

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа: Инженерная Школа Природных Ресурсов (ИШПР)
 Направление подготовки (специальность): 18.04.01 Химическая технология (Химическая технология топлива и газа)
 Отделение школы (НОЦ): Отделение химической инженерии (ОХИ)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Тема работы
Определение показателей физико-химических свойств нефти расчётными методами УДК 665.6:544.08

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ72	Эфтор Илья Владимирович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Левашова Альбина Ивановна	К.Т.Н.		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Начальник СПФ ЛГиПН ОАО «ТомскНИПИнефть»	Обласов Николай Владимирович	К. Г-М. Н.		

КОНСУЛЬТАНТЫ:

По разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницина Зоя Васильевна	К.Т.Н		

По разделу «Социальная ответственность»

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель	Атепаева Наталья Александровна	-		

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н		

ПЛАНИРУЕМЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ОБУЧЕНИЯ ПО ООП (18.04.01)

Код результата	Результат обучения (выпускник должен быть готов)
<i>Профессиональные компетенции</i>	
P1	Применять <i>глубокие</i> естественно-научные, математические и инженерные <i>знания</i> для создания <i>новых</i> материалов
P2	Применять <i>глубокие знания</i> в области современных технологий химического производства для решения <i>междисциплинарных</i> инженерных задач
P3	Ставить и решать <i>инновационные</i> задачи <i>инженерного анализа</i> , связанные с созданием материалов и изделий, с использованием системного анализа и моделирования объектов и процессов химической технологии
P4	Разрабатывать химико-технологические процессы, <i>проектировать</i> и использовать <i>новое</i> оборудование для создания материалов, конкурентоспособных на <i>мировом</i> рынке
P5	Проводить теоретические и экспериментальные <i>исследования</i> в области создания <i>новых</i> материалов, современных химических технологий, нанотехнологий
P6	Внедрять, <i>эксплуатировать</i> современные высокотехнологичные линии автоматизированного производства, обеспечивать их <i>высокую эффективность</i> , соблюдать правила охраны здоровья и безопасности труда на химическом производстве, выполнять требования по защите окружающей среды
<i>Универсальные компетенции</i>	
P7	Использовать <i>глубокие знания</i> по <i>проектному менеджменту</i> для ведения <i>инновационной</i> инженерной деятельности с учетом юридических аспектов защиты интеллектуальной собственности
P8	<i>Активно</i> владеть <i>иностранном языком</i> на уровне, позволяющем работать в иноязычной среде, разрабатывать документацию, презентовать и защищать результаты инновационной инженерной деятельности
P9	Эффективно работать индивидуально, в качестве <i>члена и руководителя группы</i> , состоящей из специалистов различных направлений и квалификаций, демонстрировать ответственность за результаты работы и готовность <i>следовать корпоративной культуре</i> организации
P10	Демонстрировать <i>глубокие знания</i> <i>социальных, этических и культурных аспектов</i> инновационной инженерной деятельности, компетентность в вопросах <i>устойчивого развития</i>
P11	<i>Самостоятельно учиться</i> и непрерывно <i>повышать квалификацию</i> в течение всего периода профессиональной деятельности

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа: Инженерная Школа Природных Ресурсов (ИШПР)
 Направление подготовки (специальность): 18.04.01 Химическая технология (Химическая технология топлива и газа)
 Отделение школы (НОЦ): Отделение химической инженерии (ОХИ)

УТВЕРЖДАЮ:
 Руководитель ООП
 _____ Юрьев Е.М. _____
 (Подпись) (Дата) (Ф.И.О.)

ЗАДАНИЕ на выполнение выпускной квалификационной работы

В форме:

Магистерской диссертации

(бакалаврской работы, дипломного проекта/работы, магистерской диссертации)

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ72	Эфтору Илье Владимировичу

Тема работы:

Определение показателей физико-химических свойств нефти расчётными методами	
Утверждена приказом директора (дата, номер)	от 21.03.2019 г. №2190/с

Срок сдачи студентом выполненной работы:	24.05.2019
--	------------

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАДАНИЕ:

<p>Исходные данные к работе <i>(наименование объекта исследования или проектирования; производительность или нагрузка; режим работы (непрерывный, периодический, циклический и т. д.); вид сырья или материал изделия; требования к продукту, изделию или процессу; особые требования к особенностям функционирования (эксплуатации) объекта или изделия в плане безопасности эксплуатации, влияния на окружающую среду, энергозатратам; экономический анализ и т. д.).</i></p>	<p>Объект исследования – данные физико-химических параметров и компонентного состава нефти лаборатории ЛНиПН ОАО «ТомскНИПИнефть»</p> <p>Оценить взаимосвязь физико-химических параметров и компонентного состава нефти в определении температуры застывания, содержания парафинов и температуры насыщения нефти парафинами методами регрессионного анализа и созданием искусственных нейронных сетей</p>
<p>Перечень подлежащих исследованию, проектированию и разработке вопросов <i>(аналитический обзор по литературным источникам с целью выяснения достижений мировой науки техники в рассматриваемой области; постановка задачи исследования, проектирования, конструирования; содержание процедуры исследования, проектирования, конструирования; обсуждение результатов выполненной работы; наименование дополнительных разделов,</i></p>	<ol style="list-style-type: none"> 1 Теоретический обзор по рассматриваемым физико-химическим параметрам. 2 Аналитический обзор литературных данных по существующим расчётным формулам 3 Методы расчётов. Множественный регрессионный анализ. Использование STATISTICA neural networks для создания нейронных сетей.

<i>подлежащих разработке; заключение по работе).</i>	4 Экспериментальная часть. Оценка существующих формул расчёта температуры застывания и температуры насыщения нефти парафинами. Создание собственных уравнений расчёта и нейронных сетей по искомым параметрам. Использование данных ГЖХ для расчёта содержания парафинов 5 Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение 6 Социальная ответственность Заключение Список использованной литературы
--	---

Перечень графического материала <i>(с точным указанием обязательных чертежей)</i>	Графики с экспериментальными данными. Аналитические графики.
---	---

Консультанты по разделам выпускной квалификационной работы
(с указанием разделов)

Раздел	Консультант
«Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»	доцент отделения социально-гуманитарных наук, к.т.н., Креницына Зоя Васильевна
«Социальная ответственность»	доцент отделения контроля и диагностики, к.х.н., Король Ирина Степановна
«Экспериментальная часть»	Начальник СПФ ЛГиПН ОАО «ТомскНИПИнефть» к.г.-м.н. Обласов Николай Владимирович

Названия разделов, которые должны быть написаны на русском и иностранном языках:

Разделы на русском языке: <ul style="list-style-type: none"> • Теоретический раздел; • Аналитический раздел; • Методы исследования; • Экспериментальная часть; • Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение; • Социальная ответственность.
Разделы на иностранном языке: <ul style="list-style-type: none"> • Теоретический раздел; • Аналитический раздел.

Дата выдачи задания на выполнение выпускной квалификационной работы по линейному графику	14.01.2019
---	------------

Задание выдал руководитель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Левашова Альбина Ивановна	к.т.н.		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ72	Эфтор Илья Владимирович		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И
РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ»**

Студенту:

Группа	ФИО
2ДМ72	Эфтор Илья Владимирович

Школа	Инженерная Школа Природных Ресурсов	Отделение школы (НОЦ)	Отделение химической инженерии
Уровень образования	Магистр	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология топлива и газа

Исходные данные к разделу «Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение»:

<p>1. <i>Стоимость ресурсов научного исследования (НИ): материально-технических, энергетических, финансовых, информационных и человеческих</i></p> <p>2. <i>Нормы и нормативы расходования ресурсов</i></p> <p>3. <i>Используемая система налогообложения, ставки налогов, отчислений, дисконтирования и кредитования</i></p>	<p><i>Работа с информацией, представленной в российских и иностранных научных публикациях, аналитических материалах, статических бюллетенях и изданиях, нормативно-правовых документах.</i></p>
---	---

Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:

<p>1. <i>Оценка коммерческого потенциала, перспективности и альтернатив проведения НИ с позиции ресурсоэффективности и ресурсосбережения</i></p> <p>2. <i>Инициация научного проекта</i></p> <p>3. <i>Планирование и формирование бюджета научных исследований</i></p> <p>4. <i>Определение ресурсной (ресурсосберегающей), финансовой, бюджетной, социальной и экономической эффективности исследования</i></p>	<p><i>Проведение предпроектного анализа. Определение целевого рынка и проведение его сегментирования. Анализ причин и следствия проблем, оценка коммерциализации проекта.</i></p> <p><i>Определение целей и ожиданий, требований проекта. Определение заинтересованных сторон и их ожиданий.</i></p> <p><i>Составление структуры работ и календарного плана проекта. Определение бюджета НИИ</i></p> <p><i>Проведение сравнительной оценки экономической эффективности научного исследования.</i></p>
--	---

Перечень графического материала (с точным указанием обязательных чертежей):

1. *Диаграмма Исикавы*
2. *Иерархическая структура работ проекта*
3. *Диаграмма Ганта работ по проекту*
4. *Оценка экономической эффективности НИИ*

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	04.02.19
---	----------

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент	Креницина Зоя Васильевна	К.Т.Н		

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ72	Эфтор Илья Владимирович		

**ЗАДАНИЕ ДЛЯ РАЗДЕЛА
«СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ»**

Студенту:

Группа 2ДМ72	ФИО Эфтору Илье Владимировичу
------------------------	---

Школа	ИШПР	Отделение школы (НОЦ)	ОХИ
Уровень образования	Магистратура	Направление/специальность	18.04.01 Химическая технология топлива и газа

Тема ВКР:

Определение показателей физико-химических свойств нефти расчётными методами	
Исходные данные к разделу «Социальная ответственность»:	
1. Характеристика объекта исследования (вещество, материал, прибор, алгоритм, методика, рабочая зона) и области его применения	Объект исследования – данные физико-химических параметров и компонентного состава нефти лаборатории ЛНИПН ОАО «ТомскНИПИнефть» Алгоритм/методика: Многофакторное регрессирование, использование специального ПО «STATISTICA neural networks» Рабочая зона – рабочий кабинет (помещение ОАО «ТомскНИПИнефть») Область применения – нефтегазовая промышленность
Перечень вопросов, подлежащих исследованию, проектированию и разработке:	
1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности: специальные (характерные при эксплуатации объекта исследования, проектируемой рабочей зоны) правовые нормы трудового законодательства; организационные мероприятия при компоновке рабочей зоны.	Трудовой кодекс Российской Федерации от 30.12.2001 N 197-ФЗ (ред. от 01.04.2019) Федеральный закон «О специальной оценке условий труда» от 28.12.2013 N 426-ФЗ (ред. от 27.12.2018) СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05-95* СанПиН 2.2.4.548-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ 1 октября 1996 N 21 ГОСТ 12.1.002-84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах
2. Производственная безопасность: 2.1. Анализ выявленных вредных и опасных факторов 2.2. Обоснование мероприятий по снижению воздействия	1.Отсутствие или недостаток естественного света 2.Недостаточная освещенность рабочей зоны 3.Отклонение показателей микроклимата 4.Опасные и вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями, неионизирующими ткани тела человека
3. Экологическая безопасность:	Возможные воздействия на атмосферу, гидросферу и литосферу не соблюдение условий хранения и обращения с образцами нефти..
4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях:	Вероятность возникновения возгорания при эксплуатации ПЭВМ

