

Резюме на основните резултати и научни приноси на трудовете на доц. д-р инж. Георги Ст. Чолаков

Основните научни и научно-приложни приноси на приложените публикации [1 – 27] и отпечатаните в пълен текст материали от международни научни форуми [28 - 42], са в областта на инженерно-технологичните изчисления, свързани със създаването на възможности за изчислително проектиране (*компютърен дизайн*) на състава и свойствата на нефтопродукти. Съвременната рамка на тези изчисления (*изчислителна рамка, ИР*) свързва в едно цяло алгоритми, методи за моделиране, симулиране и оптимизация, за програмиране на прибори за он-лайн контрол и управление, числени процедури и др., вградени в подходяща софтуерна среда и е ориентирана към предлагане и анализ на алтернативни решения за ефективно и екологично-съвместимо преработване на изходните суровини в стокови продукти. В този контекст, изчисленията за проектиране на процесите са неразделна част от изчисленията за проектиране на състава и свойствата на стоките продукти, а елементи от изчислителната рамка намират приложение и извън технологиите – при добива и транспорта на суровините, при оценки на въздействието върху околната среда, при контрол на състоянието на нефтопродуктите по време на експлоатация и др.

Най-пълно състоянието на разглежданата тематика в областта на нефтопреработването към днешна дата и връзката на приложените трудове с нея, са изложени в [27]. Моята работа по елементи на ИР, обаче, започна преди последната ми хабилитация, с извеждането на зависимости между състава и свойствата на естерни и сяросъдържащи естерни присадки, формулирането на необходимостта от три основни типа взаимосвързани зависимости: „химична структура – свойства”, „състав – свойства” и „свойства – свойство”, демонстрирането на възможности те да се използват при т. н. „скрийнинг” и предлагането на зависимости, чрез които ефективността на смазочно-охлаждащи материали при шлифоване може да се предсказва от експериментални данни за вискозитета им и резултати от изпитването им с прости трибометри, и др.

Приносите на работите, обект на настоящия конкурс, са главно в областта на зависимостите между химичната структура и свойствата на въглеродороди и кислородни съединения, използвани в нефтопреработването, и в по-малка степен – в областта на другите основни елементи на изчислителната рамка.

След последната хабилитация е постигнато следното:

1. Синтезирани са варианти на борсъдържащи присадки и са изследвани взаимодействията им с широко използваните в смазочните материали, цинкови дитиофосфати и трикрезилфосфат [1, 21, 40, 41]. Установени са концентрационни граници, в които се проявява синергизъм по отношение на смазочните и антиокислителни свойства в смесите. Предложен е механизъм на действието на борните присадки при разлагането на фосфатите, чрез който може да се образуват смесени смазочни филми и да се инициира антиокислителен ефект при по-ниски температури. С помощта на планирани експерименти са изведени зависимости „състав – свойство” за формулиране на пакети от тези присадки.

Резултатите от тези изследвания позволяват да се намали съдържанието на дитиофосфати в пакетите, например за моторни масла, където са нежелателни, защото тровят катализаторите за доизгаряне. Те са потвърдени от по-късни изследвания на други автори, а установения механизъм на действие може да бъде използван за извеждане на феноменологични модели на връзките „химична структура – свойства” при борните присадки.

2. Предложен е за първи път алгоритъм за извеждане на феноменологични полумпирични зависимости „химична структура – свойство” за трибологични свойства на присадки с близки структури [2]. Той е илюстриран чрез извеждане на зависимост за предсказване на товара на заваряване на органични сулфиди, използвани като EP (*extreme*

pressure) присадки в базови масла. Механизмът на действие на присадките е апроксимиран с модел на адсорбция, хемисорбция и химическа реакция. Структурите на сулфидите са енергийно минимизирани със симулирана молекулна механика. Съществените за ефективността на присадките дескриптори на молекулната структура са определени чрез анализ (*PCA*) и регресия с принципни компоненти (*PCR*), като са използвани тренираща и контролна извадки от наличните експериментални данни за товара на заваряване на четирисачмена машина. Получената зависимост предсказва експерименталните данни за товара на заваряване със средно стандартно отклонение в рамките на точността на използвания стандартен метод за определяне на смазочните свойства и е цитирана като една от първите работи по молекулно моделиране на действието на присадки.

3. Обърнато е внимание на факта, че количествените зависимости „структура – свойство“ (*Quantitative Structure – Property Relationships, QSPRs*) са емпирични и приложимостта им се определя от количеството на използваните експериментални данни и вариацията на целевите химически структури. На тази база са анализирани недостатъците, ограниченията и претенциите за универсална приложимост на методите за предсказване на параметри на свойствата чрез т.н. „групови съставляващи“ на молекулната структура. Демонстрирани са предимствата на по-новите методи (дефинирани като „*significant common features, SCF methods*“), при които, от огромна база данни с молекулни дескриптори, регресионно се определя комбинация от тях, представяща най-значимите за дадено свойство общи особености на структурата на изследваните съединения [3, 7]. Предложено е като допълнителни „псевдо-експериментални“ данни да се използват предсказани стойности за хомоложни съединения, при които неопределеността е по-ниска. Предложено е също за първи път, при топологичните индекси, изчислявани от матрицата на междуатомните разстояния, дължината на връзките да се представя вместо с цели (*integer*) числа, със стойностите получени от енергийно минимизираните молекулни модели. Показано е, че изчислените по този начин индекси описват по-добре експерименталните данни.

