - 38 Gramajo de Doz, M.B., Bonatti, C.M., Solimo, H.N., Liquid-Liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems with Two Hydrocarbons, an Alcohol, and Water at 303.15K. Systems Containing 2,2,4-trimethylpentane, Toluene, Methanol, and Water, or 2,2,4-trimethylpentane,

- Toluene, Ethanol, and Water, Fluid Phase Equilibria 2003, 205, 53-67
- 39 Tamura, K., Chen, Y., Yamada, T., Ternary and Quaternary Liquid-Liquid Equilibria for Fuel Additives of the Water+Methanol+Toluene and Water-Methanol+Toluene+Methyl tert-Butyl Ether or tert-Amyl Methyl Ether Systems at 298.15K, J.Chem.Eng.Data 2001, 46, 1381-1386
- 40 Pedersen, K.S., Michaelsen, M.L., Fredheim, A.O., Phase Equilibrium Calculations for Unprocessed Well Streams Containing Hydrate Inhibitors, Fluid Phase Equilibria 126, 1996, 13-28
- 41 Bruinsma, D.F.M., Desens, J.T., Notz, P.K., Sloan, J., A Novel Experimental Technique for Measuring Methanol Partitioning Between Aqueous and Hydrocarbon Phases at Pressures up to 69MPa, Fluid Phase Equilibria 2004, 222-223, 311-315
- 42 Garcia-Flores, B.E., Gramajo de Doz, M.B., Trejo, A., Liquid-Liquid Equilibria for Pseudoternary Systems: Isooctane-Benzene-(Methanol+Water), Fluid Phase Equilibria 2005, 230, 121-130
- 43 Peschke, N., Sandler, S.I., Liquid-Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate+Water+Hydrocarbon Mixtures. 1, J.Chem.Eng.Data 1995, 40, 315-320
- 44 Wagner, G., Sandler, S.I., Liquid-Liquid Equilibria of Fuel Oxygenate+Water+Hydrocarbon Mixtures. 3. Effect of Temperature, J.Chem.Eng.Data 1995, 40, 1119-1123
- 45 Gramajo de Doz, M.B., Bonatti, C.M., Solimo, H.N., Liquid-Liquid Equilibria of Ternary and Quaternary Systems with Two Hydrocarbons, an Alcohol, and Water at 303.15K. Systems Containing Cyclohexane, Benzene, Ethanol, and Water, J.Chem. Thermodynamics 2003, 35, 2055-2065
- 46 Gramajo de Doz, M.B., Bonatti, C.M., Solimo, H.N., Liquid-Liquid Equilibria of Water+Ethanol+Reformate, Fluid Phase Equilibria 2005, 230, 45-50

Υπολογιστικό μέρος

3.1. Εισαγωγή στο υπολογιστικό μέρος

Με στόχο την εύρεση μιας μεθόδου προσέγγισης του συντελεστού κατανομής πετρελαίου-νερού, αποφασίστηκε να συσχετιστούν οι πειραματικές τιμές του με άλλους συντελεστές κατανομής οργανικής-υδατικής φάσης καθώς και κάποιες επιπλέον από τις ιδιότητες των ενώσεων ενδιαφέροντος. Σε αυτή την ενότητα, μελετάται η δυνατότητα πρόβλεψης των συντελεστών αυτών κατανομής οργανικής-υδατικής φάσης με θερμοδυναμικά μοντέλα. Το αποτέλεσμα της μελέτης αυτού του κεφαλαίου θα αποτελέσει τη βάση για την επιλογή του καταλληλότερου μοντέλου πρόβλεψης και τη χρησιμοποίηση των αποτελεσμάτων αυτού στις περαιτέρω συσχετίσεις.

Οι συντελεστές κατανομής που μελετήθηκαν είναι ο οκτανόλης-νερού και μία επιλογή συντελεστών κατανομής υδρογονανθράκων-νερού. Στην πρώτη περίπτωση πρόκειται για ένα ευρέως μελετημένο συντελεστή που χρησιμοποιείται για την προσομοίωση συστημάτων λιπαρής-υδατικής φάσης. Οι συντελεστές κατανομής υδρογονανθράκων-νερού προσομοιάζουν καλύτερα στη φάση του πετρελαίου λόγω του μη πολικού του χαρακτήρα. Δόθηκε προσοχή στο να επιλεγούν συστήματα που να καλύπτουν τις τρεις κατηγορίες συστατικών του πετρελαίου, δηλαδή παραφινικά, ναφθενικά και αρωματικά (paraffinic, naphthenic, aromatic -PNA).

Για την ακόλουθη ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα μοντέλα πρόρρησης του συντελεστού κατανομής οκτανόλης-νερού και δύο μοντέλα πρόρρησης συντελεστών κατανομής υδρογονανθράκων-νερού, που στηρίζονται στην μέθοδο συνεισφοράς ομάδων. Όπως παρουσιάζονται: η AFC, η original UNIFAC, η UNIFAC LLE και η UNIFAC KOW.

Η βάση δεδομένων των υπολογισμών αυτών χωρίστηκε κατά ομόλογη σειρά των ενώσεων και δίνει τις πειραματικές τιμές αναφοράς. Παρουσιάζεται αναλυτικά στο παράρτημα Γ.

Θεωρητικά στοιχεία για τους συντελεστές κατανομής δόθηκαν αναλυτικά στο κεφάλαιο 2. Θεωρητικά στοιχεία για τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα, καθώς και βιβλιογραφικές αναφορές, παραθέτονται ακολούθως.

3.1.1. Το μοντέλο AFC

Η μέθοδος Atom/Fragment Contribution (AFC) [1] είναι ένα εμπειρικό μοντέλο πρόβλεψης του συντελεστή K_{ow}^x που ανήκει στις θεωρίες συνεισφοράς ομάδων. Χρησιμοποιεί ομάδες ατομικού επιπέδου και έχει αναπτυχθεί για την πρόρρηση αποκλειστικά του συντελεστού κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}^x) πιο συγκεκριμένα της λογαριθμικής τιμής του. Η AFC χρησιμοποιεί συντελεστές για 130 απλές χημικές ομάδες ατόμων και 235 συντελεστές διόρθωσης οι οποίοι εκφράζουν την συνεισφορά διαφόρων προσανατολισμών των ομάδων. Οι προαναφερόμενες ομάδες έχουν προσδιοριστεί μέσω μεθόδων πολλαπλής γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης από αξιόπιστες πειραματικές τιμές συντελεστών κατανομής. Η χημική ένωση αναλύεται σε ομάδες και η ζητούμενη τιμή του $\log K_{ow}^x$ μιας χημικής ένωσης εκτιμάται με απλή άθροιση των συντελεστών των ατομικών ομάδων από τις οποίες αποτελείται και των συντελεστών διόρθωσης όπου είναι απαραίτητο, σύμφωνα με την εξίσωση 7.

$$\log K_{ow}^x = \sum f_k n_k + \sum c_l n_l + 0.229 \quad (7)$$

Όπου n ο αριθμός που μία ομάδα συναντάται στο μόριο, f ο συντελεστής συνεισφοράς της ομάδος στο $\log K_{ow}^x$, c ο συντελεστής διόρθωσης.

Η μέθοδος μπορεί να προβλέψει το $\log K_{ow}^x$ εντός ± 0.8 λογαριθμικών μονάδων για το 96% των πειραματικών δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν (8406 ενώσεις). Κατά την ανάπτυξη της, ένας από τους βασικούς στόχους ήταν οι ομάδες και η μέθοδος να είναι αρκετά γενικευμένες ώστε η AFC να προβλέπει κάθε δομή, να μην περιορίζεται σε μία ομάδα ενώσεων ή από μη διαθέσιμες ομάδες υπολογισμού. Ο στόχος επετεύχθη με ικανοποιητική ακρίβεια με τον σχεδιασμό μιας αναλυτικής σειράς απλών ομάδων οι οποίες μπορούν να συνδυαστούν ούτως ώστε να σχηματίσουν μεγάλο φάσμα ενώσεων χωρίς να συναντώνται ελλειπείς ομάδες. Η ικανότητα εκτίμησης χωρίς ελλειπείς ομάδες έχει ένα ενυπάρχον πρόβλημα, είναι πιθανόν να δίνει κακές εκτιμήσεις για κλάσεις ενώσεων που χρειάζονται συντελεστές διόρθωσης αλλά δεν έχουν λόγω μοναδικότητας της δομής τους.

Ένα επιπλέον πλεονέκτημα της μεθόδου είναι η ευκολία στην χρήση της. Η μέθοδος μπορεί να ενσωματωθεί με μεγάλη ευκολία σε πρόγραμμα Η/Υ. Παράν της απλότητά της, η AFC δίνει εκτιμήσεις $\log K_{ow}^x$ που είναι πολύ κοντά στα πειραματικά δεδομένα. Η στατιστική ακρίβεια είναι ίση ή μεγαλύτερη από αυτή άλλων μεθόδων εκτίμησης. Επιπλέον η AFC έχει ευρεία εφαρμογή. Η AFC αναπτύχθηκε για οργανικές ενώσεις και επιλεκτικά για ορισμένα οργανικά άλατα. Έτσι, υπολογισμοί ανόργανων ενώσεων δεν μπορούν να ληφθούν υπόψιν. Όπως και κάθε άλλη μέθοδος που ανήκει στις θεωρίες συνεισφοράς ομάδων, η AFC μπορεί να εφαρμοστεί σε ενώσεις στους 25°C και συνεπώς δεν μπορεί να εκφράσει την επίδραση της θερμοκρασίας.

3.1.2. Τα μοντέλα UNIFAC

Η UNIFAC [2] είναι ένα μοντέλο πρόρρησης του συντελεστού ενεργότητας της υγρής φάσης, το οποίο στηρίζεται στη θεωρία της συνεισφοράς των ομάδων (group-contribution). Στο μοντέλο UNIFAC καθορίζονται δύο διαφορετικά είδη ομάδων, οι υποομάδες (sub-groups) και οι βασικές ομάδες (main groups). Οι υποομάδες είναι οι μικρότερες δομικές μονάδες στις οποίες χωρίζεται το μόριο και οι βασικές ομάδες χρησιμοποιούνται για την κατηγοριοποίηση των υποομάδων. Για παράδειγμα, στη βασική ομάδα «CH₂» περιλαμβάνονται οι υποομάδες CH₃, CH₂, CH και C. Σε μια βασική ομάδα οι υποομάδες έχουν διαφορετικούς όγκου και επιφάνειας, αλλά οι παράμετροι αλληλεπίδρασης τους με άλλες ομάδες είναι οι ίδιες.

Στη UNIFAC τα μόρια χωρίζονται σε κατάλληλες ομάδες και λαμβάνονται υπόψιν οι ιδιότητες αυτών (το μέγεθος και η επιφάνεια τους) καθώς και οι ενεργειακές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα σε όλα τα ζεύγη των ομάδων του μίγματος. Το πλεονέκτημα της UNIFAC είναι ότι με τη χρήση περίπου πενήντα διαφορετικών βασικών ομάδων, που είναι διαθέσιμες στους πίνακες παραμέτρων του μοντέλου, μπορεί να δομηθεί η πλειοψηφία των ενώσεων που συναντώνται στις διάφορες εφαρμογές.

Στη UNIFAC, ο νεπέριος λογάριθμος του συντελεστή ενεργότητας εκφράζεται ως το άθροισμα δύο συνεισφορών, ενός συνδυαστικού μέρους (combinatorial part) και ενός υπολειμματικού μέρους (residual part), εξίσωση 8.

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^{comb} + \ln \gamma_i^{res} \quad (8)$$

Το συνδυαστικό μέρος ($\ln \gamma_i^{comb}$) λαμβάνει υπόψη τις διαφορές στο μέγεθος και το σχήμα των μορίων (εντροπική συνεισφορά) ενώ το υπολειμματικό μέρος ($\ln \gamma_i^{res}$) τις ενεργειακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των δομικών ομάδων (ενθαλπική συνεισφορά).

Η αρχική UNIFAC χρησιμοποιεί το συνδυαστικό μέρος της UNIQUAC το αποκαλούμενο Staverman-Guggenheim combinatorial (εξίσωση 9).

$$\ln \gamma_i^{comb} = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{x_i} - \frac{z}{2} q_i \left(\ln \frac{\varphi_i}{\theta_i} + 1 - \frac{\varphi_i}{\theta_i} \right) \quad (9)$$

$$\text{Στην εξίσωση 9, } \varphi_i \text{ είναι το κλάσμα όγκου του συστατικού } i: \quad \varphi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (10)$$

όπου r_i είναι η παράμετρος όγκου του καθαρού συστατικού i . Επίσης, θ_i είναι το κλάσμα επιφάνειας του συστατικού i που ορίζεται από τη σχέση 11.

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (11)$$

όπου q_i είναι η παράμετρος επιφάνειας του καθαρού i .

Τέλος, z είναι ο αριθμός σύνταξης, όπου τυπικά παίρνει την τιμή 10. Οι παράμετροι όγκου και επιφάνειας r_i και q_i είναι στην πραγματικότητα ο όγκος και η επιφάνεια van der Waals του συστατικού i και υπολογίζονται με τη βοήθεια των αντίστοιχων τιμών για τα groups που δίνονται από τον Bondi. Τιμές για τις παραμέτρους επιφάνειας και όγκου για τα διάφορα groups δίνονται στους πίνακες παραμέτρων του μοντέλου UNIFAC.

Το υπολειμματικό μέρος υπολογίζεται από τις ακόλουθες εκφράσεις:

$$\ln \gamma_i^{res} = \sum_k v_k^{(i)} \left(\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)} \right) \quad (12)$$

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{mk}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right] \quad (13)$$

όπου το κλάσμα της επιφάνειας του group m , θ_m , δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση 14.

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (14)$$

και το γραμμομοριακό κλάσμα του group m , X_m , από τη σχέση 15.

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (15)$$

Τέλος, η παράμετρος Ψ_{mn} δίνεται από την σχέση 16.

$$\Psi_{mn} = \exp \left(- \frac{a_{mn}}{T} \right) \quad (16)$$

όπου a_{mn} είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης ανάμεσα στα groups m και n και υπολογίζεται με προσρμογή σε πειραματικά δεδομένα ισορροπίας φάσεων. [3]

Μετά την ανάπτυξη της αρχικής UNIFAC το 1975, έχουν προταθεί στη βιβλιογραφία αρκετές τροποποιήσεις του αρχικού μοντέλου με σκοπό τη βελτίωση του στην πρόρρηση της ισοροπίας φάσεων ατμού-υγρού, υγρού-υγρού (ΙΦΥΥ), στερεού-υγρού (ΙΦΣΥ), συντελεστών ενεργότητας άπειρης αραιώσης (γ^ο) και ενθαλπιών ανάμειξης. Στη συνέχεια, αναφέρονται συνοπτικά τα μοντέλα τύπου UNIFAC που χρησιμοποιήθηκαν.

Το μοντέλο των Hansen et al.

Το μοντέλο αυτό [4] αποτελεί την πιο σημαντική επέκταση της αρχικής UNIFAC, που περιγράφεται ανωτέρω, όπου για τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης απη χρησιμοποιήθηκε μια εκτενής βάση πειραματικών δεδομένων ΙΦΑΥ. Στο εξής, η UNIFAC του Hansen et al. θα αναφέρεται ως original UNIFAC.

Το μοντέλο LLE UNIFAC

Η LLE UNIFAC αναπτύχθηκε από τους Magnussen et al. [5] με στόχο την δημιουργία ενός μοντέλου ειδικά για προβλέψεις που αφορούν σε ισορροπία υγρού-υγρού (ΙΦΥΥ) και συνακόλουθη βελτίωση των προβλέψεων για τέτοιου είδους συστήματα. Για τη μέθοδο αυτή, χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο UNIFAC του Fredenslund et al. [2] και προστέθηκαν νέοι πίνακες ομάδων και παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Το μοντέλο αυτό εφαρμόζεται σε θερμοκρασίες 10-40C και για μεγάλο εύρος οργανικών κυρίως ενώσεων. Η μέθοδος δεν εφαρμόζεται σε ενώσεις με κανονικό σημείο βρασμού κατώτερο των 300 K, σε ισχυρούς ηλεκτρολύτες και πολυμερή.