Дата выдачи задания для раздела по линейному графику	
---	--

Задание выдал консультант:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель ООД ШБИП	Атепаева Наталья Александровна			

Задание принял к исполнению студент:

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ72	Эфтор Илья Владимирович		

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
 федеральное государственное автономное
 образовательное учреждение высшего образования
 «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)

Школа: Инженерная Школа Природных Ресурсов (ИШПР)
 Направление подготовки (специальность): 18.04.01 Химическая технология (Химическая технология топлива и газа)
 Уровень образования Магистратура
 Отделение школы (НОЦ) Отделение химической инженерии
 Период выполнения (осенний / весенний семестр 2018/2019 учебного года)

Форма представления работы:

Магистерская диссертация

(бакалаврская работа, дипломный проект/работа, магистерская диссертация)

КАЛЕНДАРНЫЙ РЕЙТИНГ-ПЛАН выполнения выпускной квалификационной работы

Срок сдачи студентом выполненной работы:	24.05.2019
--	------------

Дата контроля	Название раздела (модуля) / вид работы (исследования)	Максимальный балл раздела (модуля)
4.03.19	Обзор литературы	15
18.03.19	Способы реализации	15
22.04.19	Экспериментальная часть	25
03.05.19	Результаты исследования	15
13.05.19	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	15
20.05.19	Социальная ответственность	15

Составил преподаватель:

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Левашова Альбина Ивановна	К.Т.Н.		

Консультант

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Начальник СПФ ЛГиПН ОАО «ТомскНИПИнефть»	Обласов Николай Владимирович	К. Г-М. Н.		

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ООП	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Юрьев Егор Михайлович	К.Т.Н.		

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа содержит 110 стр., 22 рис., 34 табл., 60 источников литературы, 4 приложения.

Ключевые слова: нефть, температура застывания, парафины, температура насыщения нефти парафином, регрессионный анализ, нейронные сети

Данные физики-химических параметров и компонентного состава нефти лаборатории ЛНИПН ОАО «ТомскНИПИнефть» являются объектом исследования.

Цель работы – на основе данных физики-химических параметров и компонентного состава нефти проверить адекватность существующих формул определения температуры застывания, температуры насыщения нефти парафином. Получить собственные уравнения расчёта этих параметров с использованием регрессионного анализа. Провести создание нейросетевых моделей расчёта этих параметров с помощью машинного обучения, используя «STATISTICA neural networks».

В работе выполнен анализ лабораторных данных за более чем десятилетний срок её работы. Представлены результаты применимости существующих формул определения температуры застывания и температуры насыщения нефти парафинами, предложены корректировочные коэффициенты к этим формулам. Получено собственное уравнение расчёта температуры застывания и температуры насыщения нефти парафинами. Созданы модели расчёта этих параметров с помощью машинного обучения. Показан способ определения содержания парафинов в нефти с использованием данных ГЖХ ГОСТ Р 54291-2010.

Область применения – нефтегазовая промышленность.

Дипломная работа выполнена в текстовом редакторе Microsoft Office Word 2016.

Определения, обозначения, сокращения, нормативные ссылки

Нормативные ссылки

В настоящей работе использованы ссылки на следующие стандарты:

1. ГОСТ Р 51858-2002 – Нефть. Общие технические условия (с Изменениями N 1, 2;
2. ГОСТ 20287-91 Методы определения температур текучести и застывания;
3. ASTM D97-2017 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products;
4. ASTM D5853-2017 Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils Products;
5. ГОСТ 11851-85 Нефть. Метод определения парафина;
6. ASTM D5442-2017 Standard Test Method for Analysis of Petroleum Waxes by Gas Chromatography;
7. ГОСТ Р 54291-2010 – Нефть сырая. Газохроматографический метод определения распределения компонентов по диапазону температур кипения

Обозначения и сокращения

НС – нейронные сети;

ГЖХ – газожидкостная хроматография;

ВМС – высокомолекулярные соединения;

САВ – смолисто-асфальтеновые вещества

АСПО – асфальтосмолопарафиновые осложнения

ММВ – межмолекулярные взаимодействия

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Введение	12
1	Теоретический раздел	14
	1.1 Физико-химические свойства нефти	14
	1.2 Парафиновые углеводороды и смолисто-асфальтеновые вещества нефти	17
	1.3 Проблемы отложений АСПО при добыче и транспортировке нефти	22
2	Аналитический обзор	25
	2.1 Экспериментальное определение температуры застывания	25
	2.2 Расчётные способы определения температуры застывания и температуры потери текучести	26
	2.3 Температура насыщения нефти парафином	32
	2.4 Расчётные способы определения температуры насыщения нефти парафином	33
	2.5 Определение содержания парафинов нефти с помощью ГЖХ	5
3	Методы исследования	37
	3.1 Множественный корреляционный и регрессионный анализ в оценке многомерных данных	37
	3.2 Автоматический поиск нейронных сетей с использованием возможностей STATISTICA	41
4	Экспериментальная часть	47
	4.1 Оценка формул расчётного определения температуры застывания / температуры текучести на лабораторной выборке	47
	4.2 Получение модели для определения температуры застывания	53
	4.3 Создание нейронной сети по определению температуры застывания с помощью STATISTICA neural networks	56
	4.4 Оценка формул расчётного определения температуры насыщения нефти парафином	59
	4.5 Получение эмпирической модели и создание нейронной сети для расчёта температуры насыщения нефти парафином	60
	4.6 Определение содержания n-парафинов нефти используя ГЖХ данные имитированной дистилляции нефти по ГОСТ Р 54291-2010	64
5	Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение	73
	5.1 Потенциальные потребители результатов исследования	73
	5.2 Диаграмма Исикавы	74
	5.3 Оценка готовности проекта к коммерциализации	75
	5.4 Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования	76
	5.5 Инициация проекта	77
	5.6 Планирование научно-исследовательских работ	79

5.7	Бюджет научного исследования	81
5.8	Организационная структура проекта	86
5.9	Матрица ответственности	87
5.10	Реестр рисков	87
5.11	Оценка сравнительной эффективности исследования	88
6	Социальная ответственность	91
6.1	Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности	91
6.2	Производственная безопасность	93
6.2.1	Отсутствие или недостаток естественного света и недостаточная освещенность рабочей зоны	94
6.2.2	Отклонение показателей микроклимата	95
6.2.3	Опасные и вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями, неионизирующими ткани тела человека	96
6.3	Экологическая безопасность	97
6.4	Безопасность в чрезвычайных ситуациях	98
6.4.1	Пожарная и взрывная безопасность	98
	Заключение	101
	Список используемых источников	103
	Приложение А	111
	Приложение Б	112
	Приложение В	113
	Приложение Г	114

ВВЕДЕНИЕ

Свойства нефти характеризуются фракционным и химическим составом, а также другими физико-химическими параметрами, которые входят в российские стандарты, которые косвенно или непосредственно характеризуют их эксплуатационные свойства. Дальнейшее знание значений показателей физико-химических свойств нефти необходимо для дальнейшего проектирования нефтепромыслового и заводского оборудования, в осуществлении лабораторного контроля параметров и автоматического регулирования технологических процессов работы аппаратуры [1].

Моделирование и расчёт технологических процессов в нефтегазопереработке сопряжен с огромным количеством операций над большими массивами физико-химических параметров. Как правило, набор данных характеризующий конкретный материальный поток в определенный момент времени крайне ограничен, что в свою очередь накладывает трудности при определении всех его текущих параметров. Многие физико-химические характеристики углеводородных систем тесно связаны между собой, что позволяет использовать их для получения большей информации и характеристик, задействовав при этом различные математические и компьютерные методы. Очевидно, что разработка новых технологических процессов и поиск оптимальных условий эксплуатации действующих производств подготовки и переработки углеводородного сырья не возможна без применения моделирования. Важным критерием новых моделей является способность точного описания параметров технологического процесса, позволяя при этом без значительных временных и материальных затрат производить исследование и проектирование. Данные модельные исследования безусловно имеют огромное практическое значение.

Лабораторией геохимии и пластовых нефтей томского научного исследовательского и проектного института нефти и газа (ЛГиПН ОАО «ТомскНИПИнефть») за длительное время её существования накоплен

огромный массив данных. В сферу деятельности лаборатории входит изучение углеводородов нефти и газа, а также изучение кернового материала и шлама. Изучено сотни тысяч различных образцов и получена ценнейшая научно-исследовательская информация, которая позволила открыть не одно месторождение, а также дополнить информацию по уже существующим. Лаборатория имеет данные по тысячам различных углеводородных флюидов со многими известными физико-химическими параметрами, отобранных практически со всех уголков нашей страны. Непрерывно пополняясь, она во многом помогает при разработке новых проектов, позволяя при этом анализировать даже смежные территории.

Цель работы включает несколько этапов: 1) проверка применимости существующих формул определения температуры застывания, температуры насыщения нефти парафинами на лабораторных данных; 2) используя эти данные осуществить поиск и разработку собственных зависимостей методом регрессионного анализа (классических моделей); 3) получить искусственные нейронные сети, на основе исследуемых данных.

Также, в рамках этой работы исследуется возможность определения массового содержания парафинов в нефтях по данным метода имитированной дистилляции нефти, позволяющее получить дополнительную информацию на основе только одного анализа.

Изучение возможностей экспрессного определения всех вышеперечисленных параметров, может позволить сократить время проведения анализов нефтей на профильных предприятиях, дать возможность прогнозирования этих параметров с использованием программного обеспечения. Это в свою очередь позволит в будущем повысить информативность нефтяных систем и их материальных потоков.

1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ РАЗДЕЛ

1.1. Физико-химические свойства нефти

Физико-химические свойства нефтей, зависят от химического состава и структуры компонентов, а также от сложности их внутреннего строения, обусловленного силами межмолекулярного взаимодействия. В химическом отношении нефть является сложным природным коллоидным раствором, в котором содержатся углеводородные и неуглеводородные соединения [2].

Плотность нефти – наиболее важное свойство, которое зависит главным образом от содержания смол, асфальтенов, легких фракций от количества и состава растворенных газов и углеводородов, входящих в состав нефти, и может меняться в широких пределах от 0,75 до 0,99 г/см³ и более. По плотности согласно ГОСТ Р 51858-2002 выделяются несколько классов нефтей: особо лёгкие – до 0,830 г/см³, лёгкие – 0,830-0,850 г/см³, средние – 0,850-0,870 г/см³, тяжелые – 0,870-0,895 г/см³ и битуминозные – более 0,895 г/см³. Низкие значения плотности нефтей зачастую обусловлены наличием в ней лёгких фракций, а также преобладанием парафиновых углеводородов и низким содержанием смолисто-асфальтеновых веществ. Тяжелые нефти наоборот, своим высоким удельным весом, обязаны высокому содержанию смолисто-асфальтеновых веществ, преобладанию циклических углеводородов и содержанию тяжелых фракций [3].