Изведени са корелации, които надеждно предсказват нормалните температури на кипене, критичните параметри и плътностите на въглеродороди. Показано е тяхното преимущество спрямо някои от най-широко използваните в съвременните компютърни симулатори зависимости, като е сравнено влиянието на неопределеностите в стойностите на критичните температури и температурите на кипене, предсказани с различните методи, върху дизайна на дестилационни колони [6].

4. Обоснован е оригинален принцип за създаване на нови (*Quantitative Structure–Property Relationships, QS2PR*) методи, при които се използват, идентифицирани в изходната база данни, по-малки бази от структурно-близки съединения [8, 9, 12, 28, 29, 42]. Като мярка за подобие на молекулите се използват стойностите на коефициентите на корелация между векторите от дескриптори, които описват техните структури. За предсказване на неизвестните свойства на дадено съединение (*целево съединение*), първо се избира подходящ брой съединения с най-високи стойности на коефициентите на корелация между структурата на целевото съединение и структурите на подобните му съединения. След това тези коефициенти се използват за предсказване на всяко свойство на целевото съединение, за което има експериментални данни за близките му по структура молекули. Предимство на новия принцип е, че се използват само близки по структура съединения (с което се внася полуемпиричен елемент) и се очертава ясно областта на приложение на предсказанията (*the applicability oriented domain*), както и възможността да се оцени неопределеността на предсказаните стойности от неопределеността на използваните експериментални данни за конкретни съединения, което не е типично за тези емпирични методи.

При екстраполация за съединения с много високи молекулни маси, особено при хомоложни редове (т. н. „*short-cut QS2PR*“), е установено натрупване на грешките и системно увеличаване на отклоненията. Тези недостатъци се избегнати при целево ориентирания *QSPR* метод (*TQSPR*), при който *QS2PR* принципът се използва само за определяне на подоб-

ните на целевото съединение молекули, а след това по конвенционалния начин се извеждат QSPRs за всички съединения в базата данни от структурно-свързани съединения, за които няма експериментални данни [11, 13, 14, 29 - 34].

В представените трудове новите методи са апробирани чрез предсказване на различни свойства на важни за нефтопреработването въглеродороди и кислородни съединения с комплексна структура, както и на свойствата на членове на хомоложни редове, а подходящо модифицирани варианти може да се използват и за изчисляване на температурно-зависими свойства, на коефициенти на бинарно взаимодействие в хомоложни редове и др. [15, 16, 19, 35, 38, 39]. Отклоненията на предсказаните от експерименталните резултати са по принцип в рамките на възпроизводимостта на последните.

Установено е, че чрез *TQSPR* може да се идентифицират дескриптори, които са колинеарни с изменението на конкретни свойства на хомоложните съединения при увеличаване на молекулната им маса. Това е важно предимство, тъй като позволява извеждането на линейни корелации, вместо типичните асимптотични корелации (*asymptotic behavior correlations, ABCs*), намалява броя на необходимите експериментални данни и увеличава надеждността на предсказанията.

5. Показано е, че разработените нови елементи на ИР за компютърно проектиране на състава и свойствата на нефтопродуктите (принципи, методи, молекулно моделиране и молекулен дизайн, конкретни зависимости и дори предсказани стойности на свойствата на важни за практиката съединения, които не могат да бъдат получени експериментално) са необходими при математичното описание на изключително сложни явления – като фазовите равновесия на системи „вода-масло-нейоногенни ПАВ“ при микроемулсионната интензификация на добива на нефт (т. н. “*microemulsion flooding process*”) [5, 22] или на равновесия в съдържащи полимери двуфазни водни системи, с приложение в биотехнологичните производства [10, 18, 36].

Показано е също, че те са полезни и при решаване на сравнително лесни от гледна точка на моделирането, но с важно практическо значение задачи. Например, разработен е нов метод за определяне на съдържанието на детонационни нанодиаменти в неполярни суспензии, чрез който може да се следи тяхната физическа стабилност [20, 24, 25, 37] и да се подберат стабилизатори, и условия за получаване на смазочни продукти с висока стабилност. Изведена е и зависимост за оценка на влагосъдържанието на течната (трансформаторно масло) и твърдата изолация на работещи трансформатори [17, 26].

6. Както може да се види от цитиращите представените трудове публикации, представените по-горе елементи на ИР може да се използват не само в областта на нефтопреработването. За нефтопреработването, обаче, разработването на такава рамка става все по-актуално, предвид на новите предизвикателства, с които то трябва да се справи – влошаването на качеството на нефтовете; необходимостта от по-добро и екологично съвместимо превръщане на нефтените фракции и остатъците в ценни продукти; формулирането на горивата и смазочните материали със скъпи алтернативни компоненти, все по-силната конкуренция, която налага намаляване на времето и разходите за разработването на новите стокови продукти и др. [27].