Το μοντέλο KOW UNIFAC

Η UNIFAC KOW είναι μία τροποποίηση της αρχικής UNIFAC που αναπτύχθηκε από τους Gmehling et al. [6] με στόχο την εφαρμογή της στην πρόρρηση του συντελεστού κατανομής οκτανόλης-νερού (Kow). Αυτό επιτεύχθηκε με την χρησιμοποίηση πειραματικών δεδομένων συστημάτων οκτανόλης/νερού κατά τον υπολογισμό των παραμέτρων αλληλεπίδρασης. Τα δεδομένα που χρησιμοποιήθηκαν διατρέχουν μια περιοχή θερμοκρασιών 283-313K. Ο πίνακας παραμέτρων του μοντέλου αυτού καλύπτει τις παραμέτρους της κύριας ομάδας του νερού (H₂O), των αλκοολών (OH)- τις οποίες και διαχωρίζει σε πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς- και της ομάδας των αλκανίων(CH₃,CH₂,CH₃). Όλες οι υπόλοιπες παράμετροι θεωρούνται μηδενικές. Η UNIFAC KOW αναπτύχθηκε κυρίως για εφαρμογές σε περιβαλλοντικά συστήματα και κατανομές ρύπων στο περιβάλλον, τομείς για τους οποίους η τιμή του Kow είναι πολύ υψηλής σημασίας.

Η εφαρμογή των μοντέλων UNIFAC για υπολογισμούς συντελεστών κατανομής οργανικής-υδατικής φάσης βασίζονται στις αρχές ισορροπίας υγρού-υγρού. Ένα γενικό μοντέλο της κατανομής ανάμεσα σε οργανική ένωση και νερό μπορεί να καθοριστεί εάν μπορούν να προσδιοριστούν οι συντελεστές ενεργότητας στις δύο φάσεις (εξίσωση 17). [7]

$$K_{org-water} = \frac{\gamma_i^w C_i^o}{\gamma_i^o C_i^w} = \frac{\gamma_i^{w,\infty} C_i^o}{\gamma_i^{o,\infty} C_i^w} \quad (17)$$

Όπου C_i^ο και C_i^w οι συγκεντρώσεις της ουσίας i στην οργανική και υδατική φάση αντίστοιχα

C^ο και C^w οι συνολικές συγκεντρώσεις της οργανικής και υδατικής φάσης

γ_i^ο και γ_i^w οι συντελεστές ενεργότητας στην οργανική και υδατική φάση

γ_i^{ο,∞} και γ_i^{w,∞} οι συντελεστές ενεργότητας άπειρης αραιώσης στην οργανική και υδατική φάση.

3.2. Αποτελέσματα πρόβλεψης συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού και υδρογονάνθρακα-νερού

3.2.1. Πρόβλεψη του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow})

Για την πρόρρηση του συντελεστού κατανομής οκτανόλης-νερού, χρησιμοποιήθηκαν τέσσερα μοντέλα που ανήκουν στην κατηγορία μοντέλων συνεισφοράς ομάδων: η AFC, η original UNIFAC, η UNIFAC LLE και η UNIFAC KOW. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5, ενώ αναλυτικά αποτελέσματα δίνονται στο παραρτημα Δ.

Αρχικά θα ήταν χρήσιμο να αναφερθούν ορισμένα σχόλια για την εφαρμοσιμότητα των μοντέλων. Λόγω του τρόπου ανάπτυξης τους, τα μοντέλα UNIFAC LLE και UNIFAC Kow παρουσιάζουν περιορισμούς κατά τη χρήση τους κατά περιπτώσεις, λόγω έλλειψης παραμέτρων αλληλεπίδρασης για ορισμένα ζεύγη ομάδων. Συγκεκριμένα, οι περιορισμοί παρουσιάζονται για την UNIFAC LLE στην περίπτωση των αμινών, ενώ για την UNIFAC KOW δεν υπάρχει η χαρακτηριστική ομάδα των αιθέρων και του φορμικού οξέος με συνέπεια το συγκεκριμένο μοντέλο να μην εφαρμόζεται για κάποιες αμίνες και το φορμικό οξύ. Επίσης, παρατηρείται ότι για τις ενώσεις sulfonic acid και dodecyl benzene sulphonic acid δεν υπάρχει δυνατότητα υπολογισμού με κανένα από τα UNIFAC μοντέλα. Από την άλλη μεριά, η AFC δίνει την δυνατότητα υπολογισμού σε όλες τις περιπτώσεις των εξεταζόμενων μορίων, ακόμα και στην περίπτωση ενώσεων που περιέχουν θειικές ομάδες (sulfonic acid, dodecyl benzene sulphonic acid), κάτι που αποτελεί ένα σημαντικό πλεονέκτημα έναντι των άλλων μοντέλων πρόβλεψης.

Η συνολική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αναδεικνύει το μοντέλο AFC ως το πιο αξιόπιστο, με μέσο σφάλμα πρόβλεψης του Kow μικρότερο της μισής λογαριθμικής μονάδας. Το σφάλμα αυτό κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητικό, λαμβάνοντας υπόψη τη σημαντική ανασφάλεια των πειραματικών δεδομένων, η οποία κυμαίνεται στο επίπεδο της μισής λογαριθμικής μονάδας. Τα διαγράμματα 5 παρουσιάζουν τις τιμές των σφαλμάτων για κάποιες από τις ομόλογες σειρές που εξετάστηκαν.

Αποτελέσματα για τις αλκοόλες

Για την ομόλογη σειρά των αλκοολών, η AFC δίνει το μικρότερο συνολικό μέσο όρο σφάλματος με πολύ καλές προβλέψεις για όλες τις ανώσεις που μελετήθηκαν. Επίσης, με εξαίρεση την tert-butanol, η KOW UNIFAC δίνει πολύ ικανοποιητικά αποτελέσματα, με μέσο σφάλμα 0.08 λογαριθμικές μονάδες αν εξαιρεθεί η tert-butanol. Αξίζει να σημειωθεί ότι το μοντέλο UNIFAC KOW παρ' ότι χρησιμοποιεί διαφορετικές δομικές ομάδες για τις πρωτοταγείς, δευτεροταγείς και τριτοταγείς αλκοόλες, κάτι που της δίνει πλεονέκτημα σε αυτή την ομόλογη σειρά σε σχέση με τα άλλα μοντέλα UNIFAC που χρησιμοποιούν την ίδια ομάδα για όλες τις ισομερείς αλκοόλες, αποτυγχάνει στην πρόβλεψη του Kow για την περίπτωση της tert-butanol.

Αποτελέσματα για τις γλυκόλες

Στην ομόλογη σειρά των γλυκολών και των γλυκολο-αιθέρων η KOW UNIFAC έχει το μειονέκτημα ότι δεν παρέχει τις ομάδες ώστε να γίνει υπολογισμός λόγω έλλειψης της ομάδας των αιθέρων. Εξ αυτού του λόγου, το μόνο διαθέσιμο αποτέλεσμα είναι αυτό του monoethylenglycol που δίνει υψηλή απόκλιση της τάξεως του 0.70. Η LLE UNIFAC δίνει καλά αποτελέσματα εκτός της περίπτωσης της MEG, ενώ μεγαλύτερες αποκλίσεις παρατηρούνται από την original UNIFAC. Η AFC και σε αυτή την περίπτωση παρέχει ικανοποιητικές προβλέψεις με σφάλματα μικρότερα από μισή λογαριθμική μονάδα. Η ομόλογη σειρά των γλυκολών αποτελεί πρόκληση για τους υπολογισμούς λόγω των ισχυρών πολικών δυνάμεων που αναπτύσσονται από τα μόρια τους, αλλά και από πρακτικής πλευράς για την πετρελαϊκή βιομηχανία λόγω της μεγάλης χρήσης τους ως αφυδατικά μέσα και ως παρεμποδιστές σχηματισμού στερεών υδριτών.

Αποτελέσματα για τα οργανικά οξέα

Στην σειρά των οξέων όλα τα μοντέλα δίνουν εν γένει ικανοποιητικά αποτελέσματα με συνολικά σφάλματα μικρότερα της μισής λογαριθμικής μονάδας, με καλύτερα αποτελέσματα να λαμβάνονται από την AFC. Σε σχέση με τα μοντέλα UNIFAC τα καλύτερα αποτελέσματα λαμβάνονται από την original UNIFAC. Εδώ παρατηρούμε την αδυναμία των μοντέλων UNIFAC στην πρόρρηση συντελεστών κατανομής των ενώσεων που περιέχουν ορισμένα ανόργανα άτομα (sulfonic acid, dodecyl benzene sulphonic acid). Η AFC παρέχει αποτελέσματα για τις προαναφερθείσες ενώσεις, η οποία θα πρέπει να χρησιμοποιηθεί με προσοχή διότι, όπως προαναφέρθηκε, είναι σχεδιασμένη για εφαρμογή σε οργανικές ενώσεις. Επιπλέον, η UNIFAC KOW παρουσιάζει αδυναμία στην πρόβλεψη ορισμένων ακόμα συντελεστών λόγω έλλειψης κατάλληλων ομάδων –πρόκειται για την ομάδα του φορμικού οξέος η οποία δεν παρέχεται.

Αποτελέσματα για αμίνες

Στην ομόλογη σειρά των αμινών, η βάση δεδομένων είναι περιορισμένη λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας πειραματικών δεδομένων. Η UNIFAC LLE δεν παρέχει εδώ τη δυνατότητα υπολογισμών λόγω έλλειψης της ομάδας των αμινών. Η UNIFAC KOW δεν δίνει την δυνατότητα υπολογισμού για την amine ethoxylate λόγω της έλλειψης της ομάδας των αιθέρων. Για τις δύο αμίνες για τις οποίες υπάρχουν πειραματικά δεδομένα το μοντέλο AFC δίνει προβλέψεις με σφάλματα μικρότερα από μισή λογαριθμική μονάδα, ενώ και το μοντέλο original UNIFAC δίνει ικανοποιητικές προβλέψεις με σφάλματα μικρότερα της μιας λογαριθμικής μονάδας.

Αποτελέσματα για αρωματικούς υδρογονάνθρακες

Στην ομάδα των αρωματικών υδρογονανθράκων όλα τα μοντέλα δίνουν ικανοποιητικές προβλέψεις, με αποκλίσεις της τάξεως αβεβαιότητας των πειραματικών μετρήσεων. Η AFC και η UNIFAC KOW δίνουν τα καλύτερα αποτελέσματα με μικρή διαφορά μεταξύ τους.

Σύνοψη αποτελεσμάτων

Από την παραπάνω ανάλυση των αποτελεσμάτων το μοντέλο AFC αποδεικνύεται ως ένα πολύ αξιόπιστο εργαλείο πρόβλεψης του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές [8]. Από τα μοντέλα UNIFAC, η original UNIFAC δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ έχει τον πιο εκτενή πίνακα παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε σχέση με την UNIFAC LLE και UNIFAC Kow.

Μια επιπλέον ενδιαφέρουσα παράμετρος για την αξιολόγηση της πρόρρησης των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού είναι το αν τα χρησιμοποιούμενα μοντέλα δίνουν συστηματικά υπερεκτιμήσεις ή υποεκτιμήσεις σε σχέση με τις πειραματικές τιμές. Στον πίνακα 4 παρουσιάζεται το επικρατέστερο πρόσημο των σφαλμάτων των εκτιμήσεων ανά μοντέλο και ομόλογη σειρά. Παρατηρείται ότι η original UNIFAC τείνει να προβλέπει γενικά τιμές Kow μεγαλύτερες των πειραματικών –υπερεκτιμήσεις- και η UNIFAC KOW μικρότερες -υποεκτιμήσεις. Τα αποτελέσματα είναι διάσπαρτα για την AFC και την UNIFAC LLE. Όπου δεν δίνεται πρόσημο, δεν υπάρχει επικρατέστερη τάση.

Πίνακας 4. Επικρατέστερα πρόσημα αποκλίσεων (πειραματική-υπολογισμένη τιμή) ανά ομόλογη σειρά και μοντέλο

	original UNIFAC	LLE	KOW	AFC
Alcohols	-	-	+	-
Glycols	-	-		
Acids	+	+	+	-
Amines	-			+
Aromatics	-	+	+	+

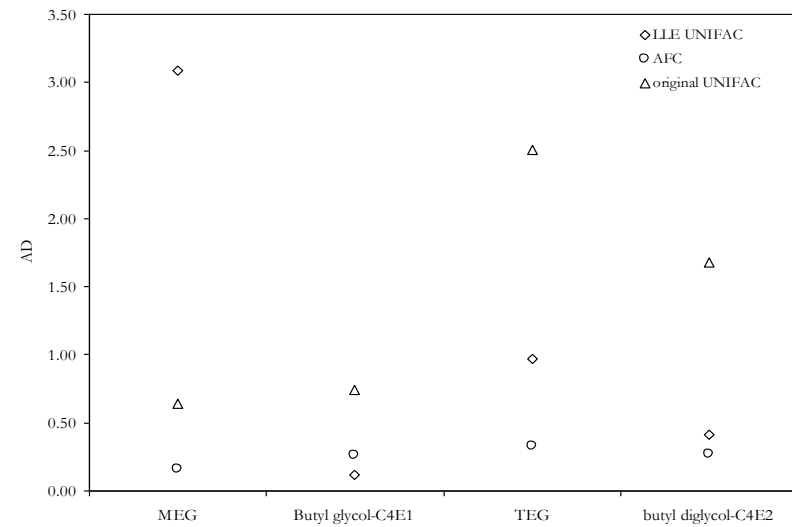
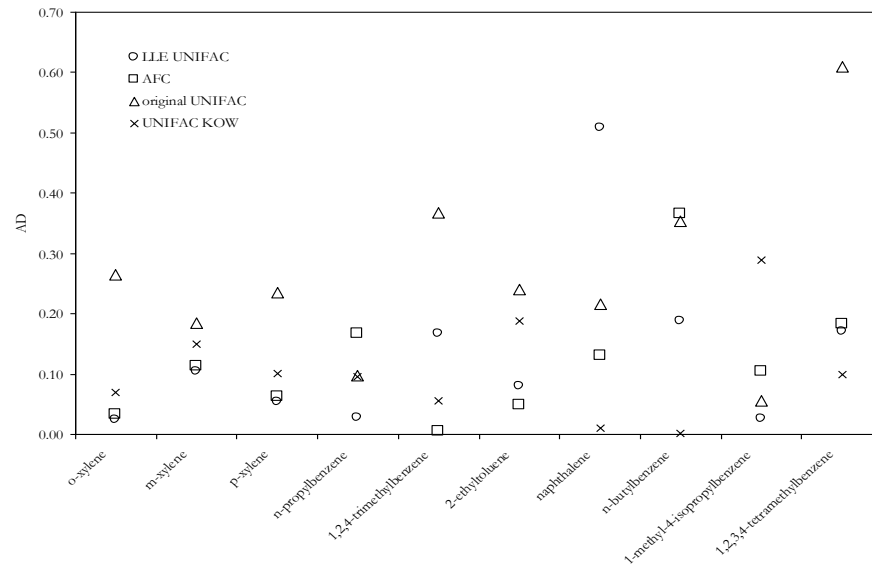
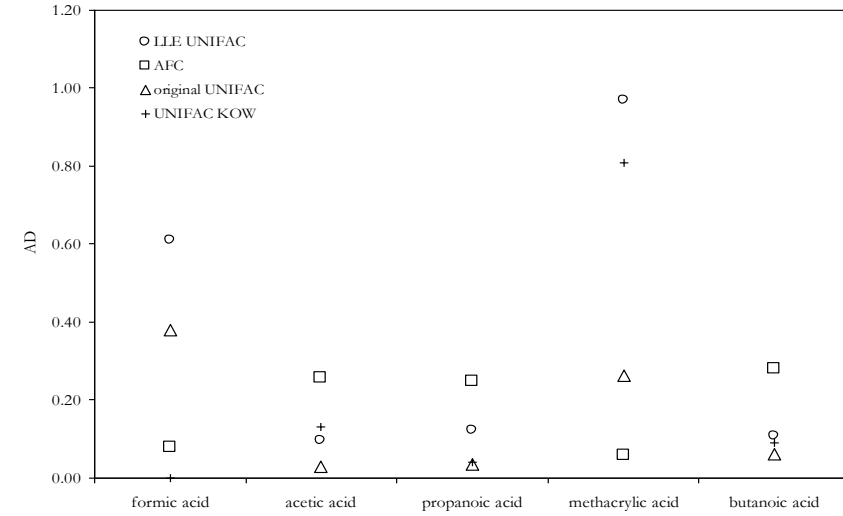
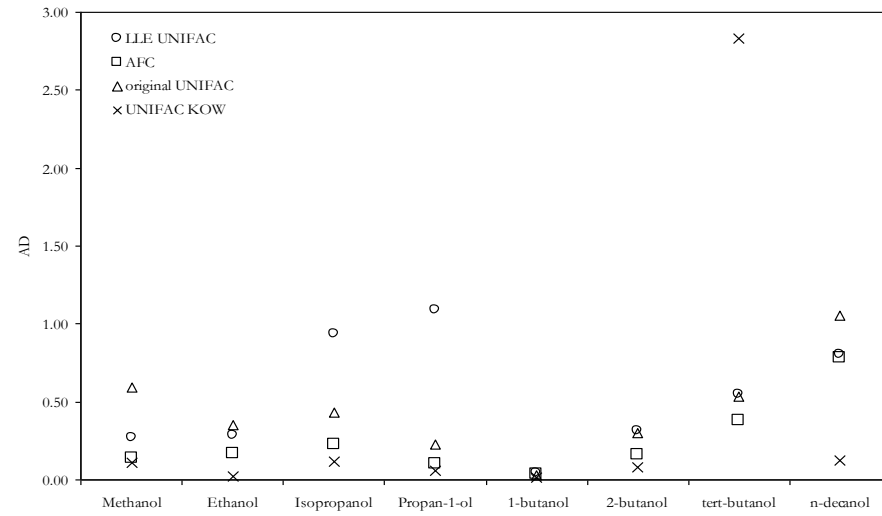
Πίνακας 5. Αποτελέσματα θεωρητικού υπολογισμού του K_{ow}^x με μοντέλα συνεισφοράς ομάδων για την επιλεγμένη βάση δεδομένων