Вязкость нефти – это внутреннее трение, возникающее между двумя смежными слоями жидкости, которое необходимо преодолеть, чтобы началось взаимное перемещение. Вязкость имеет большее значение, так как она определяет масштабы миграции при формировании залежей нефти и, кроме того, играет важную роль при добыче и транспортировке нефти. В практике, различают вязкость динамическую и кинематическую. Динамическая вязкость – эквивалентна силе сопротивления перемещению слоя жидкости площадью в 1 см² на 1 см со скоростью 1 см/с, измеряется в пуазах (П, или г/см·с); в системе СИ – Паскалях в секунду (Па·с). Кинематическая вязкость – отношение

динамической вязкости к плотности жидкости, измеряется в стоксах ($Ст = \text{см}^2/\text{с} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$); в системе СИ – в $\text{м}^2/\text{с}$. Чем больше в нефти содержится смолисто-асфальтеновых компонентов, тем она более вязкая и выше её плотность.

Молекулярная масса является одной из основных характеристик нефти, которая может быть использована для расчёта ряда других показателей и для анализа группового состава фракций нефтей. Нефть состоит из индивидуальных соединений с разной молекулярной массой, поэтому о молекулярной массе нефти можно говорить только как об усредненной величине. Молекулярная масса нефтей может колебаться в широких пределах, но чаще всего ее значение соответствует интервалу 220-300. Молекулярная масса увеличивается с повышением температуры кипения фракции нефти. С большой точностью молекулярную массу нефтяных остатков определить трудно, так как они склонны к структурообразованию устойчивых надмолекулярных структур - ассоциатов [2, 4, 5, 6,].

На сегодняшний день полностью идентифицировать весь химический состав нефти современными аналитическими методами не представляется возможным. В этой связи, для описания состава нефти используют два способа: элементный химический и групповой составы. Элементный химический состав – количественный состав химических элементов, входящих в нефть, найденный через их массовые доли или проценты. Число химических элементов, входящих в состав нефтей очень велико, но в всегда присутствуют два. Первый – это углерод, который содержится в количестве от 83 до 87% (мас.), причем, чем тяжелее нефть по плотности и своему фракционному составу, тем его содержание выше. Все соединения нефти содержат в своём составе углерод. Водород также обязательно присутствует в составе нефтей. Его содержание находится в диапазоне 11-14% (мас.) от нефти, однако, стоит учитывать, что эта величина уменьшается с утяжелением состава нефти. Наряду с углеродом также является основной частью всех химических соединений нефти.

Сера является очень важным технологическим параметром, влияющим на окислительные свойства нефтей. Сера находится в составе многочисленных

групп серосодержащих гетероатомных соединений. Нефти могут сильно различаться по содержанию серы: в малосернистых нефтях оно колеблется от 0,02 до 0,6%, а высокосернистых находится в интервале – от 1,81 до 3,5%. Содержание серы в нефтях – неравномерное. Большая её часть сосредоточена в высококипящих фракциях ($>400^{\circ}\text{C}$). Сера является одним из нежелательных элементов нефти вследствие двух её особенностей. Первая: ее способность образовывать коррозионно-активные соединения с углеводородами, которые окисляют и разрушают металлы, а вторая: при сгорании она образует оксиды, а через них – серную кислоту.

Азот содержится в нефтях в значительно более меньших количествах, чем сера: 0,01-0,6% (мас.) иногда его количество достигает 1,5%. Как и сера азот концентрируется преимущественно в тяжелых фракциях нефти, кипящих выше 400°C и также является нежелательным компонентом нефтей.

Кислород представлен такими группами кислотных соединений, как карбоновые, нафтеновые кислоты и фенолы. Суммарное содержание этого элемента в нефтях составляет от 0,05 до 0,8% и лишь иногда достигает 3%. Наряду с серой и азотом, способен образовывать коррозионные соединения.

Металлы составляют довольно обширную группу гетероэлементов, образующие с углеводородами различные сложные соединения, однако содержание металлов незначительно и не превышает 0,05% (мас.). Всего в нефтях обнаружено около 30 различных металлов. Среди них самым распространенным являются никель, ванадий, железо, цинк, магний и алюминий.

Как описывалась выше, химический состав нефти помимо элементного состава можно также охарактеризовать групповым химическим составом. Нефти образованы тремя большими группами веществ – углеводороды, гетероатомные соединения смолы и асфальтены. Углеводороды нефтей представлены тремя основными группами – это алканы, циклоалканы и арены. Непредельные углеводороды в природных нефтях отсутствуют и могут образоваться только в процессе переработки нефти. Вторая группа образована

серо-, азот-, кислород- и металлосодержащими соединениями. Свойства нефтей напрямую зависят от соотношения в них всех вышеперечисленных групп. От него зависит, как и технологическое направление переработки, так и ассортимент выпускаемой продукции, впоследствии оказывая влияние на качество последней. [1,7].

1.2. Парафиновые углеводороды и смолисто-асфальтеновые вещества нефти

В нефтях установлены все n-алканы от C_1 до C_{40} и некоторые алканы выше C_{40} . C_5 - C_{16} – жидкости, C_{16} и более – твёрдые вещества. Газообразные алканы составляют основную часть природного и попутного газа, почти всегда являющимся спутником нефтей, которые находятся в ней в растворенном состоянии при пластовых условиях. Твёрдые алканы содержатся во всех нефтях, но обычно их количество составляет – от десятых долей до 5% (мас.) в редких случаях достигая значений в 14% (мас.). Твёрдые углеводороды в составе нефти представляют из себя многокомпонентные смеси, где помимо алканов содержатся также ароматические и нафтеновые углеводороды. Твёрдые парафины, по своей сути, смесь парафинов (C_{16} - C_{35}) и церезинов (C_{36} - C_{55}).

n-алканы обычно составляют 15-20% нефти, однако их содержание может быть, как очень низким, например, в тяжелых биодegradированных нефтях, так и высоким, до 35%. Пиковые значения содержания n-алканов приходится на соединения с числом атомов углерода близким к 10. После C_{10} в большинстве нефтей содержание n-алканов постепенно уменьшается. Высокие значения температур помутнения ряда нефтей объясняются присутствием высокомолекулярных n-алканов ($> n-C_{20}$). Помутнение вызывается выпадением кристаллов парафина при охлаждении нефти. Такие нефти характеризуются высоким содержанием парафинов [8, 9].

Парафины относятся к изоаморфным веществам, которые способны при совместной кристаллизации образовывать так называемые твердые растворы. С

понижением температуры вначале выделяются высомолекулярные n-алканы. Затем на их кристаллической решетке постепенно кристаллизуются углеводороды содержащим меньшее число атомов углерода в составе молекулы. Некоторая их часть, перешедшая в кристаллическое состояние, при данной температуре, в последнем слое кристаллической решетки представляет собой ориентированные жидкие кристаллы. Молекулы расположены параллельно друг другу, что объясняется более выгодным энергетическим состоянием. При осуществлении технологических операций следует также принимать во внимание склонность n-алканов при некоторых условиях к образованию ассоциатов – надмолекулярных образований [7].

Межмолекулярные взаимодействия высокомолекулярных (ВМ) алканов обусловлены наличием водородных связей с энергией 2-4 кДж/моль и присутствием дисперсионных сил. Число молекул углеводородов в парафиновом ассоциате при снижении температуры возрастает, т.к. в этот момент парафиновая цепь из зигзагообразной формы переходит в распрямленную, линейную и в этом состоянии молекулы ВМ парафинов имеют склонность к межмолекулярному взаимодействию (ММВ) и тем самым образуют надмолекулярные структуры.

Температура начала образования надмолекулярных структур возрастает с увеличением молекулярной массы углеводородов, например, у n-пентана эта температура имеет значение -60°C , тогда как у n-гексадекана уже $+80^{\circ}\text{C}$. Число молекул в ассоциате возрастает, чем ниже температура: ассоциат n-гексадекана при 20°C имеет в своем составе 3 молекулы, n-октан при -50°C – 31 молекулу. Это явление объясняется ослаблением теплового движения молекул углеводородов с понижением температуры и усилением роли энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) алканов с ростом длины цепи. Интенсивность ММВ алканов существенно ниже по сравнению с углеводородами других классов соединений, присутствующими в нефтяных системах.

Парафиновые надмолекулярные структуры могут существовать в нефтяной системе только в области низких температур и полностью исчезают при повышении температуры системы. В кристаллическом состоянии молекулы *n*-алканов имеют относительно упорядоченную структуру, при которой они располагаются параллельно друг-другу. При повышении температуры и уменьшении энергии ММВ расстояние между молекулярными цепями *n*-алканов увеличиваются, при этом сохраняется предпочтительная параллельная ориентация. При температуре плавления расстояния между молекулярными цепями изменяются скачкообразно, при дальнейшем повышении температуры происходит активное удлинение молекулярных цепей до тех пор, пока молекулы не обретут полную свободу вращения. Структурные исследования жидких парафинов показывают, что при фиксированной температуре равновесное расстояние составляет (0,56 нм) между ближайшими молекулами *n*-алканов по мере роста числа атомов углерода в молекуле обнаруживают тенденцию к укорочению, что связано с усилением межмолекулярных взаимодействий.

Склонность к ассоциации ВМ парафиновых углеводородов определяется:

- Длиной цепи;
- Наличием в них разветвлений;
- Концентрацией парафина и других ВМ углеводородов;
- Растворимостью парафиновых углеводородов;
- Температурой системы и др. факторами [10].

В зависимости от концентрационного распределения алканов нормального и изопреноидного строения Петровым и его коллегами была предложена следующая типизация нефтей (приложение А). В основе данной типизации лежат результаты хроматографического анализа сырых нефтей, а также их масс-спектрометрического анализа. Все нефти разделены на две большие категории: А и Б. К категории А отнесены нефти, на хроматограммах которых можно увидеть проявляются нормальные алканы. К категории Б

относятся те нефти, на хроматограммах которых пики нормальных алканов отсутствуют. Далее, в зависимости от относительной концентрации алканов нормального и изопреноидного строения, анализируемые нефти разделяются на подкатегории: А₁, А₂ и Б₁ и Б₂ [9].

Церезины – смесь предельных углеводородов с числом атомов углерода в диапазоне С₃₆-С₅₅, имеющих преимущественно алифатическую неразветвленную структуру. Представляют из себя воскообразное вещество от белого до коричневого цвета, молекулярной массой 500-750 и температурой плавления 66-85 °С. По сравнению с парафинами они обладают меньшей химической устойчивостью. Церезины не растворимы в воде, спирте, однако хорошо растворимы в бензине [11].

Смолисто-асфальтеновые вещества (САВ) представляют собой углеводородные высокомолекулярные соединения нефти, которые состоят из 88% углерода, до 10% - водорода и до 14% гетероатомов. В САВ в количестве 1-2% сконцентрированы полностью все металлы, находящийся в составе нефти. Смолы и асфальтены, полученные из одной и той же нефти, содержат одинаковые структурные элементы, и различие в их строении носит исключительно количественный характер. При переходе от смол к асфальтенам происходит возрастание ароматичности при этом снижается доля нафтенового и алифатического углерода при одновременном увеличении общего количества метильных групп. Существует схема разделения смолисто-асфальтеновых веществ на четыре группы [12]:

- 1) Карбоиды – вещества, нерастворимые в сероуглероде;
- 2) Карбены – вещества, растворимые в сероуглероде, но не растворимые в четыреххлористом углероде.
- 3) Асфальтены – вещества, растворимые в двух вышеперечисленных растворителях, но не растворяющиеся в низкокипящих алканах;
- 4) Мальтены – вещества, растворимые в низкокипящих алканах.

Смолы представляют собой вещества, занимающие промежуточную область между углеводородными маслами и асфальтенами. Их окраска может

варьироваться от черно-бурой до черного цвета. Плотность чуть больше 1000 кг/м³. Молекулярная масса колеблется от 500 до 1000. Смолы растворимы в ароматических углеводородах, алканах и хлор-производных. На воздухе они нестабильны, выделенные из нефти или ее тяжелых остатков могут в дальнейшем превращаться в асфальтены, т.е. прекратив растворяться в алканах C₅-C₈. Благодаря своему полидисперсному составу, широкому интервалу молекулярных масс, отсутствию относительно сформированной молекулы, своему небольшому размеру и низкой степени ароматичности, межмолекулярные взаимодействия у смол не имеют особого влияния. Смолы можно условно разделить на фракции однотипных групп веществ такие как моноциклические, бициклические трициклические и пр. Начиная с определенного размера молекулы и степени ароматичности, фактор межмолекулярного взаимодействия приобретает решающее значение, и в результате этого происходит формирование структуры (данный процесс условно можно сравнить с кристаллизацией полимеров), степень упорядоченности у образованных структур зависит от их химической природы [13, 7, 14].

Асфальтены представляют собой нерастворимые в алканах, относительно сформированные (упорядоченные) гетероатомные соединения нефти. Значения молекулярной массы асфальтены в диапазоне 300-1400 г/моль и степень ароматичности, которая приводит к значительному межмолекулярному взаимодействию, что в конечном итоге, заканчивается образованием надмолекулярных структур. Содержание ароматической части в асфальтенах находится в районе 30-50%, в то время как у смол она составляет 20-40 % . Зачастую в асфальтенах гетероатомный ряд можно расположить следующим образом: S > O > N, тогда как в смолах преобладает азот: O < S < N. Асфальтены способны скапливаться на различных участках нефтепромыслового оборудования. Начиная непосредственно с пор пласта у забоя скважины и заканчивая всем скважинным оборудованием: колонной насосно-компрессорных труб, устьевой арматурой, предохранительными

клапанами, выкидными линиями и наземным оборудованием, и насосами. [7, 13, 15].

1.3. Проблемы отложений АСПО при добыче и транспортировке нефти

При добыче нефти, зачастую, одной из первостепенных проблем, вызывающих осложнения при эксплуатации скважин и нефтепромыслового оборудования, является образование асфальтосмолопарафиновых отложений (АСПО). Их образование и накопление во внутренней части нефтепромыслового оборудования и поверхности труб приводит к снижению производительности всех систем и в частности эффективности работы насосных установок, а также к сокращению межремонтного периода работы всего задействованного в работе оборудования [16].

Нефтепромысловые АСПО имеют в своем составе: твердые парафины, смолы, асфальтены, пиридины, а также минеральные вещества, находящийся в виде растворов солей или в коллоидно-диспергированном состоянии. В состав отложений имеется также и водная фаза, количество которой иногда может достигать 65% от объема самих отложений [11].

Если несколько десятилетий назад добывались преимущественно легкие нефти, имеющие невысокую плотность, то в настоящее время осуществляется добыча всё более тяжелых нефтей, во многих случаях обогащенных высокоплавкими n-алканами и асфальтенами. Помимо этого, в общем объеме вводимых в эксплуатацию нефтяных месторождений в последнее десятилетие также увеличилось число месторождений северных районов мира, нефть которых зачастую характеризуется повышенными значениями температуры застывания и вязкости из-за высокого содержания парафинов и САВ, что осложняет процессы добычи и транспортировки.

Основной причиной выделения из нефти высокомолекулярных углеводородов в процессе добычи на многих месторождениях является снижение температуры потока. Это приводит к тому, что ВМ углеводороды

постепенно откладываются в различных местах нефтепромыслового оборудования. Отложение АСПО – крайне нежелательное явление, так как при этом снижается дебит скважин, а их эксплуатация связана со значительными затратами на проведение работ по удалению этих отложений из насосно-компрессорных труб, выкидных линий в призабойной зоне пласта.

Так как нефть почти всегда не перерабатывается рядом с местом добычи, транспортирование ее имеет большое распространение. При применении трубопроводного транспорта возникают серьезные проблемы из-за кристаллизации ВМ соединений нефти и возрастания её вязкости. Что приводит к повышению давления в трубопроводе, расходу электроэнергии на насосы и происходит их повышенный износ. Ко всему прочему уменьшается пропускная способность трубопровода. В холодных климатических зонах транспорт нефти еще более осложняется из-за парафиноотложений, образующихся непосредственно на внутренних стенках трубопроводов, т.к. сужается поперечное сечение нефтепровода и как следствие снижается общая производительность (в некоторых случаях даже до полного прекращения процесса перекачки) [17].

Выделяют две стадии образования и роста АСПО. В первую стадию происходит зарождение центров кристаллизации и рост кристаллов парафина непосредственно на контактирующей с нефтью поверхности. На второй стадии осуществляется осаждение на уже покрытую парафином поверхность более крупных кристаллов.

На образование АСПО оказывают существенное влияние данные факторы:

- снижение давления на забое скважины и связанное с этим нарушение гидродинамического равновесия газожидкостной системы;
- интенсивное газовыделение;
- уменьшение температуры в стволе скважины или даже в пласте;
- изменение скорости движения газожидкостной смеси;
- состав углеводородов в каждой фазе смеси;

- соотношение объёма фаз;
- состояние поверхности эксплуатационных труб.

Интенсивность образования АСПО зависит не только от преобладания одного или нескольких факторов, которые могут изменяться по времени и глубине, поэтому количество и характер отложений не являются постоянными [16].

2. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

2.1. Экспериментальное определение температуры застывания

Температура, при которой нефть в стандартных условиях теряет подвижность, называется температурой застывания. Нефти из-за своего многокомпонентного состава, не имеют четкого значения температуры застывания, как в случае температуры кристаллизации индивидуальных веществ. Температура застывания нефтей изменяется в довольно широких пределах от -70 до $+35^{\circ}\text{C}$. От температуры застывания нефтей в конечном итоге зависят условия их транспортировки, хранения и переработки.

На температуру застывания нефти существенное влияние оказывает содержание парафинов. Как уже было рассмотрено выше способных при определенных температурах к образованию ассоциатов (надмолекулярных структур). С позиций физико-химической механики нефтяных дисперсных систем температура застывания нефти определяется как переход из свободно-дисперсного (жидкого состояния) в связанно-дисперсное (твердое) состояние. На формирование и устойчивость надмолекулярных структур в нефтях и нефтепродуктах при низких температурах можно влиять веществами, называемыми, депрессаторами. К природным депрессаторам относятся смолисто-асфальтеновые вещества, присутствующие в составе практически всех нефтей [18].

Температура застывания нефти определяется согласно методу ГОСТ 20287-91. Предварительно нагретую и профильтрованную нефть заливают в стандартную пробирку до обозначенной на ней метки и закрывают пробкой с термометром. Цель нагрева пробирки в том, чтобы твердые асфальто-смолистые вещества и кристаллы парафинов расплавились или растворились в жидкой фазе нефти. Для нефтей, богатых смолами и бедных парафинами, предварительный подогрев приводит к понижению температуры застывания, так как смолы, адсорбируясь на кристаллах парафина, препятствуют дальнейшему образованию парафиновой кристаллической решетки. Напротив,

температура застывания нефти, богатых парафинами, после подогрева повышается. Это объясняется тем, что без термической подготовки жидкая фаза нефтепродукта содержит меньше парафина, так как часть его уже находится в выделившемся состоянии.

Пробирку с нагретым образцом нефти вставляют в специальную муфту охлаждающей бани и охлаждают до предполагаемой температуры застывания. При достижении этой температуры пробирку с нефтью вынимают и наклоняют под углом 45° . В этот момент наблюдают за ее уровнем. Вне зависимости от того, смещается этот уровень или остается неподвижным, опыт повторяют с самого начала, включая этап термической обработки, и охлаждают испытываемую нефть до более низкой или уже более высокой температуры. В итоге, находят ту наивысшую температуру, при которой уровень нефти в пробирке, наклоненной под углом 45° , остается неподвижным в течение определенного времени. Эта температура принимается за температуру застывания нефти [19].

Сходимость результата, полученного одним исполнителем с 95%-ной доверительной вероятностью должно не превышать 2°C . Воспроизводимость с 95%-ной доверительной вероятностью (для двух разных лабораторий) не должно превышать 8°C [20].

2.2. Расчётные способы определения температуры застывания и температуры потери текучести

В целях оперативного расчёта низкотемпературных свойств углеводородных систем зарубежом было разработано множество эмпирических корреляционных формул. Прежде всего, стоит пояснить, что в американской инженерной практике, главным образом, низкотемпературные свойства характеризуют через предельную температуру текучести *pour point*, определяемую по следующим стандартам: ASTM D97 (для топлив) и ASTM D5853 для нефтей). В целом, данные методики похожи между собой, однако отличие заключается в разнице температур, до которой производят нагрев

образца перед тем, как поместить его в охлаждающую баню. Для ASTM D97 эта температура составляет 60°C, в случае же ASTM D5853 эта температура составляет уже 105°C. Такое различие в процедуре проведения анализа объясняется двумя причинами: (1) Для того, чтобы убедиться в том, что парафины растворились перед тем, как начнётся охлаждение в бане и (2) Необходимость в «обгоне» кинетики образования геля в углеводородной системе, чтобы достичь как можно более низкой температуры потери текучести [21,22,23].