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	Πειραματικές	AFC	D $^{\alpha}$	AD $^{\beta}$	Original	D	AD	UNIFAC	D	AD	UNIFAC	D	AD
		τιμές	logK $_{ow}^x$	logK $_{ow}^x$			UNIFAC			LLE			KOW	
		logK $_{ow}^x$	logK $_{ow}^x$			logK $_{ow}^x$			logK $_{ow}^x$			logK $_{ow}^x$		
Αλκοόλες	Methanol	-0,77	-0,63	-0,14	0,14	-0,18	-0,59	0,59	-0,50	-0,27	0,27	-0,88	0,11	0,11
	Ethanol	-0,31	-0,14	-0,17	0,17	0,04	-0,35	0,35	-0,02	-0,29	0,29	-0,29	-0,02	0,02
	Isopropanol	0,05	0,28	-0,23	0,23	0,48	-0,43	0,43	0,99	-0,94	0,94	-0,07	0,12	0,12
	Propan-1-ol	0,25	0,35	-0,10	0,10	0,48	-0,23	0,23	1,34	-1,09	1,09	0,31	-0,06	0,06
	1-butanol	0,88	0,84	0,04	0,04	0,91	-0,03	0,03	0,92	-0,04	0,04	0,90	-0,02	0,02
	2-butanol	0,61	0,77	-0,16	0,16	0,91	-0,30	0,30	0,92	-0,31	0,31	0,53	0,08	0,08
	tert-butanol	0,35	0,73	-0,38	0,38	0,88	-0,53	0,53	0,90	-0,55	0,55	-2,48	2,83	2,83
	2-Ethyl hexanol	-	2,73	-	-	2,65	-	-	2,82	-	-	3,26	-	-
	n-decanol	4,57	3,79	0,78	0,78	3,52	1,05	1,05	3,77	0,80	0,80	4,45	0,12	0,12
	1-octadecanol	-	7,72	-	-	7,00	-	-	7,56	-	-	9,18	-	-
AADγ					0,25			0,44			0,54			0,42
Γλυκόλες	MEG	-1,36	-1,20	-0,16	0,16	-0,72	-0,64	0,64	-4,44	3,08	3,08	-2,06	0,70	0,70
	Butyl glycol-C4E1	0,83	0,57	0,26	0,26	1,58	-0,75	0,75	0,95	-0,12	0,12	n.a.	-	-
	TEG	-2,08	-1,75	-0,33	0,33	0,43	-2,51	2,51	-1,11	-0,97	0,97	n.a.	-	-
	butyl diglycol-C4E2	0,56	0,29	0,27	0,27	2,24	-1,68	1,68	0,97	-0,41	0,41	n.a.	-	-
	Dipropylene Glycol n-butyl ether	-	1,13	-	-	3,11	-	-	1,92	-	-	n.a.	-	-
	Surfactant F103	-	3,89	-	-	8,14	-	-	5,31	-	-	n.a.	-	-
AAD					0,26			1,39			1,15			-
Οξέα	formic acid	-0,54	-0,46	-0,08	0,08	-0,92	0,38	0,38	-1,15	0,61	0,61	n.a.	-	-
	acetic acid	-0,17	0,09	-0,26	0,26	-0,14	-0,03	0,03	-0,27	0,10	0,10	-0,30	0,13	0,13
	propanoic acid	0,33	0,58	-0,25	0,25	0,29	0,04	0,04	0,21	0,12	0,12	0,29	0,04	0,04
	sulfonic acid	-	-2,32	-	-	n.a.	-	-	n.a.	-	-	n.a.	-	-
	methacrylic acid	0,93	0,99	-0,06	0,06	0,67	0,26	0,26	-0,04	0,97	0,97	0,12	0,81	0,81
	butanoic acid	0,79	1,07	-0,28	0,28	0,73	0,06	0,06	0,68	0,11	0,11	0,88	-0,09	0,09
	dodecyl benzene sulphonic acid	-	4,78	-	-	n.a.	-	-	n.a.	-	-	n.a.	-	-
AAD					0,18			0,15			0,38			0,27

Αμίνες	MEA	-1,31	-1,61	0,30	0,30	-0,57	-0,74	0,74	n.a.	-	-	-2,05	0,74	0,74
	BEA	-	0,33	-	-	1,19	-	-	n.a.	-	-	1,28	-	-
	MDEA	-1,21	-1,50	0,29	0,29	-0,29	-0,92	0,92	n.a.	-	-	-0,12	-1,09	1,09
	Amine ethoxilate	-	6,08	-	-	8,73	-	-	n.a.	-	-	n.a.	-	-
AAD					0,30			0,83			-			0,92
Αρωματικοί Υ/Α	o-xylene	3,12	3,09	0,03	0,03	3,38	-0,26	0,26	3,10	0,02	0,02	3,05	0,07	0,07
	m-xylene	3,2	3,09	0,11	0,11	3,38	-0,18	0,18	3,10	0,10	0,10	3,05	0,15	0,15
	p-xylene	3,15	3,09	0,06	0,06	3,38	-0,23	0,23	3,10	0,05	0,05	3,05	0,10	0,10
	n-propylbenzene	3,69	3,52	0,17	0,17	3,59	0,10	0,10	3,72	-0,03	0,03	3,79	-0,10	0,10
	1,2,4-trimethylbenzene	3,63	3,63	0,00	0,00	4,00	-0,37	0,37	3,46	0,17	0,17	3,57	0,06	0,06
	2-ethyltoluene	3,53	3,58	-0,05	0,05	3,77	-0,24	0,24	3,61	-0,08	0,08	3,72	-0,19	0,19
	naphthalene	3,3	3,17	0,13	0,13	3,52	-0,22	0,22	3,81	-0,51	0,51	3,29	0,01	0,01
	n-butylbenzene	4,38	4,01	0,37	0,37	4,03	0,35	0,35	4,19	0,19	0,19	4,38	0,00	0,00
	1-methyl-4-isopropylbenzene	4,1	4,00	0,10	0,10	4,16	-0,06	0,06	4,13	-0,03	0,03	4,39	-0,29	0,29
	1,2,3,4-tetramethylbenzene	4	4,18	-0,18	0,18	4,61	-0,61	0,61	3,83	0,17	0,17	4,10	-0,10	0,10
AAD					0,13			0,28			0,19			0,11
OVERALL AAD					0,22			0,62			0,56			0,43

$^{\alpha} D = \log K_{ow}^{exp} - \log K_{ow}^{calculated}$; $^{\beta} AD = \text{absolute (D)}$; $^{\gamma} AAD = \text{average (AD)}$

Διάγραμμα 5. Απόλυτη απόκλιση (AD) των προβλέψεων ανά ομόλογη σειρά



3.2.2. Πρόβλεψη του συντελεστή κατανομής υδρογονάνθρακα-νερού (K_{HCw})

Η βάση πειραματικών δεδομένων συντελεστών κατανομής υδρογονάνθρακα-νερού που χρησιμοποιήθηκε για την αξιολόγηση των μοντέλων περιορίζεται σε τέσσερις βασικές ομάδες χημικών ενώσεων: αλκοόλες, γλυκόλες, οξέα και αρωματικές ουσίες. Λόγω της περιορισμένης διαθεσιμότητας αυτού του τύπου δεδομένων, συμπεριλήφθησαν καλώς μελετημένα συστήματα για όσες περισσότερες χημικές ενώσεις είναι δυνατό, όπως συστήματα βενζολίου, τολουολίου ή εξανίου, και για το μεγαλύτερο δυνατό εύρος θερμοκρασιών. Οι πειραματικές τιμές αναφέρονται σε συντελεστές κατανομής σε περίπου άπειρη αραιώση του συστατικού στο μίγμα υδρογονάνθρακα/νερό. Οι πειραματικές τιμές, καθώς και οι υπολογισμένες, των συντελεστών είναι εκφρασμένες σε moles (γραμμομοριακό κλάσμα στην οργανική φάση προς γραμμομοριακό κλάσμα στην υδατική φάση). Οι πειραματικές τιμές και οι υπολογισμένες τιμές των συντελεστών κατανομής παρουσιάζονται στον πίνακα 6. Στα διαγράμματα 6 παρουσιάζονται οι απόλυτες αποκλίσεις ορισμένων από τα συστήματα της βάσης δεδομένων.

Αποτελέσματα για τις αλκοόλες

Στην ομόλογη σειρά των αλκοολών και τα δύο μοντέλα δίνουν αποτελέσματα με μέσα σφάλματα της τάξεως της μισής λογαριθμικής μονάδας, με την original UNIFAC να δίνει καλύτερες προβλέψεις για τα 19 από τα 30 πειραματικά δεδομένα. Μεγαλύτερα σφάλματα λαμβάνονται για τους συντελεστές κατανομής σε διφασικά συστήματα αλκανίων/νερού, ενώ καλύτερες προβλέψεις λαμβάνονται για διφασικά συστήματα κυκλοεξανίου/νερού και αρωματικού υδρογονάνθρακα/νερού.

Αποτελέσματα για τις γλυκόλες

Για τα συστήματα των γλυκολών και τα δύο μοντέλα παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις από τα πειραματικά δεδομένα, με μεγαλύτερες αποκλίσεις να παρατηρούνται από την original UNIFAC. Η original UNIFAC δίνει μεγάλες αποκλίσεις στα συστήματα των μη αρωματικών υδρογονανθράκων, του 2,2,4-τριμεθυλοπεντανίου και του εξανίου. Ενώ τα δύο μοντέλα δίνουν παρόμοιες τιμές για το γ^{∞} στη φάση του νερού παρουσιάζουν μεγάλη διαφορά στα υπολογιζόμενα γ^{∞} στον υδρογονάνθρακα. Έτσι συμπεραίνεται ότι η αστοχία της original UNIFAC οφείλεται στον υπολογισμό στην φάση του υδρογονάνθρακα. Αυτό επιβεβαιώνεται και σε βιβλιογραφικές αναφορές [9] οι οποίες αναφέρουν ότι η original UNIFAC δίνει σημαντικές αποκλίσεις στα γ^{∞} των γλυκολών στα αλκάνια.

Αποτελέσματα για τα οξέα

Για την ομόλογη σειρά των οξέων και τα δύο μοντέλα δίνουν ικανοποιητικά αποτελέσματα με το μοντέλο original UNIFAC να δίνει καλύτερα αποτελέσματα.

Αποτελέσματα για τους αρωματικούς υδρογονάνθρακες

Για την ομόλογη σειρά των υδρογονανθράκων και τα δύο μοντέλα δίνουν ικανοποιητικά και ισοδύναμα αποτελέσματα.

Συμπερασματικά

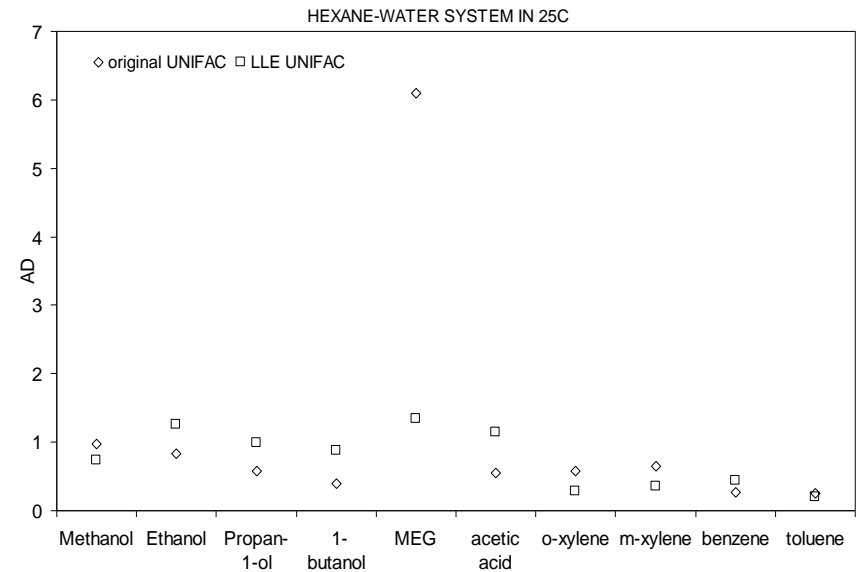
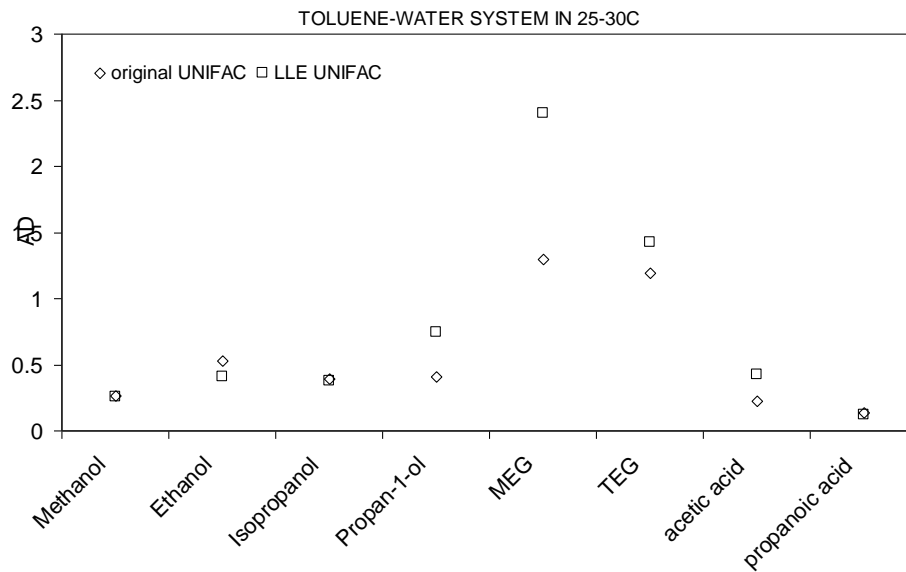
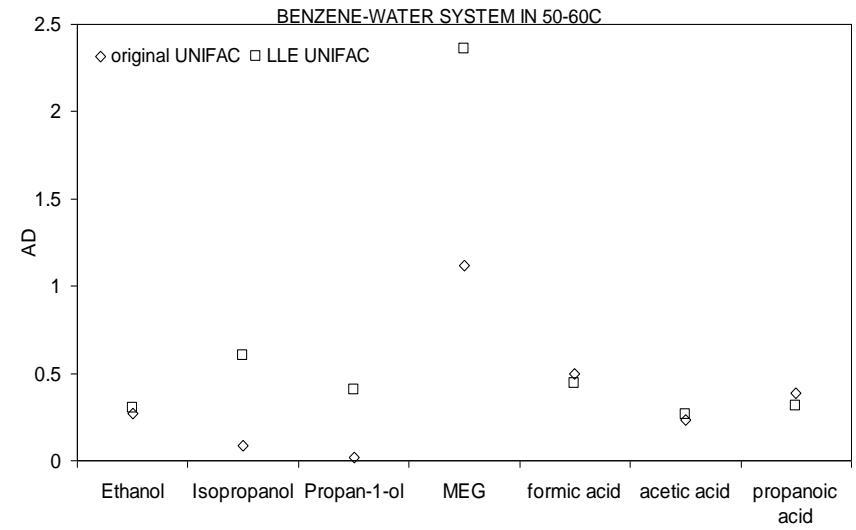
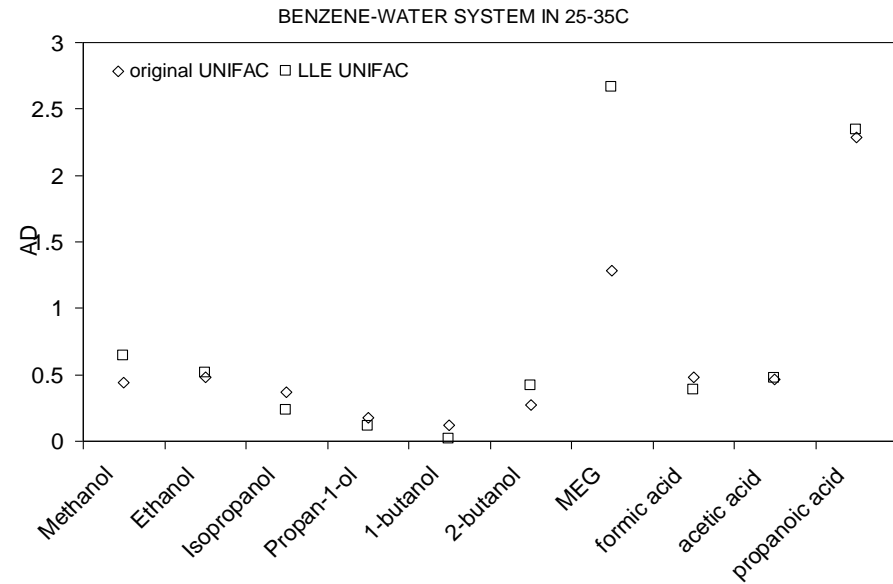
Για την ομόλογη σειρά των γλυκολών τα μοντέλα UNIFAC αποτυγχάνουν, ενώ για τις υπόλοιπες ομόλογες σειρές τα μοντέλα δίνουν παρόμοια καλά αποτελέσματα με μέσους όρους αποκλίσεων της τάξεως της μισής λογαριθμικής μονάδας. Σχετικά καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει η original UNIFAC.