Если сравнивать ГОСТ 20287-91 метод «А», то он почти полностью совпадает с ASTM D97. Однако совсем другая ситуация складывается с методом «Б» отечественного стандарта. Ключевое отличие ГОСТ 20287-91 метод «Б» от ASTM D5853 заключается в том, что в случае отечественной методики определения температуры застывания пробирку с испытуемым образцом, в момент, когда её достают из бани наклоняют на 45° и держат в таком положении одну минуту, при этом наблюдая за мениском, в случае же с ASTM D5853 пробирку наклоняют на 180° (горизонтально) и в таком положении держат её 5 секунд. В этом и будет заключаться различие в значениях температуры застывания и температуры текучести. Поэтому, формулы пересчёта в зарубежной литературе для параметра близкого к температуре застывания имеются только для температуры текучести (pour point (PP)), определяемой по ASTM D97 [20,22,23].

Историография разработки эмпирических формул нахождения температуры текучести начинается с работ Риози и Дуберта, которые дали множество регрессионных эмпирических моделей для нахождения различных параметров углеводородных фракций. Исключением не стала и температура текучести. Формулы разработанные коллективом этих авторов легли в основу при составлении технического справочника американского института нефти (API technical databook). В котором собрано множество термодинамических и корреляционных данных, представляющих наибольший интерес для

нефтеперерабатывающих заводов при оценке процессов и проектировании оборудования [24, 25].

Справочник предлагает следующие две формулы определения температуры текучести для топливных фракций. Выбор зависит от того известны ли данные о кинематической вязкости найденной при 100 °F либо нет:

Первая формула без кинематической вязкости:

$$PP = 3,85 \cdot 10^{(-8)} MeABP^{5,49} \cdot 10^{-(0,712MeABP^{0,315} + 0,133SG)} + 1,4 \quad (1)$$

где,

PP – Температура потери текучести, °R (градусы Ранкина);

SG – относительная плотность, 60°F/60°F;

MeABP – средняя значащая температура кипения, °R, которая может быть определена по формуле:

$$MeABP = VABP - \Delta \quad (2)$$

$$\ln \Delta = -0,94402 - 0,00865(VABP - 32)^{0,6667} + 2,99791SL^{0,333} \quad (3)$$

$$VABP = (T_{10} + T_{50} + T_{90})/3 \quad (4)$$

где,

T_{10}, T_{50}, T_{90} – Температуры кипения 10% 50%, 90% по объёму, °F

$$SL = (T_{90} - T_{10})/(90 - 10) \quad (5)$$

Вторая формула с учётом кинематической вязкости:

$$PP = 753 + 136^{(1 - e^{-0,15 \cdot \nu_{100}})} - 572SG + 0,0512 \cdot \nu_{100} + 0,139MeABP \quad (6)$$

где,

PP – Температура потери текучести, °R;

ν_{100} – Кинематическая вязкость при 100°F, сСт или мм²/с;

SG – относительная плотность, 60°F/60°F;

MeABP – средняя значащая температура кипения, °R.

Для формул 1, 6 в техническом справочнике приведены следующие диапазоны преимственности данных формул (таблица 2.1):

Таблица 2.1 – Границы применимости формул определения температуры текучести из технического справочника американского института нефти

Параметр	Граница применимости	Граница применимости (С°)
Температура потери текучести, °R	420-590 (-40°F – 130°F)	-40°C-54,4°C
МеАВР, °R	800-1500	171,3°C-560°C
$v_{100°F, cST}$	2-960	2-960 мм ² /с
SG, (60°F/60°F)	0,8-1,0	0,8-1,0 (15°C/15°C)

В своей работе А. С. Махишвари критикует данные формулы, поскольку они недостаточно точны и требуют большого количества входящей информации. В этой статье, используя базы данных «Honeywell’s ASSAY 2tm» и «PETRONAS» ему удалось получить линейную корреляцию для расчёта температуры потери текучести следующего вида [26]:

$$PP = -122,0996SG + 0,4125T_{10\%} + 0,216T_{50\%} - 0,1774T_{90\%} - 40,0326 \quad (7)$$

Помимо этого, Махишвари использовал эти данные для составления искусственной нейронной сети, где средняя абсолютная ошибка определения температуры текучести составляет 5,75°C. Параметры используемой выборки и методики определения свойств приведены в таблице 2.2 График зависимости расчётных данных (полученных нейросетью) от экспериментальных представлен на рисунке 2.1.

Таблица 2.2 – Границы свойств топливных фракций, используемых при составлении нейронной сети для определения температуры текучести

Свойство	Стандарт	Ед. измерения	Минимум	Максимум
Удельная плотность	ASTM D4052	–	0,7612	0.9892
$T_{10\%}$	ASTM D86	°C	144.00	506.67
$T_{50\%}$	ASTM D86	°C	149.00	514.36
$T_{90\%}$	ASTM D86	°C	161.00	525.32
Температура текучести	ASTM D97	°C	-74.00	72

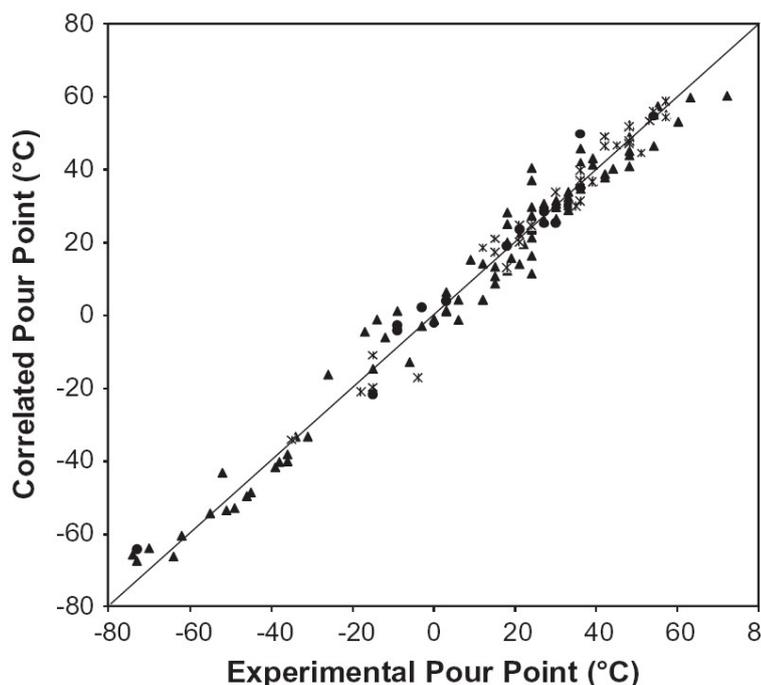


Рисунок 2.1 – График зависимости расчётных данных от экспериментальных (▲ - Точки тренировки нейросети, • - Точки тестирования НС (не участвующие в тренировке) * - Контрольная выборка)

В отечественной практике, работ по расчётному определению температуры застывания нефтей практически нет, однако здесь можно выделить диссертацию Ивановой Л.В., в которой в одной из глав проводилась оценка влияния группового химического состава на низкотемпературные свойства нефти. Ивановой И.В. были приготовлены и исследованы различные модельные смеси на основе нефтесмеси Московского НПЗ и парафина с температурой плавления 54°C. В результате чего, была получена зависимость следующего вида [27]:

$$T_{\text{заст}} = -5,5 - 1,98A + 6,13П + 0,2A^2 - 0,34П^2 + 0,0063П^3 \quad (8)$$

где,

A – Содержание асфальтенов, %

П – Содержание парафинов, %

Самым значимым компонентом, влияющим на температуру застывания в этой модели, является концентрация парафинов, что соответствует существующим представлениям. При увеличении концентрации парафинов

температура застывания монотонно растёт по кубическому закону (рисунок 2.2). Наличие в составе нефти асфальтенов также оказывает своё влияние на температуру застывания. Их присутствие приводит к некоторому снижению температуры застывания (рисунок 2.3). Член уравнения, описывающий концентрацию асфальтенов (A), входит в него с противоположным знаком [27].

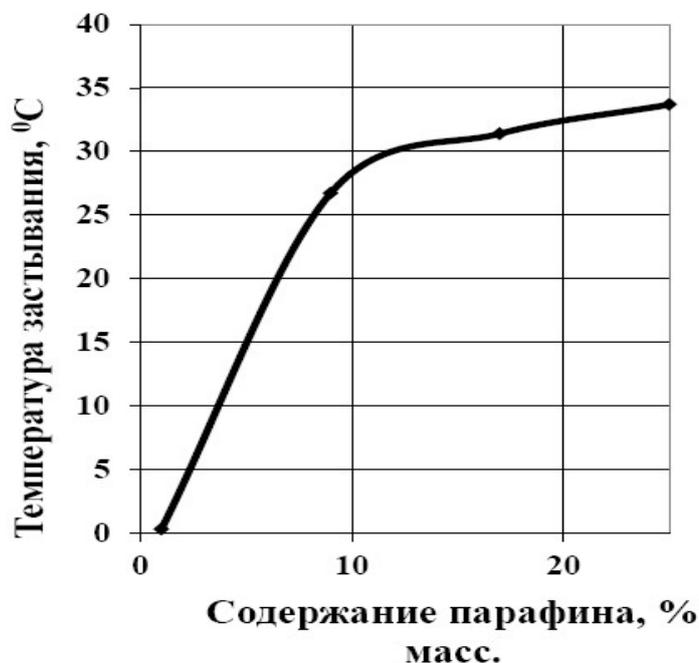


Рисунок 2.2 – Зависимость температуры застывания от содержания твёрдых парафинов

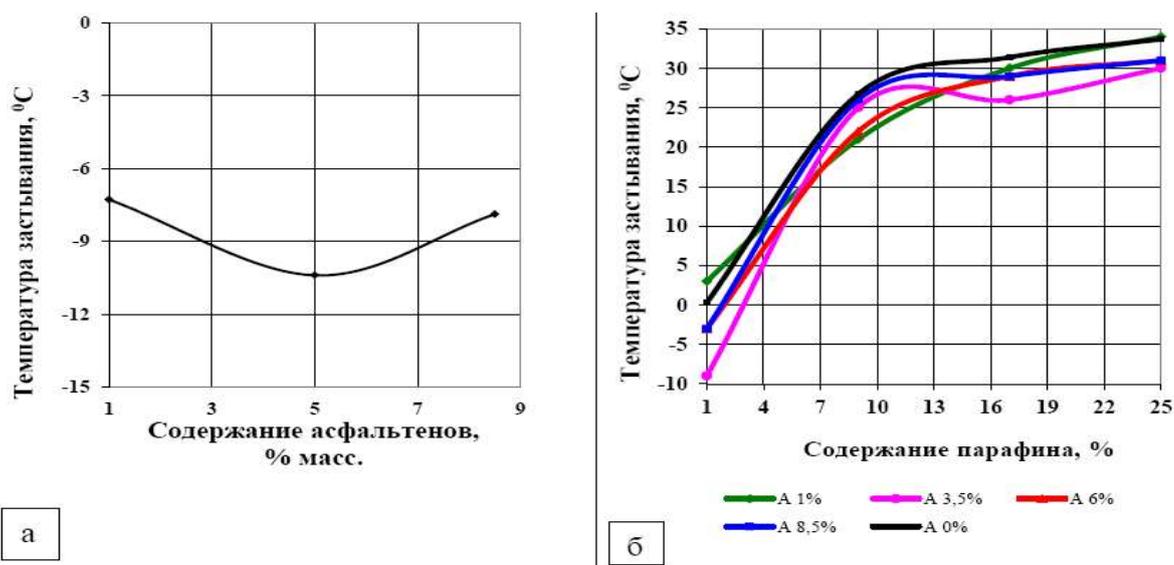


Рисунок 2.3 – Зависимость температуры застывания модельной смеси от содержания асфальтенов (а) и твердых парафинов (б)

2.3. Температура насыщения нефти парафином

Температура насыщения нефти парафином является одним из промышленных параметров, который определяют на этапе проектирования разработки нефтяного месторождения. Данный параметр является одним из косвенных методов, который позволяет оценить интенсивность запарафинивания нефтепромыслового оборудования. Технологию добычи, транспортировки и переработки нефти подбирают таким образом, чтобы ее температура оставалась выше температуры насыщения нефти парафином. Кроме того, если известна температура насыщения нефти парафином, а также распределение температуры по стволу скважины, то можно точно определить на какую глубину надо закачивать в пласт теплоноситель или химические реагенты для предотвращения образования твердой фазы [11].