Πίνακας 6. Αποτελέσματα θεωρητικού υπολογισμού του K^x_{HCW} με μοντέλα συνεισφοράς ομάδων για την επιλεγμένη βάση δεδομένων

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	Σύστημα	T (C)	Πειραματικές Τιμές	original UNIFAC		LLE UNIFAC		
				logK ^x	logK ^x	AD	logK ^x	AD	
Αλκοόλες	Methanol	benzene	30	-1.29	-0.85	0.44	-0.65	0.64	
		toluene	25	-1.05	-0.78	0.26	-0.79	0.25	
			30	-1.01	-0.76	0.25	-0.78	0.23	
		2,2,4-trimethylpentane	30	-1.54	-0.86	0.67	-0.60	0.94	
		hexane	25	-2.80	-1.83	0.97	-2.07	0.73	
		benzene	35	-0.60	-0.12	0.48	-0.09	0.52	
	Ethanol		55	-0.35	-0.07	0.27	-0.05	0.30	
		cyclohexane	30	-1.15	-0.62	0.53	-0.21	0.94	
		hexane	25	-2.26	-1.42	0.84	-1.00	1.26	
		toluene	5	-0.59	-0.18	0.41	-0.27	0.32	
			40	-0.30	-0.07	0.23	-0.23	0.07	
			25	-0.64	-0.11	0.53	-0.22	0.42	
Isopropanol			30	-0.44	-0.10	0.34	-0.20	0.24	
		2,2,4 trimethylpentane	0	-1.60	-0.64	0.96	-0.15	1.45	
			25	-1.40	-0.50	0.89	-0.14	1.26	
			5	-1.05	-0.61	0.44	-0.08	0.96	
			40	-0.74	-0.43	0.31	-0.05	0.70	
		benzene	30	0.00	0.37	0.37	-0.23	0.23	
			60	0.34	0.42	0.09	-0.27	0.60	
		cyclohexane	25	-0.77	-0.12	0.65	0.03	0.80	
		toluene	25	0.00	0.39	0.39	-0.38	0.38	
		Propan-1-ol	benzene	30	0.19	0.37	0.17	0.08	0.11
				60	0.44	0.42	0.02	0.04	0.40
			cyclohexane	25	-0.16	-0.12	0.04	0.29	0.45
	35		-0.10	-0.08	0.02	0.28	0.38		
toluene	25		-0.02	0.39	0.41	0.73	0.75		
hexane	25		-1.48	-0.91	0.57	-0.50	0.98		
1-butanol	benzene	35	1.00	0.88	0.12	1.02	0.02		
	hexane	25	-0.78	-0.39	0.39	0.10	0.88		
2-butanol	benzene	30	0.60	0.87	0.27	1.02	0.42		

AAD						0.41		0.59
Γλυκόλες	MEG	benzene	25	-2.70	-1.41	1.29	-5.37	2.67
			50	-2.40	-1.28	1.12	-4.76	2.36
		toluene	25	-3.00	-1.70	1.30	-5.40	2.40
			50	-2.40	-1.57	0.83	-4.79	2.39
		2,2,4trimethylpentane	30	-3.70	-10.08	6.39	-5.32	1.62
			60	-3.52	-10.03	6.50	-4.60	1.08
		C6	30	-4.05	-10.08	6.04	-5.38	1.34
			60	-3.52	-10.03	6.50	-4.66	1.14
	TEG	toluene	25	-2.52	-1.33	1.19	-1.10	1.42
			50	-2.15	-1.11	1.05	-0.99	1.16
AAD						3.22		1.76
Οξέα	formic acid	benzene	30	-1.74	-1.26	0.48	-1.36	0.39
			60	-1.62	-1.12	0.50	-1.18	0.44
	acetic acid	benzene	30	-0.68	-0.21	0.47	-0.20	0.47
			60	-0.37	-0.13	0.23	-0.10	0.26
		cyclohexane	25	-1.17	-0.55	0.62	0.05	1.22
		hexane	25	-1.04	-0.49	0.55	0.11	1.15
		toluene	30	-0.51	-0.29	0.22	-0.09	0.42
			60	-0.66	-0.21	0.45	0.01	0.66
	propanoic acid	benzene	25	-2.00	0.28	2.28	0.34	2.34
			60	0.74	0.35	0.39	0.43	0.31
		toluene	31	0.35	0.21	0.14	0.48	0.12
			60	0.74	0.27	0.47	0.54	0.20
	butanoic acid	toluene	60	1.08	0.75	0.32	1.07	0.01
AAD						0.55		0.62
Αρωματικοί Υ/Α	o-xylene	hexane	25	3.12	3.70	0.58	3.40	2.8E-01
	m-xylene	hexane	25	3.04	3.70	0.66	3.40	3.6E-01
	benzene	hexane	25	2.06	2.33	0.27	2.50	4.4E-01
	toluene	hexane	25	2.75	3.01	0.26	2.95	2.0E-01
AAD						0.44		0.32
OVERALL AAD						1.15		0.82

Διάγραμμα 6. Απόλυτη απόκλιση (AD) επιλεγμένων συστημάτων της βάσης δεδομένων



3.3. Βιβλιογραφία

- 1 Meylan, W.M., Howard, P.H., Atom/Fragment Contribution Method for Estimating Octanol-Water Partition Coefficients, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1994, 84, 1, 83-92
- 2 Fredenslund, Aa., Jones, R.L., Prausnitz, J.M., Group-Contribution Estimation of Activity Coefficients in Nonideal Liquid Mixtures, *AIChE J.*, 1975, 21,6, 1086-1098
- 3 Βουτσάς, Ε., Μαγουλάς, Κ., *Ειδικά Κεφάλαια Θερμοδυναμικής*, Εθνικό Μετσόβειο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2007
- 4 Hansen, H.K., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., Schiller, M., Gmehling, J., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30(1991)2352
- 5 Magnussen, T., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., UNIFAC Parameter Table for Prediction of Liquid-Liquid Equilibria, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20(1981)331-339
- 6 Wienke, G., Gmehling, J., Prediction of Octanol-Water Partition Coefficients, Henry Coefficients and Water Solubilities Using UNIFAC, *Toxicological and Environmental Chemistry*, 65(1998)57
- 7 Schwarzenbach, R.P., Gschwend, P.M., Imboden, D.M., *Environmental Organic Chemistry*, Wiley, 2005
- 8 Derawi, S.O., Kontogeorgis, G.M., Stenby, E.H., Application of Group Contribution Models to the Calculation of the Octanol-Water Partition Coefficient, *Ind.Eng.Chem.Res.* 2001, 40, 434-443
- 9 Voutsas, E.C. Tassios, D.P., Prediction of Infinite-Dilution Activity Coefficients in Binary Mixtures with UNIFAC. A Critical Evaluation, 1996, 35, 1438-1445.

Ανάπτυξη εμπειρικών μεθόδων πρόβλεψης

4.1. Εισαγωγή & θεωρία

Το τελευταίο βήμα για την ανάπτυξη εμπειρικής μεθόδου πρόβλεψης του συντελεστού κατανομής πετρελαίου-νερού (K_{oil-w}) είναι η συσχέτιση των πειραματικών τιμών του συντελεστή με άλλους συντελεστές κατανομής, οι οποίοι προβλέπονται με τα μοντέλα του κεφαλαίου 3, και κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες οι οποίες συνδέονται με την ικανότητα διάλυσης και τη συνάφεια μεταξύ των ενώσεων. Οι ιδιότητες αυτές είναι ο όγκος van der waals (Vw) η επιφάνεια van der waals (Qw) και η παράμετρος διαλυτότητας (δ). Σε αυτό το σημείο της ανάπτυξης μεθόδου πρόβλεψης θεωρήθηκε βέλτιστο να χρησιμοποιηθούν οι αδιάστατες παράμετροι ΣQk και ΣRk έναντι των Qw και Vw . Οι τιμές τους δίνονται στον πίνακα 8. Τα αποτελέσματα των συσχετίσεων αξιολογούνται μέσω στατιστικής ανάλυσης.

Βασιζόμενοι στην ανάλυση του προηγούμενου κεφαλαίου, επιλέχθηκαν μοντέλα για υπολογισμούς συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού (K_{ow}^x), εξανίου-νερού (K_{hw}^x), βενζολίου-νερού (K_{bznw}^x) και κυκλοεξανίου-νερού (K_{chexw}^x). Στον πίνακα 7 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα πρόβλεψης των παραπάνω συντελεστών κατανομής για τις ενώσεις για τις οποίες υπάρχουν πειραματικά δεδομένα K_{oil-w} και θα χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη των εμπειρικών μοντέλων πρόβλεψης. Στο παράρτημα Ε δίνονται αναλυτικά τα στοιχεία υπολογισμού τους.

4.2. Αποτελέσματα συσχετίσεων

Συνολικά εξετάστηκαν 19 διαφορετικές συσχετίσεις τα αποτελέσματα των οποίων δίνονται αναλυτικά στο παράρτημα Ζ. Η συσχέτιση του συντελεστή κατανομής $\log K_{oil-w}^x$ έγινε με την βοήθεια γραμμικής ανάλυσης παλινδρόμησης.

Τα αποτελέσματα των καλύτερων συσχετίσεων δίνονται στους πίνακες 9 και 10, όπου παρουσιάζονται οι προβλεπόμενες τιμές του συντελεστού κατανομής $\log K_{oil-w}^x$ και οι τιμές απόκλισης από τα πειραματικά δεδομένα. Επίσης, στον πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των στατιστικών tests για τις καλύτερες συσχετίσεις. Το αναφερόμενο F-test εκφράζει την πιθανότητα του να είναι η εκάστοτε συσχέτιση τυχαία, όσο μικρότερη είναι η τιμή του F-test τόσο πιο αξιόπιστη είναι η συσχέτιση. Το t-test εκφράζει την πιθανότητα του να είναι η συμμετοχή του εκάστοτε συντελεστή στη συσχέτιση τυχαία.

Για τις συσχετίσεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρείται, όσον αφορά στο r^2 , ότι εκείνες στις οποίες συμμετέχει κάποιος συντελεστής κατανομής οργανικής φάσης-νερού δίνουν r^2 μεγαλύτερο του 80% και κατά μέσο όρο κοντά στο 90%. Συμπεραίνεται ότι οι ιδιότητες ΣQk , ΣRk και δ συμμετέχουν σε μικρό βαθμό στην πρόβλεψη του $\log K_{oil-w}^x$. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις τιμές των t-test, οι πιθανότητες P1, P2, P3 είναι αυξημένες σε σχέση με τις πιθανότητες που δίνονται για τη συμμετοχή των συντελεστών κατανομής, οι οποίες είναι της τάξεως του 10^{-4} - 10^{-7} . Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις τιμές του F-test οι οποίες παρουσιάζουν μικρότερες τιμές, άρα μεγαλύτερη βεβαιότητα, για τις συσχετίσεις που περιέχουν τους συντελεστές κατανομής. Οι τιμές του μέσου όρου σφάλματος (AAD) είναι μια ακόμα σημαντική παράμετρος, ιδιαίτερος σε συνδυασμό με τις τιμές των μέγιστων απόλυτων αποκλίσεων (MaxAD) που παρουσιάζονται στους πίνακες 9 και 10.

Λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές r^2 , το μέσο όρο σφάλματος και τη μέγιστη απόλυτη απόκλιση, επιλέγονται ως βέλτιστες συσχετίσεις οι 4, 11 και 15. Από τις τρεις συσχετίσεις, εκείνη με τα καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά τα F-test, AAD, MaxAD και βεβαίως τα r^2 , είναι η case 4.

Ο συντελεστής κατανομής $\log K_{ow}^x$ δείχνει να είναι μια πολύ καλή παράμετρος συσχέτισης του $\log K_{oil-w}^x$, καλύτερη από τις παραμέτρους $\log K_{hw}^x$, $\log K_{bznw}^x$ και K_{chexw}^x , παρότι το εξάνιο, το βενζόλιο και το

κυκλοεξάνιο θεωρητικά προσομοιάζουν καλύτερα την πετρελαϊκή φάση απ' ό,τι η οκτανόλη. Δεδομένου ότι η πετρελαϊκή φάση είναι ένα μίγμα παραφινικών, ναφθениκών και αρωματικών υδρογονανθράκων, φαίνεται ότι η οκτανόλη είναι ένας καλός συμβιβασμός. Επίσης, μέρος του προβλήματος της χειρότερης συσχέτισης του $\log K_{oil-w}^x$ με τα $\log K_{hw}^x$, $\log K_{bnzw}^x$ και K_{chexw}^x σε σχέση με το $\log K_{ow}^x$ οφείλεται στη χειρότερη πρόβλεψη των $\log K_{hw}^x$, $\log K_{bnzw}^x$ και K_{chexw}^x με την UNIFAC σε σχέση με την πρόβλεψη του $\log K_{ow}^x$ από το μοντέλο AFC. Το τελευταίο αποτελεί και ένα επιπλέον πλεονέκτημα της χρήσης του $\log K_{ow}^x$ ως παραμέτρου συσχέτισης, δηλαδή το γεγονός της γρήγορης και αξιόπιστης πρόβλεψης για όλες τις κατηγορίες χημικών ενώσεων με το μοντέλο AFC. Επιπρόσθετα, η παράμετρος επιφάνειας van der Waals (Q_w , ή εδώ ΣQ_k) είναι μια εύκολα διαθέσιμη παράμετρος. Στον πίνακα 12 παρουσιάζονται οι τελικές σχέσεις υπολογισμού του $\log K_{oil-w}^x$. Αναλυτικότερα στοιχεία για όλες τις συσχετίσεις βρίσκονται στο παράρτημα Ζ.

Πίνακας 7. Προβλέψεις συντελεστών κατανομής με τα μοντέλα AFC, LLE UNIFAC και original UNIFAC

Χημική Ένωση	$\log K_{ow}^x$	$\log K_{hw}^x$	$\log K_{bnzw}^x$	$\log K_{chexw}^x$
	AFC	LLE UNIFAC	Original UNIFAC	Original UNIFAC
MEG	-1.20	-5.52	-1.41	-10.37
isopropanol	0.28	0.11	0.36	-0.12
MEA	-1.61	-2.93	-2.01	-3.01
TEG	-1.75	-2.93	-1.16	-2.90
MDEA	-1.50	-4.33	-2.74	-4.41
BEA	0.33	-0.52	0.22	-0.55
ethanol	-0.14	-0.14	-0.15	-0.65
methanol	-0.63	-0.69	-0.87	-1.04
propanol	0.35	0.36	0.35	-0.12
butanol	0.84	0.96	0.86	0.40
butyldiglycol	0.29	0.38	1.72	0.71
butyl glycoether	0.57	0.67	1.29	0.55
glycoether F103	3.89	5.00	8.08	6.41
decanol	3.79	4.24	3.91	3.55
octadecanol	7.72	8.62	7.96	7.75

Πίνακας 8. Πειραματικές τιμές του συντελεστή πετρελαίου-νερού σε μοριακή βάση και οι αντίστοιχες ιδιότητες προς συσχέτιση

Χημική Ένωση	K_{oil-w}^x	$\log K_{oil-w}^x$	ΣQ_k	δ	ΣR_k
				$(J/m^3)^{0.5}/10^4$	
methanol	0,18	-0,75	1,432	2,95	1,450
ethanol	0,16	-0,80	1,972	2,64	2,109
propan-1-ol	0,21	-0,68	2,512	2,46	2,769
isopropanol	0,02	-1,71	2,508	2,34	2,769
1-butanol	0,83	-0,08	3,048	2,33	3,428
decanol	185,02	2,27	6,292	2,01	7,515
octadecanol	15743,10	4,20	10,612	1,82	12,920
MEA	0,04	-1,37	2,360	3,12	2,571
BEA	0,08	-1,10	4,528	0,00228	5,339
MDEA	0,05	-1,30	4,268	2,89	4,944
MEG	0,00	-2,61	2,248	3,45	2,439
butylglycol ether-C4E1	1,70	0,23	4,372	0,00225	5,076
TEG	0,05	-1,30	4,880	2,5	5,603
butyl diglycol-C4E2	1,05	0,02	5,680	2,1	6,658
surfactant F103	97,38	1,99	14,512	0,00206	17,469

Πίνακας 9. Αποτελέσματα συσχετίσεων ενδιαφέροντος (α)

Χημική ένωση	Πειραματικά $\log K_{oil-w}^x$	Πρόβλεψη							
		Case 1	AD	Case 4	AD	Case 11	AD	Case 15	AD
MEG	-2,61	-1,47	1,14	-1,51	1,11	-1,65	0,96	-1,59	1,02
isopropanol	-1,71	-0,51	1,20	-0,63	1,08	-0,50	1,21	-0,61	1,10
MEA	-1,38	-1,74	0,37	-1,74	0,36	-1,83	0,46	-1,78	0,41
TEG	-1,30	-1,83	0,53	-1,64	0,34	-1,80	0,50	-1,65	0,35
MDEA	-1,30	-1,67	0,37	-1,54	0,24	-1,72	0,42	-1,58	0,28
BEA	-1,10	-0,47	0,63	-0,46	0,64	-0,27	0,83	-0,36	0,74
ethanol	-0,80	-0,78	0,02	-0,91	0,11	-0,81	0,01	-0,91	0,11
methanol	-0,75	-1,10	0,35	-1,23	0,48	-1,18	0,43	-1,26	0,51
propanol	-0,68	-0,46	0,22	-0,59	0,09	-0,47	0,20	-0,58	0,10
butanol	-0,08	-0,14	0,06	-0,26	0,18	-0,14	0,06	-0,25	0,17
butyldiglycol	0,02	-0,50	0,52	-0,40	0,42	-0,45	0,47	-0,39	0,41
butyl glycoether	0,23	-0,32	0,55	-0,33	0,56	-0,12	0,35	-0,23	0,46
glycoether F103	1,99	1,86	0,13	2,30	0,32	1,96	0,02	2,30	0,31
decanol	2,27	1,79	0,48	1,68	0,59	1,76	0,51	1,67	0,59
octadecanol	4,20	4,36	0,17	4,26	0,07	4,25	0,05	4,22	0,02
AAD		0,45		0,44		0,43		0,44	
MaxAD		1,20		1,11		1,21		1,10	
r^2		0,89		0,90		0,90		0,90	

Πίνακας 10. Αποτελέσματα συσχετίσεων ενδιαφέροντος (β)

Χημική ένωση	Πειραματικά $\log K_{oil-w}^x$	Πρόβλεψη							
		Case 16	AD	Case 17	AD	Case 18	AD	Case 19	AD
MEG	-2,61	-1,64	0,97	-2,84	0,22	-1,44	1,17	-3,92	1,30
isopropanol	-1,71	-0,78	0,93	-0,25	1,46	-0,57	1,15	-0,15	1,56
MEA	-1,38	-1,88	0,51	-1,64	0,27	-1,74	0,36	-1,21	0,16
TEG	-1,30	-1,96	0,66	-1,64	0,34	-1,32	0,02	-1,17	0,13
MDEA	-1,30	-1,82	0,52	-2,29	0,99	-2,10	0,80	-1,73	0,43
BEA	-1,10	-0,75	0,35	-0,54	0,56	-0,63	0,47	-0,31	0,79
ethanol	-0,80	-1,03	0,23	-0,36	0,43	-0,82	0,02	-0,34	0,46
methanol	-0,75	-1,31	0,56	-0,62	0,13	-1,17	0,43	-0,49	0,26
propanol	-0,68	-0,74	0,07	-0,13	0,54	-0,57	0,11	-0,15	0,53
butanol	-0,08	-0,46	0,37	0,14	0,22	-0,31	0,23	0,04	0,12
butyldiglycol	0,02	-0,77	0,79	-0,13	0,15	0,11	0,09	0,15	0,13
butyl glycoether	0,23	-0,61	0,84	0,01	0,22	-0,10	0,33	0,10	0,13
glycoether F103	1,99	1,33	0,66	1,99	0,01	3,27	1,28	2,25	0,26
decanol	2,27	1,26	1,01	1,65	0,62	1,20	1,07	1,20	1,07
octadecanol	4,20	3,54	0,65	3,66	0,54	3,21	0,99	2,74	1,45
AAD		0,61		0,45		0,57		0,59	
MaxAD		1,01		1,46		1,28		1,56	
r^2		0,90		0,89		0,82		0,80	

Πίνακας 11. Στατιστικές παράμετροι αξιολόγησης και αποτελέσματα στατιστικών tests για τις συσχετίσεις ενδιαφέροντος

	Παράμετροι	r^2	AAD	F-test	t-test		
				Σημαντικότητα F	Τιμή P1	Τιμή P2	Τιμή P3
Case1	$\log K_{ow}^x$	0.893	0.45	1.1E-07	1.1E-07	-	-
Case4	$\log K_{ow}^x, \Sigma Q_k$	0.901	0.44	9.3E-07	5.4E-05	3.4E-01	-
Case11	$\log K_{ow}^x, \delta^2$	0.896	0.43	1.2E-06	3.0E-06	5.3E-01	-
Case15	$\log K_{ow}^x, \Sigma Q_k, \delta^2$	0.902	0.44	7.7E-06	1.3E-04	4.5E-01	7.7E-01
Case16	$\log K_{ow}^x, \Sigma R_k$	0.901	0.44	9.3E-07	6.3E-05	3.4E-01	-
Case17	$\log K_{hw}^x$	0.887	0.45	1.6E-07	1.6E-07	-	-
Case18	$\log K_{bznw}^x$	0.823	0.57	3.1E-06	3.1E-06	-	-
Case19	$\log K_{chexw}^x$	0.798	0.59	7.4E-06	7.4E-06	-	-

Πίνακας 12. Τελικές εξισώσεις πρόβλεψης

	Εξισώσεις
Case1	$K_{i,oil-w}^x = 0,655 \cdot \log K_{ow}^x - 0.689$
Case4	$K_{i,oil-w}^x = 0,582 \cdot \log K_{ow}^x + 0.069 \cdot \sum Q_k - 0.963$
Case11	$K_{i,oil-w}^x = 0,628 \cdot \log K_{ow}^x - 0.035 \cdot \delta^2 - 0.478$
Case15	$K_{i,oil-w}^x = 0,578 \cdot \log K_{ow}^x + 0.061 \cdot \sum Q_k - 0.018 \cdot \delta^2 - 0.823$
Case16	$K_{i,oil-w}^x = 0,581 \cdot \log K_{ow}^x + 0.057 \cdot \sum R_k - 0.947$
Case17	$K_{i,oil-w}^x = 0,459 \cdot \log K_{hw}^x - 0.300$
Case18	$K_{i,oil-w}^x = 0,496 \cdot \log K_{bznw}^x - 0.742$
Case19	$K_{i,oil-w}^x = 0,368 \cdot \log K_{chexw}^x - 0.107$

4.3. Βιβλιογραφία

Bevenson, M.L., Levine, D.M., Basic Business Statistics, Concepts and application, Prentice Hall, 1989

Συμπεράσματα

Σε μια τελευταία, λοιπόν, προσπάθεια να εντοπίσουμε τα κυριότερα σημεία από όσα αναφέρθηκαν παραπάνω, παρατίθενται τα αποτελέσματα της βιβλιογραφικής μελέτης των παραγόντων που επηρεάζουν την κατανομή ενώσεων που βρίσκονται σε άπειρη αραιώση σε διφασικά συστήματα διαλυτών. Σύμφωνα με αυτή, σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν την κατανομή διφασικών συστημάτων, όπου ένα εκ των συστατικών βρίσκεται σε άπειρη αραιώση, είναι η θερμοκρασία, η αρωματικότητα και η πίεση. Όσον αφορά σε πολικές ενώσεις, η θερμοκρασία ενισχύει την υδροφοβικότητα, δηλαδή με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο συντελεστής κατανομής. Η πίεση έχει την αντίθετη τάση, δηλαδή ενίσχυση της υδροφιλικότητας. Τέλος, όταν αυξάνεται η αρωματικότητα της οργανικής φάσης ο συντελεστής κατανομής αυξάνεται και μάλιστα η τάση της θερμοκρασίας είναι πιο έντονη σε αρωματικά συστήματα.

Εν συνεχεία, στο πρώτο στάδιο της παρούσας μελέτης παρατηρείται ότι ο συντελεστής κατανομής πετρελαίου νερού συσχετίζεται με συντελεστές οργανικής-υδατικής φάσης δίνοντας υποσχόμενα αποτελέσματα. Στον αντίποδα, ο K_{oil-w} δεν δίνει ικανοποιητικές συσχετίσεις με τις ιδιότητες Q_w , V_w και δ . Ωστόσο, κρίθηκε χρήσιμο να ελεγχθεί η χρήση των ιδιοτήτων αυτών σε συσχετίσεις ως συμπληρωματικές-βελτιωτικές παράμετροι σε συνδιασμό με κάποιο συντελεστή οργανικής-υδατικής φάσης.

Σχετικά με τα αποτελέσματα της μελέτης εύρεσης κατάλληλου μοντέλου πρόβλεψης των συντελεστών οκτανόλης-νερού και υδρογονανθράκων-νερού, το μοντέλο AFC αποδεικνύεται ως ένα πολύ αξιόπιστο εργαλείο πρόβλεψης του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού, κάτι που βρίσκεται σε συμφωνία με άλλες βιβλιογραφικές αναφορές. Από τα μοντέλα UNIFAC, η original UNIFAC δίνει αξιόπιστα αποτελέσματα στις περισσότερες περιπτώσεις, ενώ έχει τον πιο εκτενή πίνακα παραμέτρων αλληλεπίδρασης σε σχέση με την UNIFAC LLE και UNIFAC KOW. Αναφορικά με την πρόρρηση των συντελεστών κατανομής υδρογονανθράκων-νερού, δίνονται τα παρακάτω σχόλια. Για την ομόλογη σειρά των γλυκολών τα μοντέλα UNIFAC αποτυγχάνουν, ενώ για τις υπόλοιπες ομόλογες σειρές τα μοντέλα δίνουν παρόμοια καλά αποτελέσματα με μέσους όρους αποκλίσεων της τάξεως της μισής λογαριθμικής μονάδας. Σχετικά καλύτερα αποτελέσματα παρουσιάζει η original UNIFAC.

Έχοντας σαν δεδομένο τη παραπάνω μελέτη, πραγματοποιήθηκαν υπολογισμοί των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού, εξανίου-νερού, βενζολίου-νερού και κυκλοεξανίου-νερού με αναλόγως επιλεγμένα μοντέλα.

Έπειτα, υλοποιήθηκαν τελικές συσχετίσεις που είχαν ως στόχο την εύρεση αναλυτικών εκφράσεων για την πρόβλεψη του επιθυμητού συντελεστή πετρελαίου-νερού. Για τις συσχετίσεις που πραγματοποιήθηκαν παρατηρείται, όσον αφορά στο r^2 , ότι εκείνες στις οποίες συμμετέχει κάποιος συντελεστής κατανομής οργανικής φάσης-νερού δίνουν r^2 μεγαλύτερο του 80% και κατά μέσο όρο κοντά στο 90%. Συμπεραίνεται ότι οι ιδιότητες ΣQ_k , ΣR_k και δ συμμετέχουν σε μικρό βαθμό στην πρόβλεψη του K_{oil-w} . Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από τις τιμές των t-test και του F-test.

Ο συντελεστής κατανομής K_{ow} δείχνει να είναι μια πολύ καλή παράμετρος συσχέτισης του K_{oil-w} , καλύτερη από τις παραμέτρους K_{hw} , K_{bznw} και K_{chexw} , παρότι το εξάνιο, το βενζόλιο και το κυκλοεξάνιο θεωρητικά προσομοιάζουν καλύτερα την πετρελαϊκή φάση απ' ό,τι η οκτανόλη. Δεδομένου ότι η πετρελαϊκή φάση είναι ένα μίγμα παραφινικών, ναφθενικών και αρωματικών υδρογονανθράκων, φαίνεται ότι η οκτανόλη είναι ένας καλός συμβιβασμός. Επίσης, μέρος του προβλήματος της δυσμενέστερης συσχέτισης του K_{oil-w} με τα K_{hw} , K_{bznw} και K_{chexw} σε σχέση με το K_{ow} οφείλεται στη χειρότερη πρόβλεψη τους με την UNIFAC σε σχέση με την πρόβλεψη του K_{ow} από το μοντέλο AFC. Το τελευταίο αποτελεί

και ένα επιπλέον πλεονέκτημα της χρήσης του K_{ow} ως παραμέτρου συσχέτισης, δηλαδή το γεγονός της γρήγορης και αξιόπιστης πρόβλεψης για όλες τις κατηγορίες χημικών ενώσεων με το μοντέλο AFC. Επιπρόσθετα, η παράμετρος της επιφάνειας van der Waals, Q_w , είναι μια εύκολα διαθέσιμη παράμετρος.

Λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές r^2 , το μέσο όρο σφάλματος και τη μέγιστη απόλυτη απόκλιση, επελέχθη ως βέλτιστη συσχέτιση η case 4. Η εξίσωση υπολογισμού είναι η παρακάτω εξίσωση 18.

$$K_{i,oil-w}^x = 0,582 \cdot \log K_{ow}^x + 0,069 \cdot \sum Q_k - 0,963$$

Προτάσεις για μελλοντική εργασία

Η εμφανής πρακτική σημασία της ανωτέρω μελέτης και επιστημονικής ανάλυσης καθιστά σαφές ότι μια ελλιπής μελλοντική ενασχόληση με το αντικείμενο αυτό θα δημιουργούσε σημαντικά εμπόδια στην εξέλιξη και ανάπτυξη του κλάδου των χημικών προσθέτων της πετρελαϊκής βιομηχανίας. Προτεινόμενες ενέργειες προς την διερεύνηση της συμπεριφοράς αυτών των χημικών προσθέτων δύνανται να αφορούν στη διαλεύκανση της συμπεριφοράς ενός μεγαλύτερου εύρους αυτών μέσω πειραματικών μετρήσεων. Εκ παραλλήλου, κρίνεται ότι η ανωτέρω αυτές πειραματικές μετρήσεις θα συμβάλλουν αποφασιστικά προς την μελέτη περισσότερων ομόλογων σειρών και πιο πολύπλοκων συστημάτων. Εν τέλει, στα πλαίσια της θεωρητικής μελέτης, αξίζει να επικεντρωθεί το ενδιαφέρον στην ανάπτυξη νέων ή την εξέλιξη των ήδη υπαρχόντων μοντέλων που να μπορούν να περιγράψουν περισσότερα και πολυπλοκότερα συστήματα με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια.