Углеводороды в зависимости от их состава и условий залегания могут находиться в недрах в различных фазовых состояниях. В природных условиях нефти могут быть насыщены твердой фазой, так и не насыщены ей. Также возможно существование нефтей совместно с выделившейся из них твердой фазой. Во время разработки в результате изменения давления, температуры и газосодержания характерен переход некоторой части углеводородов из одного фазового состояния в другое. При этом меняется и температура насыщения нефти парафином [11].

Температурой насыщения нефти парафином называется та температура, при которой из нефти начинают выпадать кристаллы парафинов т.е в процессе ее изобарического охлаждения нефть из однофазного состояния переходит в двухфазное (нефть + твёрдая фаза парафинов) при состоянии термодинамического равновесия. Если нефть изобарически нагревается, то температурой насыщения нефти парафином та температура, при которой заканчивается процесс растворения кристаллов парафина в нефти, иными словами, закончен переход в однофазное состояние. Эти температуры совпадают, если процессы происходят в равновесных условиях.

Температура насыщения нефти парафином зависит от давления и температуры пласта. С понижением давления снижается и температура насыщения нефти парафином. Также на неё оказывает влияние и изменение количества растворенного газа, т.е. изменение газонасыщенности. Потеря нефтью части растворенного газа в процессе ее подъема по колонне лифтовых труб повышает температуру насыщения нефти парафином [11].

Разность температур насыщения пластовой нефти ($T_{\text{нас.пл.}}$) парафином и температурой пласта ($T_{\text{пл.}}$) характеризует величину насыщения нефти парафином в пластовых условиях. Так, при температуре $T_{\text{нас.пл.}} = T_{\text{пл.}}$ нефть принято считать насыщенной парафином; при $T_{\text{пл.}} - T_{\text{нас.пл.}} < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ нефть близка к насыщению; при $T_{\text{пл.}} - T_{\text{нас.пл.}} > 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ нефть недонасыщена парафином [28]. Температура насыщения нефти парафином может быть определена множеством способом. Лабораторией активно применяются несколько методов [29]:

- Реологический – основанный на детектировании изменений реологических свойств нефти при снижении температуры;

- Визуальный метод, заключающийся в наблюдении за процессом кристаллизации парафина (осаждения частиц) в исследуемом образце нефти в камере высокого давления (например, наблюдением за процессом в PVT-ячейке) при изобарическом снижении температуры. Предел чувствительности этого метода зависит от минимального размера частиц, который равен 10^{-6} м.

2.4. Расчётные способы определения температуры насыщения нефти парафином

Для оперативного определения температуры насыщения нефти парафином конкретной разрабатываемой залежи может быть использована зависимость, полученная Г.Ф. Требиным на основании обработки результатов экспериментальных данных свойств пластовых нефтей различных месторождений Урало-Поволжья, Западной и Восточной Сибири, республики Коми [11]

Для месторождений Удмуртии данная зависимость имеет вид:

$$T_{\text{нас}} = 19,457 \cdot \ln C_{\text{п}} - 0,8117 \quad (9)$$

где $T_{\text{нас}}$ – температура насыщения нефти парафином, $C_{\text{п}}$ – содержание парафинов, %. Достоверность аппроксимации этого уравнения: $R^2 = 0,8843$

В учебном пособии В.Н. Глущенко для расчёта температуры насыщения нефти парафином приведена формула ВНИИнефть, похожая на выражение 9, но использующая десятичный логарифм [30]:

$$T_{\text{нас}} = 34,084 \cdot \ln C_{\text{п}} + 11,398 \quad (10)$$

ООО «ПермНИПИнефть» для месторождений Пермского Прикамья использует данную эмпирическую зависимость [31]:

$$T_{\text{нас}} = 70,5 \cdot e^{-\left(\frac{3,686}{C_{\text{п}}}\right)} \quad (11)$$

В работе [32] указано, что $T_{\text{нас}}$ зависит не только от содержания парафинов, но и от наличия в нефти смол и асфальтенов. Авторами предложена следующая формула, в основе, которой лежит зависимость (11):

$$T_{\text{нас}} = 70,5 \cdot e^{-X} \quad (12)$$

$$X = 0,045 \cdot (\text{П} + \text{С} + \text{А}) + \frac{22,47}{(\text{П} + \text{С} + \text{А})} - 0,941 \quad (13)$$

где X – показатель степени, зависящий от суммарного содержания парафина, смол и асфальтенов в нефти, %.

В последнее время ряд зарубежных авторов используя модельные смеси различного состава, получили ряд предсказательных моделей, среди которых были также искусственные нейронные сети, созданные на основе многослойных персептронов. Целью данных экспериментов являлось создание корреляционных моделей для расчёта температуры насыщения нефти парафином. В качестве входных параметров использовались такие показатели как: удельная плотность, молекулярная масса и пластовое давление [33,34,35].

2.5. Определение содержания парафинов нефти с помощью ГЖХ

На текущий момент парафины нефти определяются согласно ГОСТ 11851-85. Согласно данному методу предполагается предварительное удаление смол и асфальтенов на адсорбционной колонке, наполненной силикагелем, с использованием различных растворителей. Данный процесс определения парафинов весьма трудоёмкий и требует значительных временных затрат [36].

Помимо этого, с данной методикой проявляется и ряд других проблем. Так в [37] сообщается, что имеется вероятность возникновения фракции, содержащей большое количество микрокристаллических парафинов, при осаждении асфальтенов петролейным эфиром, которые выпадают из нефти синхронно с асфальтенами, тем самым теряя из анализа высокомолекулярную часть твердых n-алканов, однако общее количество таких нефтей незначительно. Также, в случае преобладания в нефти нейтральных смол, которые хуже адсорбируются на силикагеле, может привести к их попаданию в фракцию, подготовленную для выделения твердых парафинов.

Коллективом авторов [37] предлагается использование капиллярной газожидкостной хроматографии в определении парафинов, поскольку он более точный, а также значительно сокращает время анализа. Другим коллективом авторов [38] используя метод ГЖХ анализа был изучен комплекс твердых углеводородов, полученных по ГОСТ 11851-85 (рисунок 2.4). Ими показано, что парафины, полученные этой методикой представлены алканами, начиная с n-эйкозана ($C_{20}H_{42}$). Максимум распределения нормальных алканов приходится на C_{24} - C_{25} . Углеводороды C_{16} и C_{19} – были обнаружены в следовых количествах в данном комплексе парафинов.



Рисунок 2.4 – Распределение нормальных алканов в комплексе твердых парафинов, выделенных вымораживанием по ГОСТ 11851-85

Зарубежом давно разработан и ныне действует стандарт по определению содержания н-парафинов в нефти газохроматографическим методом ASTM D5442 [39]. Суть метода заключается в количественном определении нефтяных парафинов в диапазоне C_{17} - C_{44} с использованием внутреннего стандарта (н- C_{16}) по результатам интегрирования скорректированной площади, которая в итоге и будет определять количество н-парафинов (рисунок 2.5).

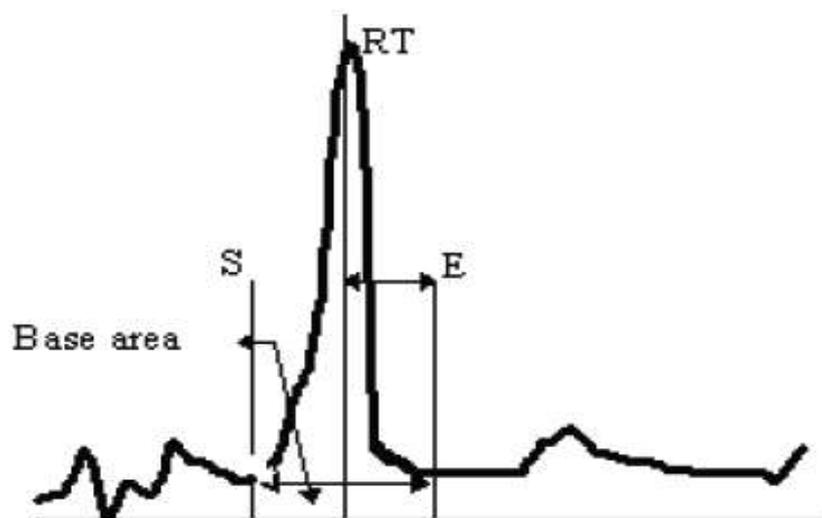


Рисунок 2.5 – Скорректированная площадь н-парафина

3. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

3.1. Множественный корреляционный и регрессионный анализ в оценке многомерных данных

Множественный корреляционный и регрессионный анализы уже много лет используются для исследования взаимосвязи различных природных явлений и процессов. Эти методы предназначены для оценки степени тесноты линейной связи между изучаемыми переменными. Иными словами, в определении частных и множественных коэффициентов корреляции и детерминации.

Основное назначение регрессионного анализа заключается в установлении вида стохастической зависимостей между переменными. Он устанавливает форму зависимости между одной переменной (Y), называемой также зависимой, и одной или несколькими переменными, рассматриваемых как независимые ($X_1, X_2 \dots X_n$) и принимающих некоторые заданные значения, но относящейся к этому набору данных. Зависимую переменную иногда называют предиктантом, а независимую – предиктором.

Рассчитанное таким образом уравнение можно использовать для оценки одновременного влияния нескольких выбранных факторов на данный процесс с целью его прогнозирования. Кроме того, этот метод позволяет определить относительное влияние на прогноз каждого фактора в отдельности, благодаря значениям коэффициентов при каждой независимой переменной. Помимо этого, можно также количественно оценить силу тесноты между зависимой и каждой независимой переменной, тем самым исключая «ненужные» переменные из уравнения регрессии.