Ευελπιστώ η παρούσα εργασία να καταστεί το εφαλτήριο για την συνέχιση της μελέτης του παραπάνω επιστημονικού αντικειμένου.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Παράρτημα Α

Στον παρακάτω πίνακα 13 δίνονται αναλυτικά οι χημικοί τύποι των ενώσεων που συναντώνται σε αυτή την εργασία. [1][2]

Πίνακας 13. Χημικές δομές χρησιμοποιούμενων ενώσεων

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	Χημικός τύπος
Αλκοόλες	methanol	CH ₄ O
	ethanol	C ₂ H ₆ O
	propan-1-ol	C ₃ H ₈ O
	isopropanol	C ₃ H ₈ O
	1-butanol	C ₄ H ₁₀ O
	2-butanol	C ₄ H ₁₀ O
	tert-butanol	C ₄ H ₁₀ O
	octanol	C ₈ H ₁₈ O
	2-Ethyl hexanol	C ₈ H ₁₈ O
	n-decanol	C ₁₀ H ₂₂ O
Γλυκόλες/ Γλυκολαιθέρες	1-octadecanol	C ₁₈ H ₃₈ O
	MEG	C ₂ H ₆ O ₂
	butylglycol ether-C4E1	C ₆ H ₁₄ O ₂
	TEG	C ₆ H ₁₄ O ₄
	butyl diglycol-C4E2	C ₈ H ₁₈ O ₃
	Dipropylene Glycol n-butyl ether	C ₁₀ H ₂₂ O ₃
	surfactant F103	C ₂₃ H ₄₈ O ₆
Οξέα	formic acid	CH ₂ O ₂
	acetic acid	C ₂ H ₄ O ₂
	propanoic acid	C ₃ H ₆ O ₂
	butanoic acid	C ₄ H ₈ O ₂
	sulfonic acid	HO ₃ S-
	methacrylic acid	C ₄ H ₆ O ₂
	dodecyl benzene sulphonic acid	C ₁₈ H ₃₀ O ₃ S
	Αρωματικοί Υ/Α	o-xylene
m-xylene		C ₈ H ₁₀
p-xylene		C ₈ H ₁₀
n-propylbenzene		C ₉ H ₁₂
1,2,4-trimethylbenzene		C ₉ H ₁₂

	2-ethyltoluene	C_9H_{12}
	naphthalene	$C_{10}H_8$
	n-butylbenzene	$C_{10}H_{14}$
	1,2,3,4-tetramethylbenzene	$C_{10}H_{14}$
	benzene	C_6H_6
	toluene	C_7H_8
Αλφατικοί& Κυκλικοί Υ/Α	hexane	C_6H_{14}
	heptane	C_7H_{16}
	octane	C_8H_{18}
	nonane	C_9H_{20}
	decane	$C_{10}H_{22}$
	2methylpentane	C_6H_{14}
	3methylpentane	C_6H_{14}
	2,4dimethylpentane	C_7H_{16}
	2,2,4-trimethylpentane	C_8H_{18}
	cyclohexane	C_6H_{12}
Αμίνες	MEA	C_2H_7NO
	BEA	$C_6H_{15}NO$
	MDEA	$C_5H_{13}NO_2$
	Amine ethoxilate	$C_{26}H_{53}NO_4$

Παράρτημα Β

Στον παρακάτω πίνακα 14 δίνονται αναλυτικά οι τιμές των συντελεστών κατανομής και των ιδιοτήτων των ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν για τις αρχικές συσχετίσεις του κεφαλαίου 2. Οι τιμές των συντελεστών κατανομής είναι πειραματικές μετρήσεις [3]-[8]. Οι τιμές των ιδιοτήτων είναι από βιβλιογραφικές πηγές [9] και ορισμένες υπολογισμένες με θερμοδυναμικά μοντέλα[10][11].

Πίνακας 14. Τιμές συντελεστών κατανομής φάσεων και θερμοδυναμικών ιδιοτήτων των 15 ενώσεων που θα μελετηθούν

Χημική Ένωση	$\log K^{c_{oil-w}}$	$\log K^{x_{ow}}$	Q_w	δ	V_w	$\log K^{x_{hw}}$
			$\frac{m^2}{kmol \cdot 10^8}$	$(J/m^3)^{0.5}/10^4$	$m^3/kmol$	
methanol	-0,96	-0,77	3,58	2,95E+00	0,022	-2,80
ethanol	-1,01	-0,31	4,93	2,64E+00	0,032	-2,26
propan-1-ol	-0,89	0,25	6,28	2,46E+00	0,042	-1,48
isopropanol	-1,92	0,05	6,27	2,34E+00	0,042	-
1-butanol	-0,29	0,88	7,62	2,33E+00	0,052	-0,78
decanol	2,06	4,57	15,73	2,01E+00	0,114	-
octadecanol	3,99	-	26,53	1,82E+00	0,196	-
MEA	-1,59	-1,31	5,9	3,12E+00	0,039	-
BEA	-1,31	-	11,32	2,28E-03	0,081	-
MDEA	-1,51	-1,21	10,67	2,89E+00	0,075	-
MEG	-2,82	-1,36	5,62	3,45E+00	0,037	-
butylglycol ether-C4E1	0,02	0,83	10,93	2,25E-03	0,077	-
TEG	-1,51	-2,08	12,2	2,50E+00	0,085	-
butyl diglycol-C4E2	-0,19	0,56	14,2	2,10E+00	0,101	-
surfactant F103	1,78	-	36,28	2,06E-03	0,265	-

Παράρτημα Γ

Αιολούθως παρουσιάζονται οι βάσεις δεδομένων που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη και εύρεση κατάλληλης μεθόδου πρόβλεψης των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού και υδρογονανθράκων-νερού.

Ο πίνακας 15 παρουσιάζει τις χημικές ενώσεις που επιλέχθηκαν για τη μελέτη των μεθόδων πρόρρησης του συντελεστού $\log K_{ow}^x$. Οι ενώσεις επιλέχθηκαν ώστε να επικεντρώνονται σε συγκεκριμένες ομόλογες σειρές σημαντικές για την βιομηχανία και για τις οποίες υπάρχουν διαθέσιμες αντίστοιχες πειραματικές τιμές, συμπεριλαμβάνοντας ταυτοχρόνως τον μέγιστο δυνατό αριθμό από αυτές που είναι στο ενδιαφέρον της Statoil. Συμπεριλαμβάνονται πληροφορίες για ορισμένες ιδιότητες και για την ταυτοποίηση των ενώσεων. Οι πειραματικές τιμές του συντελεστού οκτανόλης-νερού προέρχονται από τη βάση δεδομένων του Hansch et al [7].

Ο πίνακας 16 παρουσιάζει τη βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη των μεθόδων πρόρρησης των διαφόρων συντελεστών υδρογονανθράκων-νερού. Οι ενώσεις αυτές επιλέχθηκαν με βάση τη διαθεσιμότητα των πειραματικών μετρήσεων προσπαθώντας ξανά να καλύπτονται στο μεγαλύτερο δυνατό βαθμό τα ενδιαφέροντα της εταιρίας. Εδώ εισάγουμε και την παράμετρο της θερμοκρασίας καθώς αποτελεί σημαντικό στοιχείο στη μοντελοποίηση και πρόβλεψη, δίνοντας τιμές συντελεστών σε περισσότερες από μία θερμοκρασίες, όπου είναι δυνατό. Στον πίνακα αναφέρεται το σύστημα στο οποίο κατανέμεται η ένωση και η θερμοκρασία, ενδεικτικά για την πρώτη ένωση: μεθανόλη στο σύστημα βενζολίου-νερού στους 30°C. Η βιβλιογραφία αναγράφεται απευθείας στον πίνακα δίπλα στην κάθε πειραματική τιμή. Επίσης αναφέρονται για λόγους σύγκρισης οι τιμές των $\log K_{oil-w}^c$ και $\log K_{ow}^x$. Τέλος, δίνονται πληροφορίες για ιδιότητες και την ταυτοποίηση των ενώσεων.

Πίνακας 15. Βάση δεδομένων για την μελέτη μοντέλων πρόβλεψης του $\log K_{ow}^x$

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	CAS No	Mw g/mol	K_{ow}^x	$\log K_{ow}^x$
Αλκοόλες	Methanol	67-56-1	32.04	0.17	-0.77
	Ethanol	64-17-5	46.07	0.49	-0.31
	Isopropanol	67-63-0	60.1	1.12	0.05
	Propan-1-ol	71-23-8	60.1	1.78	0.25
	1-butanol	71-36-3	74.12	7.59	0.88
	2-butanol	78-92-2	74.12	4.07	0.61
	tert-butanol	75-65-0	74.12	2.24	0.35
	2-Ethyl hexanol	104-76-7	130.2	-	-
	n-decanol	112-30-1	158.3	37153.5	4.57
	1-octadecanol	112-92-5	270	-	-
Γλυκόλες/ Γλυκολαιθέρες	MEG	107-21-1	62.07	0.044	-1.36
	butylglycol ether-C4E1	111-76-2	118.2	6.76	0.83
	TEG	112-27-6	150.2	0.0083	-2.08
	butyl diglycol-C4E2	112-34-5	162.2	3.63	0.56
	Dipropylene Glycol n-butyl ether	29911-28-2	190.3	-	-
Οξέα	Surfactant F103		420.6	-	-
	formic acid	64-18-6	46.03	0.29	-0.54
	acetic acid	64-19-7	60.05	0.68	-0.17
	propanoic acid	79-09-4	74.08	2.14	0.33
	sulfonic acid	15181-46-1	81.07	-	-
	methacrylic acid	79-41-4	86.09	8.51	0.93
	butanoic acid	107-92-6	88.11	6.17	0.79
	dodecyl benzene sulphonic acid	27176-87-0	327	-	-
Αμίνες/ Αλκανολαμίνες	MEA	141-43-5	61.08	0.049	-1.31
	BEA	111-75-1	117.2	-	-
	MDEA	105-59-9	119.2	0.062	-1.21
	Amine ethoxilate	26635-93-8	443.7	-	-
Αρωματικοί Υ/Α	o-xylene	95-47-6	106.2	1318.26	3.12
	m-xylene	108-38-3	106.2	1584.89	3.2
	p-xylene	106-42-3	106.2	1412.54	3.15
	n-propylbenzene	103-65-1	120.19	4897.8	3.69
	1,2,4-trimethylbenzene	95-63-6	120.19	4265.8	3.63
	2-ethyltoluene	611-14-3	120.19	3388.4	3.53
	naphthalene	91-20-3	128.18	1995.3	3.3
	n-butylbenzene	104-51-8	134.22	23988.3	4.38
	1-methyl-4-isopropylbenzene	25155-15-1	134.22	12589.3	4.1
	1,2,3,4-tetramethylbenzene	488-23-3	134.22	10000	4

Πίνακας 16. Βάση δεδομένων για την μελέτη μοντέλων πρόβλεψης των συντελεστών $\log K_{HCw}^x$

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	CAS No	Mw g/mol	$\log K_{oil-w}^c$	$\log K_{ow}^x$	Σύστημα	Βιβλιογραφία	T °C	Πειραματικές Τιμές								
									K^x	$\log K^x$							
Αλκοόλες	Methanol	67-56-1	32.04	-0.96	-0.77	benzene	J.Chem.Thermodynamics 2001, 33, 1663-1677	30	0.05	-1.29							
							toluene	J.Chem.Eng.Data2001, 46,1381-1386	25	0.09	-1.05						
								FPE205, 2003,53-67	30	0.10	-1.01						
								2,2,4-trimethylpentane	J.Chem.Thermodynamics 2001,33,1663-1677	30	0.03	-1.54					
									hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	0.00	-2.80				
										Ethanol	64-17-5	46.07	-1.01	-0.31	benzene	dechema V2, p. 355	35
	dechema V2, p. 357	55	0.45	-0.35													
	cyclohexane	J.Chem.Thermodynamics 35, 2003,2055-2065	30	0.07	-1.15												
		hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	0.01	-2.26											
			toluene	J.Chem.Eng.Data1995, 40,1119-1123	5	0.26	-0.59										
				J.Chem.Eng.Data1995, 40,315-320	25	0.23	-0.64										
				FPE205,2003,53-67	30	0.36	-0.44										
				J.Chem.Eng.Data1995, 40,1119-1123	40	0.50	-0.30										
	2,2,4trimethylpentane			dechema V2, p. 386	0	0.03	-1.60										
		J.Chem.Eng.Data1995,40,1119-1123		5	0.09	-1.05											
		J.Chem.Eng.Data1995, 40,315-320	25	0.04	-1.40												
		J.Chem.Eng.Data1995,40,1119-1123	40	0.18	-0.74												
		Isopropanol	67-63-0	60.1	-1.92	0.05	benzene	dechema V2, p. 596, 602	30	1.00	0.00						
dechema V2, p. 598, 604								60	2.17	0.34							
cyclohexane	dechema V2, p. 613-615							25	0.17	-0.77							
	toluene							dechema V2, p. 619	25	1.00	0.00						
								Propan-1-ol	71-23-8	60.1	-0.89	0.25	benzene	dechema V2, p. 569	30	1.56	0.19
														dechema V2, p. 571	60	2.75	0.44
		cyclohexane	dechema V2, p. 572	25	0.69	-0.16											
			dechema V2, p. 573	35	0.79	-0.10											
toluene			dechema V2, p. 581	25	0.96	-0.02											

Γλυκόλες	1-butanol	71-36-3	74.12	-0.29	0.88	hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	0.03	-1.48		
						benzene	dechema V3 119	35	10.00	1.00		
	2-butanol	78-92-2	74.12				hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	0.17	-0.78	
							benzene	dechema V3 129	30	4.00	0.60	
	MEG	107-21-1	62.07				benzene	J.Chem.Eng.Data 2006, 51,977-983	25	0.00	-2.70	
									50	0.00	-2.40	
	Οξέα	TEG	112-27-6	150.2	-1.51	-2.08	toluene	J.Chem.Eng.Data 2006, 51,977-983	25	0.00	-3.00	
									50	0.00	-2.40	
		formic acid	64-18-6	46.03				2,2,4trimethylpentane	J.Chem.Eng.Data 2004, 49,1577-1580	30	0.00	-3.70
								hexane	J.Chem.Eng.Data 2004, 49,1577-1580	60	0.00	-3.52
acetic acid		64-19-7	60.05				toluene	J.Chem.Eng.Data 2006, 51,977-983	30	0.00	-4.05	
							benzene	dechema V2 54-56	60	0.00	-3.52	
propanoic acid		79-09-4	74.08				benzene	J.Chem.Eng.Data 2006, 51,977-983	25	0.00	-2.52	
									50	0.01	-2.15	
Αρωματικοί Υ/Α		butanoic acid	107-92-6	88.11		0.33	benzene	dechema V2 54-56	30	0.02	-1.74	
							benzene	dechema V2, p. 244	60	0.02	-1.62	
	benzene	71-43-2	78.11				benzene	dechema V2, p. 249	30	0.21	-0.68	
							toluene	dechema V2, p. 259	60	0.43	-0.37	
	toluene	108-88-3	92.14				cyclohexane	dechema V2, p. 259	25	0.07	-1.17	
							hexane	dechema V2, p. 282	25	0.09	-1.04	
	o-xylene	95-47-6	106.2				toluene	dechema V4, p. 190	30	0.31	-0.51	
							benzene	dechema V4, p. 194	60	0.22	-0.66	
	m-xylene	108-38-3	106.2				benzene	dechema V2, p. 518	25	0.01	-2.00	
							toluene	dechema V2, p. 517	60	5.50	0.74	
Αρωματικοί Υ/Α	benzene	71-43-2	78.11		2.13	toluene	dechema V2, p. 526	31	2.25	0.35		
						toluene	dechema V4, p. 218	60	5.50	0.74		
	toluene	108-88-3	92.14				toluene	dechema V4, p. 243	60	12.00	1.08	
							hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	114.82	2.06	
o-xylene	95-47-6	106.2			3.12	hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	562.34	2.75		
						hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	1318.26	3.12		
m-xylene	108-38-3	106.2			3.2	hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	1096.48	3.04		
						hexane	Ruelle, Chemosphere 40,2000,457-512	25	1096.48	3.04		

Παράρτημα Δ

Στους ακόλουθους πίνακες 17, 18, 19 και 20 παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των υπολογισμών για την μελέτη των συντελεστών οκτανόλης-νερού και υδρογονανθράκων-νερού.