Рассмотрим простейший случай на примере двух переменных X и Y связь между случайными величинами в линейном регрессионном анализе представляется уравнением прямой, имеющий вид $Y=aX+b$. Все переменные, входящие в уравнение регрессии, должны быть случайными непрерывными величинами. В случае, когда рассматривается зависимость Y от нескольких

независимых переменных $X_1, X_2, X_3 \dots X_m$ говорят о множественной линейной регрессии.

Модель множественной линейной регрессии – это уравнение вида:

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_mX_m \quad (14)$$

Где Y – зависимая переменная (предиктант, отклик); b_1 – коэффициенты уравнения; X_1 – независимые переменные (предикторы, факторы), $j=1, 2, \dots m$; m – количество предикторов. Процедуры множественной регрессии будут оценивать (вычислять) параметры уравнения, то есть коэффициенты $b_0, b_1, b_2, \dots b_m$. Величины $b_0, b_1, b_2, \dots b_m$ называются также регрессионными коэффициентами, где b_0 – свободный член уравнения [40].

Значимость уравнения регрессии можно проверить по критерию Фишера. Выдвигается нулевая гипотеза о равенстве всех коэффициентов уравнения регрессии нулю ($H_0: b_0 = b_1 = \dots = b_m = 0$). Рассчитывается F-статистика по формуле:

$$F_{\text{набл}} = \frac{R^2(n - m - 1)}{(1 - R^2)m} \quad (15)$$

где R^2 – коэффициент детерминации, характеризующий долю дисперсии Y , объясненную переменными X_i ($i = 1, 2, 3 \dots m$):

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_{\text{рассч}} - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (16)$$

По таблице F-распределения для заданного уровня значимости α и степеней свободы $\nu_1 = m, \nu_2 = n - m - 1$ находят критическое значение статистики $F_{\text{кр}}$. Гипотеза H_0 отклоняется на уровне значимости α , если $F_{\text{набл}} > F_{\text{кр}}$. В этом случае уравнение является значимым, т.е. хотя бы один из коэффициентов уравнения регрессии отличен от нуля. Для проверки значимости отдельных коэффициентов, т.е. гипотезы $H_0: b_j = 0$, где $j = 1, 2, \dots m$ используют t-критерий. Гипотеза H_0 отвергается на уровне значимости α , если $t_{\text{набл}} > t_{\text{кр}}$. В случае выполнения этого условия соответствующий коэффициент b_j значим. В противном случае коэффициент регрессии незначим, и

соответствующая переменная в модель не включается. Тогда реализуется алгоритм пошагового регрессионного анализа, состоящий в том, что исключается одна из незначительных переменных, которой соответствует минимальное по абсолютной величине значение $t_{\text{набл}}$. Затем вновь повторяют регрессионный анализ с числом переменных, уменьшенным на единицу. Алгоритм заканчивается с получением уравнения регрессии со всеми значимыми коэффициентами при переменных.

При описании зависимой переменной важную роль играет величина R^2 – называемая коэффициентом детерминации (определенности), где R – множественный коэффициент корреляции. Поскольку она является показателем качества модели, характеризуя адекватность выбранных переменных. Значения коэффициента детерминации расшифровываются следующим образом: например, если $R^2 = 0,4$, то только 40% исходной изменчивости могут быть объяснены выбранными предикторами X_i , а 60% остаются необъясненными. Важно иметь объяснение не для всей, то хотя бы для большей части исходной изменчивости. Значение R^2 является индикатором степени близости полученной модели к исходным данным. Значение R^2 , близкое к 1, показывает, что модель объясняет почти всю изменчивость соответствующей переменной. Нижняя значение для коэффициента детерминации зависит от конкретной области исследований и целей прогнозирования.

Все вышеперечисленные способы оценки качества полученного регрессионного уравнения являются предварительными. Основным методом оценки является – анализ остатков. Остатком называют разность фактического значения (экспериментального) и предсказанного по уравнению регрессии (рассчитанного) (рисунок 3.1). Анализ остатков является одним из способов проверки качества модели или степени адекватности математической модели регрессии [41].

Если остатки представляют собой ряд случайных независимых величин, распределенных по нормальному закону, это может служить обоснованием пригодности уравнения для прогнозных целей. Достаточно информативным в

этом случае является графическое представление зависимости остатков x или y . На графике остатки должны вести себя достаточно хаотично, не должно быть резких выбросов, закономерностей в чередовании знаков.

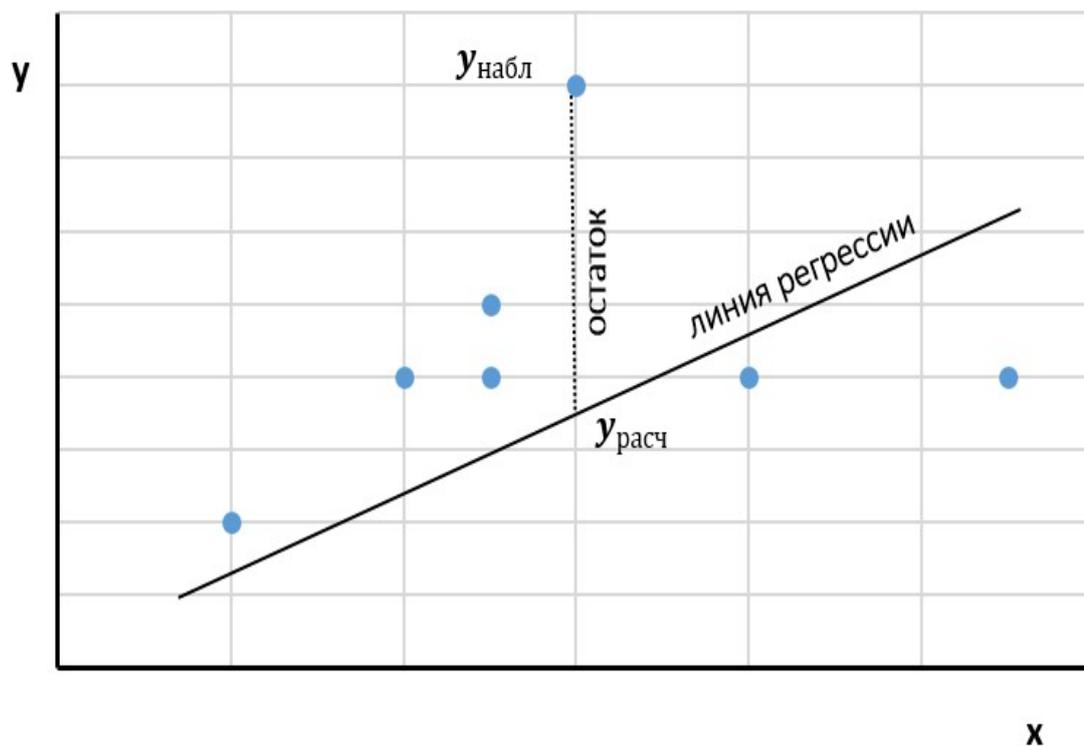


Рисунок 3.1 – Схема иллюстрации парной линейной регрессии

Если полученные остатки расположены вдоль оси абсцисс, то модель можно рассматривать как адекватную (рисунок 3.2, а). Если полоса расширяется, когда x или $y(x)$ возрастает, то это указывает на гетероскедастичность связи, т.е. на отсутствие постоянства дисперсии в зависимости от \bar{x} что делает необходимость преобразования зависимой переменной y . (рисунок 3.2, б). График, имеющий линейный тренд (рисунок 3.2, в), даёт повод для введения в модель дополнительной переменной. График, представленный на рисунке 3.2, г, показывает, что в модель должен быть введен квадратический член [42].

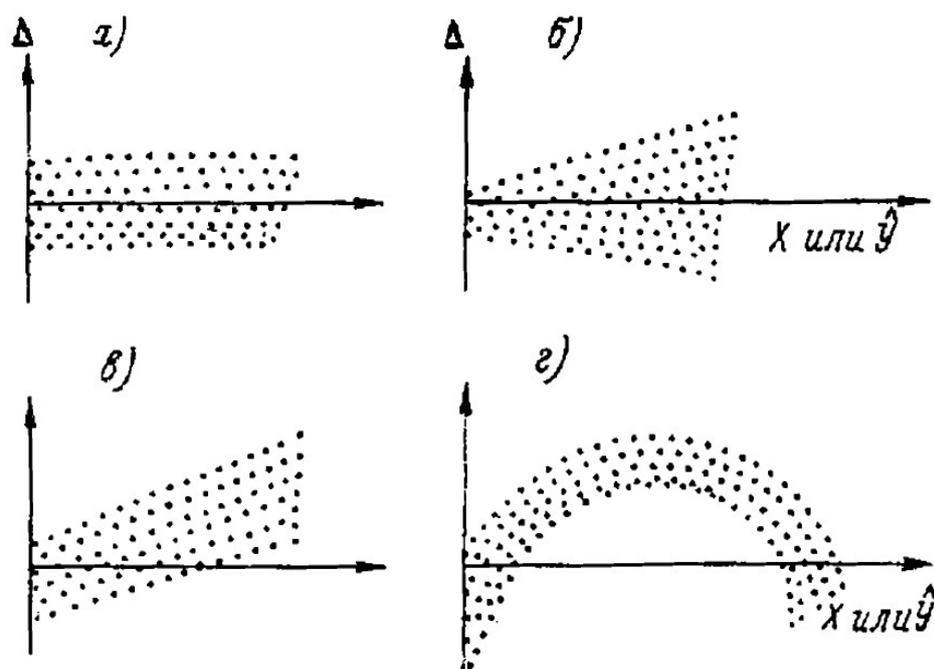


Рисунок 3.2 – Виды графиков остатков

3.2. Автоматический поиск нейронных сетей с использованием возможностей STATISTICA

В последнее время рост интереса к применению методов нейронных сетей (НС) можно объяснить их успешной реализацией в самых различных областях деятельности человека как например, решение различных задач прогнозирования или же классификации. Ключевыми особенностями нейросетевых методов моделирования являются сравнительная простота и возможность создания нелинейных моделей, что делает их незаменимыми при решении сложнейших многомерных задач, требующих учёта множества входных параметров. По своей природе нейронные сети нелинейны и поэтому представляют собой мощный метод моделирования, позволяющий воспроизводить чрезвычайно сложные зависимости, в отличие от «классических» формульных зависимостей.

На протяжении столетия в качестве основного метода в большинстве областей науки и техники использовалось линейное моделирование, поскольку для него хорошо разработаны методы оптимизации. Однако не везде есть

ситуации, когда его можно применить, и таких задач в современной науке насчитывается великое множество, поэтому из года в год растёт популярность методов создания нейронных сетей. На сегодняшний день, нейронные сети уже успешно справляются с задачами регрессии, где требуется спрогнозировать значение переменной. Такой переменной может быть завтрашняя цена акций, расход топлива и воды пр. В этих случаях в качестве выходной информации от модели требуется лишь одна числовая переменная.