Πίνακας 17. Υπολογισμοί συντελεστή οκτανόλης-νερού με την LLE UNIFAC και την AFC

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	Πειραματική τιμή $\log K_{ow}^x$	UNIFAC LLE					AFC		
			γ_{inf} water	γ_{inf} octanol	$\log K_{ow}^x$	D	AD	$\log K_{ow}^x$	D	AD
Αλκοόλες	Methanol	-0.77	2.242	1.064	-0.50	-0.27	0.27	-0.63	-0.14	0.14
	Ethanol	-0.31	6.12	0.9758	-0.02	-0.29	0.29	-0.14	-0.17	0.17
	Isopropanol	0.05	6.174	0.09572	0.99	-0.94	0.94	0.28	-0.23	0.23
	Propan-1-ol	0.25	12.55	0.08722	1.34	-1.09	1.09	0.35	-0.10	0.10
	1-butanol	0.88	52.43	0.9436	0.92	-0.04	0.04	0.84	0.04	0.04
	2-butanol	0.61	52.47	0.9433	0.92	-0.31	0.31	0.77	-0.16	0.16
	tert-butanol	0.35	50.18	0.9537	0.90	-0.55	0.55	0.73	-0.38	0.38
	2-Ethyl hexanol	-	4568	1.046	2.82	-	-	2.73	-	-
	n-decanol	4.57	43720	1.131	3.77	0.80	0.80	3.79	0.78	0.78
	1-octadecanol	-	3.84E+08	1.613	7.56	-	-	7.72	-	-
AAD							0.54			0.25
Γλυκόλες	MEG	-1.36	2.82E-04	1.181	-4.44	3.08	3.08	-1.20	-0.16	0.16
	Butyl glycol-C4E1	0.83	77.71	1.322	0.95	-0.12	0.12	0.57	0.26	0.26
	TEG	-2.08	2.895	5.62	-1.11	-0.97	0.97	-1.75	-0.33	0.33
	butyl diglycol-C4E2	0.56	145.7	2.344	0.97	-0.41	0.41	0.29	0.27	0.27
	Dipropylene Glycol n-butyl ether	-	1038	1.881	1.92	-	-	1.13	-	-
	Surfactant F103	-	5621000	4.167	5.31	-	-	3.89	-	-
AAD							1.15			0.26
Οξέα	formic acid	-0.54	0.6595	1.411	-1.15	0.61	0.61	-0.46	-0.08	0.08
	acetic acid	-0.17	2.517	0.6997	-0.27	0.10	0.10	0.09	-0.26	0.26
	propanoic acid	0.33	8.099	0.7563	0.21	0.12	0.12	0.58	-0.25	0.25
	sulfonic acid	-			n.a.	-	-	-2.32	-	-
	methacrylic acid	0.93	8.783	1.451	-0.04	0.97	0.97	0.99	-0.06	0.06
	butanoic acid	0.79	26.71	0.838	0.68	0.11	0.11	1.07	-0.28	0.28
	dodecyl benzene sulphonic acid	-			n.a.	-	-	4.78	-	-
AAD							0.38			0.18

Αμίνες	MEA	-1.31			n.a.	-	-	-1.61	0.30	0.30
	BEA	-			n.a.	-	-	0.33	-	-
	MDEA	-1.21			n.a.	-	-	-1.50	0.29	0.29
	Amine ethoxilate	-			n.a.	-	-	6.08	-	-
AAD							-			0.30
Αρωματικού Υ/Α	o-xylene	3.12	19040	2.305	3.10	0.02	0.02	3.09	0.03	0.03
	m-xylene	3.2	19040	2.305	3.10	0.10	0.10	3.09	0.11	0.11
	p-xylene	3.15	19040	2.305	3.10	0.05	0.05	3.09	0.06	0.06
	n-propylbenzene	3.69	103100	2.978	3.72	-0.03	0.03	3.52	0.17	0.17
	1,2,4-trimethylbenzene	3.63	47930	2.497	3.46	0.17	0.17	3.63	0.00	0.00
	2-ethyltoluene	3.53	78510	2.905	3.61	-0.08	0.08	3.58	-0.05	0.05
	naphthalene	3.3	152300	3.574	3.81	-0.51	0.51	3.17	0.13	0.13
	n-butylbenzene	4.38	354200	3.438	4.19	0.19	0.19	4.01	0.37	0.37
	1-methyl-4-isopropylbenzene	4.1	310300	3.501	4.13	-0.03	0.03	4.00	0.10	0.10
	1,2,3,4-tetramethylbenzene	4	117300	2.628	3.83	0.17	0.17	4.18	-0.18	0.18
AAD							0.19			0.13
OVERALL AAD							0.56			0.22

Πίνακας 18. Υπολογισμοί του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού με την original UNIFAC και την KOW UNIFAC

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	Πειραματική Τιμή	original UNIFAC(Hansen et al.,1991)					UNIFAC KOW				
		logK ^x _{ow}	γ _{inf} -water	γ _{inf} -octanol	logK ^x _{ow}	D	AD	γ _{inf} water	γ _{inf} octanol	logK ^x _{ow}	D	AD
Αλκοόλες	Methanol	-0.77	2.245	0.5132	-0.18	-0.59	0.59	1.022	1.167	-0.88	0.11	0.11
	Ethanol	-0.31	7.624	1.041	0.04	-0.35	0.35	3.521	1.029	-0.29	-0.02	0.02
	Isopropanol	0.05	20.09	1.007	0.48	-0.43	0.43	5.223	0.92	-0.07	0.12	0.12
	Propan-1-ol	0.25	20.07	1.008	0.48	-0.23	0.23	13.01	0.97	0.31	-0.06	0.06
	1-butanol	0.88	54.07	0.9983	0.91	-0.03	0.03	49.74	0.95	0.90	-0.02	0.02
	2-butanol	0.61	54.15	0.9981	0.91	-0.30	0.30	19.59	0.88	0.53	0.08	0.08
	tert-butanol	0.35	51.04	1.008	0.88	-0.53	0.53	0.004354	0.20	-2.48	2.83	2.83
	2-Ethyl hexanol	-	3171	1.069	2.65	-	-	12270	1.01	3.26	-	-
	n-decanol	4.57	24930	1.138	3.52	1.05	1.05	200300	1.08	4.45	0.12	0.12
	1-octadecanol	-	1.03E+08	1.567	7.00	-	-	1.53E+10	1.52	9.18	-	-
AAD						0.44					0.42	
Γλυκόλες	MEG	-1.36	0.753	0.5905	-0.72	-0.64	0.64	0.2004	3.44	-2.06	0.70	0.70
	Butyl glycol-C4E1	0.83	98.92	0.3971	1.58	-0.75	0.75			n.a.	-	-
	TEG	-2.08	5.08	0.2879	0.43	-2.51	2.51			n.a.	-	-
	butyl diglycol-C4E2	0.56	185	0.1615	2.24	-1.68	1.68			n.a.	-	-
	Dipropylene Glycol n-butyl ether	-	1280	0.1506	3.11	-	-			n.a.	-	-
	Surfactant F103	-	6.41E+06	7.06E-03	8.14	-	-			n.a.	-	-
AAD						1.39					-	
Οξέα	formic acid	-0.54	1.178	1.476	-0.92	0.38	0.38			n.a.	-	-
	acetic acid	-0.17	3.506	0.7323	-0.14	-0.03	0.03	4.847	1.47	-0.30	0.13	0.13
	propanoic acid	0.33	9.118	0.7003	0.29	0.04	0.04	18.03	1.40	0.29	0.04	0.04
	sulfonic acid	-			n.a.	-	-			n.a.	-	-
	methacrylic acid	0.93	19.04	0.6181	0.67	0.26	0.26	17.09	1.96	0.12	0.81	0.81
	butanoic acid	0.79	24.73	0.6985	0.73	0.06	0.06	70.6	1.40	0.88	-0.09	0.09
	dodecyl benzene sulphonic acid	-			n.a.	-	-			n.a.	-	-
AAD						0.15					0.27	
Αμίνες	MEA	-1.31	0.5295	0.294	-0.57	-0.74	0.74	0.06834	1.17	-2.05	0.74	0.74
	BEA	-	14.61	0.1438	1.19	-	-	92.82	0.74	1.28	-	-

	MDEA	-1.21	0.1905	0.05546	-0.29	-0.92	0.92	6.376	1.27	-0.12	-1.09	1.09
	Amine ethoxilate	-	1.67E+07	0.004688	8.73	-	-			n.a.	-	-
AAD							0.83					0.92
Αρωματικοί Υ/Α	o-xylene	3.12	56360	3.512	3.38	-0.26	0.26	31710	4.27	3.05	0.07	0.07
	m-xylene	3.2	56360	3.512	3.38	-0.18	0.18	31710	4.27	3.05	0.15	0.15
	p-xylene	3.15	56360	3.512	3.38	-0.23	0.23	31710	4.27	3.05	0.10	0.10
	n-propylbenzene	3.69	106500	4.118	3.59	0.10	0.10	124500	3.08	3.79	-0.10	0.10
	1,2,4- trimethylbenzene	3.63	252300	3.834	4.00	-0.37	0.37	113100	4.55	3.57	0.06	0.06
	2-ethyltoluene	3.53	159900	4.099	3.77	-0.24	0.24	98490	2.84	3.72	-0.19	0.19
	naphthalene	3.3	331100	4.706	3.52	-0.22	0.22	128400	9.97	3.29	0.01	0.01
	n-butylbenzene	4.38	448200	4.728	4.03	0.35	0.35	489900	3.10	4.38	0.00	0.00
	1-methyl-4- isopropylbenzene	4.1	1098000	4.068	4.16	-0.06	0.06	402300	2.48	4.39	-0.29	0.29
	1,2,3,4- tetramethylbenzene	4	138600	6.386	4.61	-0.61	0.61	395900	4.75	4.10	-0.10	0.10
AAD							0.28					0.11
OVERALL AAD							0.62					0.43

Πίνακας 19. Υπολογισμοί των συντελεστών υδρογονανθράκων-νερού με την original UNIFAC

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	Σύστημα	T (C)	Πειραματικές Τιμές logK ^x	original UNIFAC				
					γ _{inf-water}	γ _{inf-HC}	logK ^x	AD%	AD
Αλκοόλες	Methanol	benzene	30	-1.29	2.25	15.93	-0.85	34.26	0.44
		toluene	25	-1.05	2.25	13.63	-0.78	25.10	0.26
			30	-1.01	2.25	13.04	-0.76	24.72	0.25
		2,2,4-trimethylpentane	30	-1.54	2.25	16.43	-0.86	43.87	0.67
		hexane	25	-2.80	2.25	20.99	-1.83	34.61	0.97
	Ethanol	benzene	35	-0.60	7.48	9.96	-0.12	79.33	0.48
				55	-0.35	7.23	8.56	-0.07	78.71
		cyclohexane	30	-1.15	7.55	31.60	-0.62	46.17	0.53
		hexane	25	-2.26	7.62	27.71	-1.42	37.14	0.84
		toluene	5	-0.59	7.94	11.89	-0.18	70.03	0.41
			40	-0.30	7.41	8.77	-0.07	75.82	0.23
			25	-0.64	7.62	9.90	-0.11	82.26	0.53
			30	-0.44	7.55	9.49	-0.10	77.63	0.34
		2,2,4 trimethylpentane	0	-1.60	8.03	34.96	-0.64	60.12	0.96
			25	-1.40	7.62	24.35	-0.50	63.92	0.89
			5	-1.05	7.94	32.35	-0.61	41.67	0.44
			40	-0.74	7.41	20.18	-0.43	41.61	0.31
	Isopropanol	benzene	30	0.00	19.74	8.48	0.37	3.67E+05	0.37
				60	0.34	17.96	6.77	0.42	25.97
		cyclohexane	25	-0.77	20.09	26.48	-0.12	84.41	0.65
		toluene	25	0.00	20.09	8.12	0.39	3.94E+05	0.39
	Propan-1-ol	benzene	30	0.19	19.72	8.50	0.37	89.59	0.17
				60	0.44	17.93	6.79	0.42	3.91
		cyclohexane	25	-0.16	20.07	26.51	-0.12	24.18	0.04
			35	-0.10	19.38	23.41	-0.08	20.46	0.02
		toluene	25	-0.02	20.07	8.14	0.39	2.08E+03	0.41
		hexane	25	-1.48	20.07	22.30	-0.91	38.79	0.57
	1-butanol	benzene	35	1.00	51.40	6.84	0.88	12.42	0.12
			hexane	25	-0.78	54.07	18.38	-0.39	49.81
	2-butanol	benzene	30	0.60	52.78	7.11	0.87	44.64	0.27

Πίνακας 20. Υπολογισμοί των συντελεστών υδρογονανθράκων-νερού με την LLE UNIFAC

Ομόλογη Σειρά	Χημική Ένωση	Σύστημα	T(C)	Πειραματικές Τιμές	LLE UNIFAC				
				logK ^x	γ _{inf-water}	γ _{inf-HC}	logK ^x	AD%	AD
Αλκοόλες	Methanol	benzene	30	-1.29	2.24	10.06	-0.65	49.48	0.64
		toluene	25	-1.05	2.24	13.93	-0.79	24.14	0.25
			30	-1.01	2.24	13.44	-0.78	23.14	0.23
		2,2,4-trimethylpentane	30	-1.54	2.24	8.90	-0.60	60.99	0.94
		hexane	25	-2.80	2.24	35.96	-2.07	26.24	0.73
	Ethanol	benzene	35	-0.60	6.00	7.30	-0.09	85.80	0.52
			55	-0.35	5.79	6.47	-0.05	86.05	0.30
		cyclohexane	30	-1.15	6.06	9.89	-0.21	81.57	0.94
		hexane	25	-2.26	6.12	8.45	-1.00	55.74	1.26
		toluene	5	-0.59	6.42	11.90	-0.27	54.14	0.32
			40	-0.30	6.12	10.33	-0.23	24.48	0.07
			25	-0.64	6.06	10.00	-0.22	65.87	0.42
			30	-0.44	5.94	9.42	-0.20	54.90	0.24
		2,2,4 trimethylpentane	0	-1.60	6.50	9.26	-0.15	90.43	1.45
			25	-1.40	6.42	8.83	-0.14	90.09	1.26
	5	-1.05	6.12	7.43	-0.08	91.96	0.96		
	40	-0.74	5.94	6.63	-0.05	93.61	0.70		
Isopropanol	benzene	30	0.00	6.06	10.29	-0.23	2.30E+05	0.23	
		60	0.34	5.47	10.10	-0.27	179.25	0.60	
	cyclohexane	25	-0.77	6.17	5.70	0.03	104.48	0.80	
	toluene	25	0.00	6.17	14.77	-0.38	3.79E+05	0.38	
	Propan-1-ol	benzene	30	0.19	12.19	10.11	0.08	57.84	0.11
		60	0.44	10.38	9.55	0.04	91.79	0.40	
cyclohexane		25	-0.16	12.55	6.46	0.29	281.01	0.45	
		35	-0.10	11.84	6.21	0.28	371.69	0.38	
toluene		25	-0.02	12.55	2.36	0.73	3760.70	0.75	
1-butanol	hexane	25	-1.48	12.55	5.43	-0.50	66.46	0.98	
	benzene	35	1.00	49.62	4.74	1.02	2.00	0.02	
	hexane	25	-0.78	52.43	5.81	0.10	112.21	0.88	

Παράρτημα Ε

Στον ακόλουθο πίνακα 21 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμών για τους συντελεστές κατανομής εξανίου-νερού (K_{hx}^x), βενζολίου-νερού (K_{bnw}^x), και κυκλοεξανίου-νερού (K_{chexw}^x). Τα μοντέλα υπολογισμού αναγράφονται στον πίνακα.

Πίνακας 21. Υπολογισμοί των συντελεστών εξανίου-νερού, βενζολίου-νερού και κυκλοεξανίου-νερού με μοντέλα UNIFAC

Χημική Ένωση	logKhexane-water LLE UNIFAC				logKbenzene-water original UNIFAC				logKcyclohexane-water original UNIFAC			
	γ_{water}	γ_{hexane}	K_{hw}	$\log K_{hw}$	γ_{water}	$\gamma_{benzene}$	K_{bnzw}	$\log K_{bnzw}$	γ_{water}	γ_{chex}	K_{chexw}	$\log K_{chexw}$
MEG	2.8E-04	93.93	3.0E-06	-5.52	0.753	19.5	3.9E-02	-1.41	0.753	1745000000	4.3E-11	-10.37
isopropanol	6.174	4.803	1.3E+00	0.11	20.09	8.845	2.3E+00	0.36	20.09	26.48	7.6E-01	-0.12
MEA	0.5295	447.4	1.2E-03	-2.93	0.5295	53.71	9.9E-03	-2.01	0.5295	538	9.8E-04	-3.01
TEG	2.895	2450	1.2E-03	-2.93	5.08	73.37	6.9E-02	-1.16	5.08	4044	1.3E-03	-2.90
MDEA	0.1905	4095	4.7E-05	-4.33	0.1905	104.9	1.8E-03	-2.74	0.1905	4862	3.9E-05	-4.41
BEA	14.61	47.89	3.1E-01	-0.52	14.61	8.797	1.7E+00	0.22	14.61	51.62	2.8E-01	-0.55
ethanol	6.12	8.452	7.2E-01	-0.14	7.624	10.84	7.0E-01	-0.15	7.624	33.72	2.3E-01	-0.65
methanol	2.242	10.93	2.1E-01	-0.69	2.245	16.68	1.3E-01	-0.87	2.245	24.48	9.2E-02	-1.04
propanol	12.55	5.432	2.3E+00	0.36	20.07	8.872	2.3E+00	0.35	20.07	26.51	7.6E-01	-0.12
butanol	52.43	5.811	9.0E+00	0.96	54.07	7.435	7.3E+00	0.86	54.07	21.35	2.5E+00	0.40
butyldiglycol	145.7	60.63	2.4E+00	0.38	185	3.532	5.2E+01	1.72	185	36.43	5.1E+00	0.71
butyl glycoether	77.71	16.69	4.7E+00	0.67	98.92	5.068	2.0E+01	1.29	98.92	27.58	3.6E+00	0.55
glycoether F103	1.5E+07	152.7	9.9E+04	5.00	1.7E+07	0.1433	1.2E+08	8.08	1.7E+07	6.737	2.5E+06	6.41
decanol	43720	2.504	1.7E+04	4.24	24930	3.101	8.0E+03	3.91	24930	7.001	3.6E+03	3.55
octadecanol	3.8E+08	0.9122	4.2E+08	8.62	1.0E+08	1.118	9.2E+07	7.96	1.0E+08	1.831	5.6E+07	7.75

Παράρτημα Ζ

Παρουσιάζονται στους πίνακες 22, 23 και 24 τα αναλυτικά αποτελέσματα όλων των διαφορετικών συσχετίσεων που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της εργασίας. Στον πίνακα 25, δίνεται η επεξήγηση των συσχετίσεων ως προς τις παραμέτρους που χρησιμοποιήθηκαν στην κάθε μία, και ακόμα όλα τα αποτελέσματα των στατιστικών tests για την κάθε συσχέτιση. Τέλος, στον πίνακα 26 παρουσιάζονται οι εξισώσεις πρόβλεψης που παράχθηκαν από τις συσχετίσεις.

Πίνακας 22. Συσχετίσεις του συντελεστή πετρελαίου-νερού (α)

Χημική ένωση	Πειραματικά $\log K_{oil-w}^x$	Πρόβλεψη											
		Case 1	AD	Case 2	AD	Case 3	AD	Case 4	AD	Case 5	AD	Case 6	
MEG	-2,61	-1,47	1,14	-0,56	2,05	-1,49	1,13	-1,51	1,11	-1,89	0,72	-1,11	
isopropanol	-1,71	-0,51	1,20	0,44	2,15	-0,63	1,08	-0,63	1,08	-1,97	0,25	-1,07	
MEA	-1,38	-1,74	0,37	-0,75	0,63	-1,73	0,35	-1,74	0,36	-1,92	0,54	-1,08	
TEG	-1,30	-1,83	0,53	0,51	1,81	-1,63	0,33	-1,64	0,34	-1,94	0,64	-0,12	
MDEA	-1,30	-1,67	0,37	0,34	1,64	-1,53	0,23	-1,54	0,24	-1,92	0,62	-0,34	
BEA	-1,10	-0,47	0,63	1,52	2,62	-0,50	0,60	-0,46	0,64	-2,11	1,01	-0,40	
ethanol	-0,80	-0,78	0,02	-0,09	0,71	-0,91	0,11	-0,91	0,11	-1,95	1,15	-1,26	
methanol	-0,75	-1,10	0,35	-0,67	0,08	-1,23	0,48	-1,23	0,48	-1,93	1,18	-1,46	
propanol	-0,68	-0,46	0,22	0,49	1,16	-0,59	0,09	-0,59	0,09	-1,96	1,28	-1,06	
butanol	-0,08	-0,14	0,06	1,07	1,15	-0,26	0,18	-0,26	0,18	-1,96	1,88	-0,86	
butyldiglycol	0,02	-0,50	0,52	2,15	2,13	-0,40	0,42	-0,40	0,42	-1,96	1,99	0,17	
butyl glycoether	0,23	-0,32	0,55	1,58	1,35	-0,37	0,60	-0,33	0,56	-2,11	2,34	-0,46	
glycoether F103	1,99	1,86	0,13	9,00	7,01	2,30	0,31	2,30	0,32	-2,05	4,04	3,55	
decanol	2,27	1,79	0,48	4,55	2,29	1,68	0,59	1,68	0,59	-1,96	4,23	0,41	
octadecanol	4,20	4,36	0,17	9,21	5,01	4,28	0,08	4,26	0,07	-1,95	6,15	2,11	
AAD		0,45		2,12		0,44		0,44		1,87		0,93	
MaxAD		1,20		7,01		1,13		1,11		6,15		2,09	
r^2		0,89		0,90		0,90		0,90		0,61		0,60	

Πίνακας 23. Συσχετίσεις του συντελεστή πετρελαίου-νερού (β)

Χημική ένωση	Πειραματικά $\log K_{oil-w}^x$	Πρόβλεψη											
		Case 7	AD	Case 8	AD	Case 9	AD	Case 10	AD	Case 11	AD	Case 12	AD
MEG	-2,61	-1,53	1,08	2225,66	2228,28	-1,02	1,59	-104,16	101,54	-1,65	0,96	-1,60	1,02
isopropanol	-1,71	-0,52	1,19	1960,75	1962,46	-1,35	0,37	-90,75	89,04	-0,50	1,21	-0,58	1,13
MEA	-1,38	-1,78	0,40	2111,75	2113,13	-0,90	0,47	-98,48	97,10	-1,83	0,46	-1,80	0,43
TEG	-1,30	-1,83	0,53	970,12	971,42	0,66	1,96	-44,53	43,24	-1,80	0,50	-1,63	0,33
MDEA	-1,30	-1,70	0,40	1098,58	1099,88	0,46	1,76	-50,91	49,61	-1,72	0,42	-1,53	0,23
BEA	-1,10	-0,36	0,74	1017,69	1018,79	0,01	1,11	-45,77	44,67	-0,27	0,83	-0,31	0,79
ethanol	-0,80	-0,81	0,01	2574,77	2575,57	-0,55	0,25	-119,62	118,82	-0,81	0,01	-0,96	0,16
methanol	-0,75	-1,14	0,39	3745,96	3746,71	-2,73	1,98	-174,54	173,79	-1,18	0,43	-1,47	0,72
propanol	-0,68	-0,48	0,20	1960,81	1961,49	-1,23	0,55	-90,84	90,17	-0,47	0,20	-0,54	0,14
butanol	-0,08	-0,16	0,07	1584,02	1584,10	-0,48	0,40	-73,13	73,05	-0,14	0,06	-0,17	0,08
butyldiglycol	0,02	-0,50	0,52	816,51	816,49	0,28	0,26	-37,07	37,09	-0,45	0,47	-0,34	0,36
butyl glycoether	0,23	-0,20	0,43	1070,80	1070,57	0,14	0,09	-48,24	48,47	-0,12	0,35	-0,17	0,40
glycoether F103	1,99	1,94	0,05	313,97	311,98	1,51	0,48	-12,79	14,78	1,96	0,02	2,01	0,02
decanol	2,27	1,76	0,51	723,88	721,61	0,86	1,40	-32,67	34,93	1,76	0,51	1,81	0,46
octadecanol	4,20	4,30	0,10	422,55	418,35	1,35	2,85	-18,43	22,63	4,25	0,05	4,27	0,08
AAD		0,44		1506,72		1,03		69,26		0,43		0,42	
MaxAD		1,19		3746,71		2,85		173,79		1,21		1,13	
r ²		0,89		0,65		0,41		0,40		0,90		0,90	

Πίνακας 24. Συσχετίσεις του συντελεστή πετρελαίου-νερού (γ)

Χημική ένωση	Πειραματικά $\log K_{oil-w}^x$	Πρόβλεψη													
		Case 13	AD	Case 14	AD	Case 15	AD	Case 16	AD	Case 17	AD	Case 18	AD	Case 19	AD
MEG	-2,61	-23,73	21,12	-1,48	1,14	-1,59	1,02	-1,64	0,97	-2,84	0,22	-1,44	1,17	-3,92	1,30
isopropanol	-1,71	-20,06	18,34	-0,52	1,20	-0,61	1,10	-0,78	0,93	-0,25	1,46	-0,57	1,15	-0,15	1,56
MEA	-1,38	-22,80	21,42	-1,75	0,37	-1,78	0,41	-1,88	0,51	-1,64	0,27	-1,74	0,36	-1,21	0,16
TEG	-1,30	-11,29	9,99	-1,84	0,54	-1,65	0,35	-1,96	0,66	-1,64	0,34	-1,32	0,02	-1,17	0,13
MDEA	-1,30	-12,48	11,18	-1,68	0,38	-1,58	0,28	-1,82	0,52	-2,29	0,99	-2,10	0,80	-1,73	0,43
BEA	-1,10	-10,41	9,31	-0,45	0,66	-0,36	0,74	-0,75	0,35	-0,54	0,56	-0,63	0,47	-0,31	0,79
ethanol	-0,80	-26,52	25,72	-0,79	0,01	-0,91	0,11	-1,03	0,23	-0,36	0,43	-0,82	0,02	-0,34	0,46
methanol	-0,75	-38,66	37,91	-1,11	0,36	-1,26	0,51	-1,31	0,56	-0,62	0,13	-1,17	0,43	-0,49	0,26
propanol	-0,68	-20,02	19,34	-0,47	0,21	-0,58	0,10	-0,74	0,07	-0,13	0,54	-0,57	0,11	-0,15	0,53
butanol	-0,08	-15,90	15,82	-0,15	0,06	-0,25	0,17	-0,46	0,37	0,14	0,22	-0,31	0,23	0,04	0,12
butyldiglycol	0,02	-8,47	8,49	-0,50	0,53	-0,39	0,41	-0,77	0,79	-0,13	0,15	0,11	0,09	0,15	0,13
butyl glycoether	0,23	-10,80	11,03	-0,29	0,52	-0,23	0,46	-0,61	0,84	0,01	0,22	-0,10	0,33	0,10	0,13
glycoether F103	1,99	-1,10	3,09	1,89	0,10	2,30	0,31	1,33	0,66	1,99	0,01	3,27	1,28	2,25	0,26
decanol	2,27	-5,38	7,65	1,78	0,49	1,67	0,59	1,26	1,01	1,65	0,62	1,20	1,07	1,20	1,07
octadecanol	4,20	0,09	4,11	4,34	0,15	4,22	0,02	3,54	0,65	3,66	0,54	3,21	0,99	2,74	1,45
AAD		14,97		0,45		0,44		0,61		0,45		0,57		0,59	
MaxAD		37,91		1,20		1,10		1,01		1,46		1,28		1,56	
r ²		0,90		0,89		0,90		0,90		0,89		0,82		0,80	

Πίνακας 25. Στατιστικά αποτελέσματα συσχετίσεων του συντελεστή κατανομής πετρελαίου-νερού

	Παράμετροι	r^2	AAD	F-test	t-test			
				Σημαντικότητα F	Τιμή P1	Τιμή P2	Τιμή P3	Τιμή P4
Case1	$\log K_{ow}^x$	0.893	0.45	1.1E-07	1.1E-07	-	-	-
Case2	$\log K_{ow}^x, \Sigma Qk, \delta, \Sigma Rk$	0.901	0.44	5.1E-05	9.3E-03	9.3E-01	9.4E-01	9.4E-01
Case3	$\log K_{ow}^x, \Sigma Qk, \delta$	0.901	0.44	8.0E-06	1.1E-04	3.9E-01	9.2E-01	-
Case4	$\log K_{ow}^x, \Sigma Qk$	0.901	0.44	9.3E-07	5.4E-05	3.4E-01	-	-
Case5	$\delta, \Sigma Rk$	0.607	0.92	3.7E-03	8.5E-01	3.7E-03	-	-
Case6	$\Sigma Qk, \delta$	0.597	0.93	4.3E-03	4.4E-03	8.8E-01	-	-
Case7	$\log K_{ow}^x, \delta$	0.894	0.44	1.4E-06	1.2E-06	7.4E-01	-	-
Case8	$1/\log K_{ow}^x, 1/\Sigma Qk, \delta^2, 1/\Sigma Rk$	0.648	0.81	2.3E-02	5.2E-01	4.6E-02	4.1E-01	5.7E-02
Case9	$1/\log K_{ow}^x, 1/\Sigma Qk$	0.413	1.03	4.1E-02	3.8E-01	1.3E-02	-	-
Case10	$\delta^2, 1/\Sigma Rk$	0.397	1.02	4.8E-02	3.0E-01	2.4E-01	-	-
Case11	$\log K_{ow}^x, \delta^2$	0.896	0.43	1.2E-06	3.0E-06	5.3E-01	-	-
Case12	$\log K_{ow}^x, 1/\Sigma Qk, \delta^2$	0.901	0.42	8.0E-06	1.5E-05	4.9E-01	8.7E-01	-
Case13	$\log K_{ow}^x, \delta^2, 1/\Sigma Rk$	0.900	0.43	8.6E-06	1.3E-05	8.2E-01	5.6E-01	-
Case14	$\log K_{ow}^x, 1/\delta^2$	0.893	0.45	1.5E-06	4.5E-07	9.2E-01	-	-
Case15	$\log K_{ow}^x, \Sigma Qk, \delta^2$	0.902	0.44	7.7E-06	1.3E-04	4.5E-01	7.7E-01	-
Case16	$\log K_{ow}^x, \Sigma Rk$	0.901	0.44	9.3E-07	6.3E-05	3.4E-01	-	-
Case17	$\log K_{hw}^x$	0.887	0.45	1.6E-07	1.6E-07	-	-	-
Case18	$\log K_{bzw}^x$	0.823	0.57	3.1E-06	3.1E-06	-	-	-
Case19	$\log K_{chexw}^x$	0.798	0.59	7.4E-06	7.4E-06	-	-	-

Πίνακας 26. Αναλυτικές εκφράσεις πρόβλεψης του συντελεστή κατανομής πετρελαίου-νερού

	Εξισώσεις
Case1	$K_{i,oil-w}^x = 0,655 \cdot \log K_{ow}^x - 0.689$
Case2	$K_{i,oil-w}^x = 0,594 \cdot \log K_{ow}^x + 0.545 \cdot \sum Q_k + 0.015 \cdot \delta - 0.388 \cdot \sum R_k - 1.111$
Case3	$K_{i,oil-w}^x = 0,582 \cdot \log K_{ow}^x + 0.073 \cdot \sum Q_k + 0.018 \cdot \delta - 1.017$
Case4	$K_{i,oil-w}^x = 0,582 \cdot \log K_{ow}^x + 0.069 \cdot \sum Q_k - 0.963$
Case5	$K_{i,oil-w}^x = 0.066 \cdot \delta - 0.325 \cdot \sum R_k - 2.135$
Case6	$K_{i,oil-w}^x = 0.396 \cdot \sum Q_k + 0.056 \cdot \delta - 2.192$
Case7	$K_{i,oil-w}^x = 0,644 \cdot \log K_{ow}^x - 0.056 \cdot \delta - 0.567$
Case8	$K_{i,oil-w}^x = -0.098 \frac{1}{\log K_{ow}^x} - 88.383 \frac{1}{\sum Q_k} - 0.113 \cdot \delta^2 + 83.694 \frac{1}{\sum R_k} + 4.255$
Case9	$K_{i,oil-w}^x = -0.147 \frac{1}{\log K_{ow}^x} - 7.167 \frac{1}{\sum Q_k} + 2.042$
Case10	$K_{i,oil-w}^x = -0.160 \cdot \delta^2 - 3.847 \frac{1}{\sum R_k} + 1.725$
Case11	$K_{i,oil-w}^x = 0,628 \cdot \log K_{ow}^x - 0.035 \cdot \delta^2 - 0.478$
Case12	$K_{i,oil-w}^x = 0,608 \cdot \log K_{ow}^x - 0.996 \frac{1}{\sum Q_k} - 0.011 \cdot \delta^2 - 0.289$
Case13	$K_{i,oil-w}^x = 0,613 \cdot \log K_{ow}^x - 0.015 \cdot \delta^2 - 0.831 \frac{1}{\sum R_k} - 0.346$
Case14	$K_{i,oil-w}^x = 0,653 \cdot \log K_{ow}^x - 0.696$
Case15	$K_{i,oil-w}^x = 0,578 \cdot \log K_{ow}^x + 0.061 \cdot \sum Q_k - 0.018 \cdot \delta^2 - 0.823$
Case16	$K_{i,oil-w}^x = 0,581 \cdot \log K_{ow}^x + 0.057 \cdot \sum R_k - 0.947$
Case17	$K_{i,oil-w}^x = 0,459 \cdot \log K_{hw}^x - 0.300$
Case18	$K_{i,oil-w}^x = 0,496 \cdot \log K_{bzlw}^x - 0.742$
Case19	$K_{i,oil-w}^x = 0,368 \cdot \log K_{chexw}^x - 0.107$

Βιβλιογραφία παραρτημάτων

- 1 <http://www.chemindustry.com/>
- 2 <http://www.lookchem.com/>
- 3 Aas, N., Knudsen, B., Saeten, J.O., Nordstad, E., Mass Balance of Production Chemicals, Society of Petroleum Engineers (SPE) 74083.
- 4 Aas, N., Selection of production chemicals relevant for PhD work at DTU, Internal report-list of chemicals, 2009
- 5 Internal reports of Statoil, 1998-2000
- 6 M. Riaz, Distribution of Complex Chemicals in Oil-Water Systems 2008-2011, Internal report DTU, December 2008
- 7 C. Hansch, A. Leo, (1995) Exploring QSAR: Fundamentals and applications in chemistry and biology, ACS, Washington
- 8 Ruelle, P., The n-octanol and n-hexane/water partition coefficient of environmentally relevant chemicals predicted from the mobile order and disorder (MOD) thermodynamics, 1999.
- 9 Daubert, T.E., Danner, R.P., Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals
- 10 Hansen, H.K., Rasmussen, P., Fredenslund, Aa., Schiller, M., Gmehling, J., Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 5. Revision and Extension, Ind. Eng. Chem. Res., 30(1991)2352
- 11 Van Krevelen, D.W., Properties of Polymers, their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from the additive group contributions, ELSEVIER,1990