Алгоритм создания нейронной сети «обучается» на конкретном примере. Пользователь НС подбирает репрезентативную выборку, имеющую связь с искомым параметром. После чего запускает алгоритм обучения, который автоматически воспринимает данные и создает под них нейронную сеть с подходящей структурой. От пользователя требуется небольшой набор необходимых знаний только о том, как следует отбирать и подготавливать к запуску алгоритма данные, выбрать ту или иную архитектуру сети и способность интерпретировать полученные результаты. При этом уровень знаний, необходимый для успешного создания и применения нейронных сетей, гораздо скромнее, чем, например, при использовании «классических» методов статистики [43].

Сама идея возникновения НС родилась в попытках смоделировать деятельность человеческого мозга. Воздействия, поступающие из внешней среды, воспринимаются мозгом, и, используя память, происходит обучение уже на собственном опыте. Ключевым моментом является понятие нейрона – специальной нервной клетки, являющейся элементарной единицей мозга, способной воспринимать, преобразовывать и распространять сигналы. Общая модель нейрона представлена такими элементами, как дендриты и аксон. Дендриты – это каналы ввода, поступающей информации. Аксон – канал вывода.

При возбуждении нейрон посылает сигнал по своему аксону, который соединен с дендритами других нейронов с помощью синапсов. Через синапсы сигнал передаётся другим нейронам, которые, в свою очередь, могут

возбуждаться или, наоборот, переходить в состояние торможения. Нейрон возбуждается, если суммарный уровень сигналов, пришедших в него, превышает некоторый уровень. Такой уровень называется порогом возбуждения или активации. Интенсивность сигнала, получаемого нейронами, зависит от активности синапсов.

Графически модель нейрона можно представить в виде, показанном на рисунке 3.3. Из него видно, что на вход нейрона поступают сигналы x , каждый из которых умножается на его вес w (для каждого сигнала имеется собственный вес); производится сложение преобразованных сигналов; результат преобразуется с помощью функции активации f и подаётся на выход нейрона.

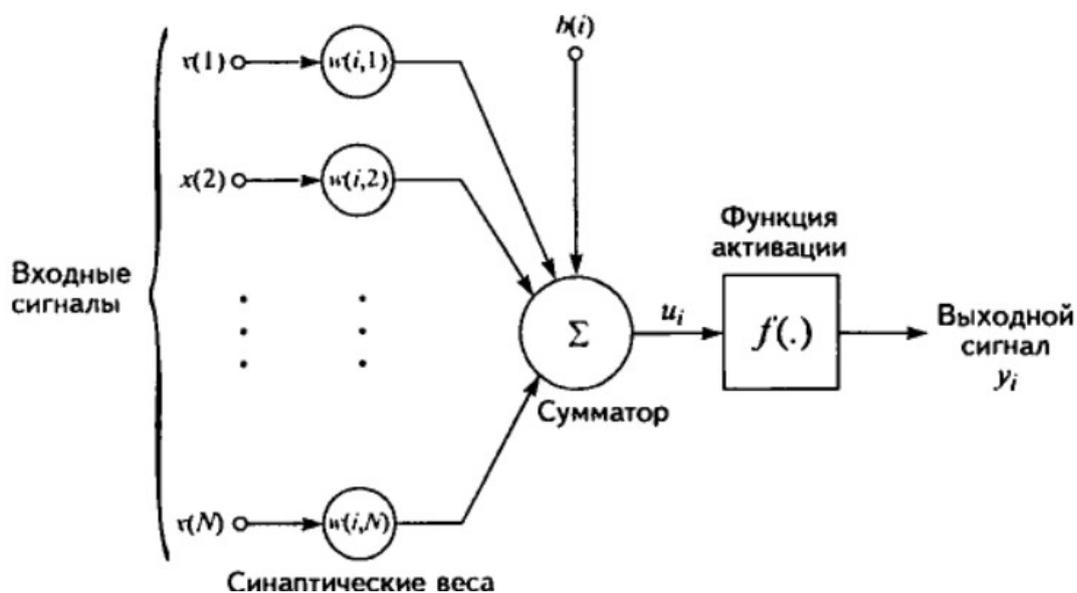


Рисунок 3.3 – Графическое представление модели нейрона

Типичный пример сети с прямой передачей сигнала показан на рисунке 3.4. Нейроны последовательно организованы в слои. Входной слой служит только для ввода значений входных данных. Каждый из скрытых и выходных нейронов соединен со всеми элементами предыдущего слоя.

Во время работы сети во входные элементы подаются некоторые значения входных переменных, затем последовательно обрабатывают нейроны промежуточных и передают сигнал на выходной слой. Каждый из них вычисляет собственное значение активации, беря взвешенную сумму выходов

элементов предыдущего слоя и вычитая из нее пороговое значение. Затем значение активации преобразуется посредством функции активации и в результате получается выход нейрона. После того, как уже вся сеть отработает, выходные значения элементов выходного слоя принимаются за выход всей сети в целом.

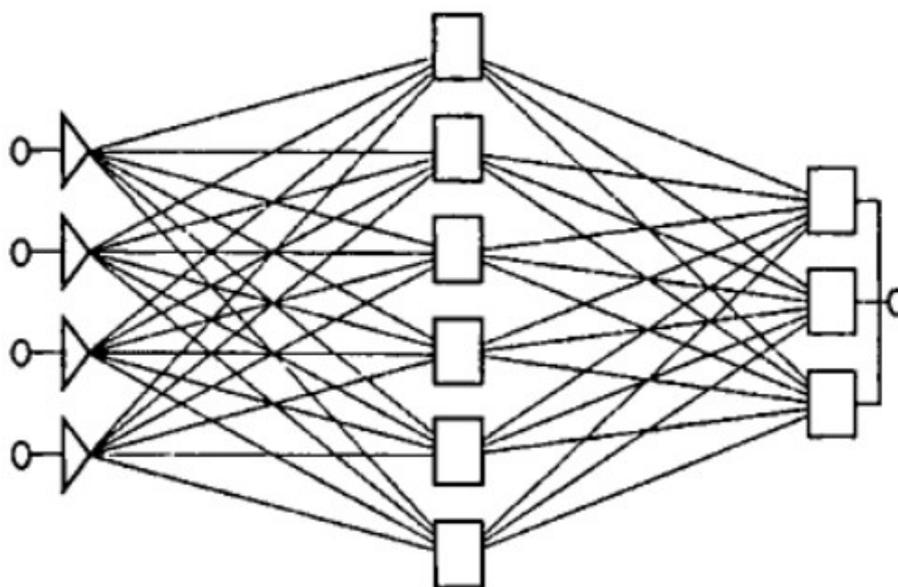


Рисунок 3.4 – Пример связи нейронов в сеть с входным и выходным слоем с одним промежуточным (скрытым) слоем

Архитектура сети, описанная выше, используется на данный момент, наиболее часто. Каждый элемент сети строит свою взвешенную сумму от входов с поправкой в виде слагаемого, затем пропускает эту величину активации через передаточную функцию, и таким образом получается выходное значение этого элемента. Такая архитектура носит название многослойного персептрона (MLP). Ключевым моментом алгоритма построения сети является разделение исходных данных на три неравнозначных группы: обучающую (самую большую из них $\frac{3}{4}$ от объёма всей выборки), контрольную и тестовую примерно одинакового объёма каждая [44].

На обучающей выборке проводится обучение самой сети. На данном этапе просчитываются основные параметры сети. Естественно, большая часть данных участвует именно в процессе обучения. По умолчанию в пакете

STATISTICA neural networks – эта часть выборки составляет 75%. Тестовая выборка проводит оценку точности результатов, данная выборка никак не участвует в обучении сети, поэтому на ней возможна оценка производительности сети. Контрольная выборка осуществляет контроль обучения. Если ошибка на контрольном множестве сильно завышена, то обучение НС (нейронной сети) останавливается. Возможен и обратный случай: если ошибка этого множества получилась заниженной, то имеет место «переобучение сети». Такое состояние НС необходимо избегать. Размер контрольной и тестовой выборок составляет 15% каждый по умолчанию в пакете neural networks.

Обучение нейронной сети, по своей сути – это подгонка свободных параметров с целью их адаптации к внешним «возмущающим» воздействиям. Процесс обучения может производиться различными способами. Различают обучение с учителем (supervised learning), контролирующим процесс обучения с помощью примеров с известными решениями, и обучения без учителя (unsupervised). Процесс обучения с учителем можно представить следующим образом. На вход обучаемой системы поступает сигнал из внешней среды. А копия этого сигнала поступает на вход учителя, который формирует правильный отклик (ответ). Отклик учителя сравнивается с выходным сигналом ученика. Разность между правильным откликом и откликом сети представляет собой ошибку, которую необходимо уменьшить с помощью изменения свободных параметров. Для этих целей строится сумма квадратов ошибок, которая представляет собой функцию свободных параметров сети. Обучения представляет собой процесс нахождения минимума этой функции.

Для того, чтобы определить сравнительную важность каждого параметра, входящего в сеть и при необходимости удалить лишнее из них для этих целей необходим так называемый «анализ чувствительности». Данный анализ носит как чисто информационную цель или же с его помощью произвести удаление тех входных параметров, имеющих низкое значение чувствительности к анализируемому (зависимому) показателю, тем самым

упростив структуру сети и число необходимых данных для расчёта без ухудшения качества получаемой модели в случае исключения этих переменных. Иными словами, входные переменные не являются независимыми. Они расположены в том порядке, который соответствует степени ухудшения качества модели при исключении из нее соответствующей переменной. На основании этого, каждой переменной, которая была задействована при создании нейронной сети присваивается свой условный «рейтинг».

Однако нельзя сказать, что анализ чувствительности способен абсолютно надежно определить «необходимость» нахождения той или иной переменной в структуре сети, поэтому необходимо проявлять осторожность при формировании выводов относительно выбора входных данных. Тем не менее, освоение данного метода оказывается чрезвычайно полезным на практике. Возможны ситуации, когда исследуется целый ряд моделей, с множеством входящих в них параметрами, то имеет смысл выделить только те ключевые переменные, которые всегда «важны» и имеют высокий показатель чувствительности относительно прочих других. При этом попутно определить переменные с низкой чувствительностью либо «сомнительные» переменные, способные менять свой рейтинг в разных созданных моделях. Как правило такие переменные могут содержать избыточную информацию, которую в последствии можно исключить в дальнейшем из рассмотрения [45].

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

4.1. Оценка формул расчётного определения температуры застывания / температуры текучести на лабораторной выборке

Формула (8), описанная в источнике [27] была проверена на выборке, включающей в себя одну тысячу экспериментальных наблюдений различных проб нефтей.

Данные взяты из лабораторных журналов и записей, исследованных ранее проб лабораторией ЛГиПН. Все эти нефти были когда-то отобраны из различных месторождений, скважин и пластов различных регионов и нефтегазодобывающих провинций нашей страны. Все эти данные, были накоплены за годы существования лаборатории с середины 90-х годов по наше время и использованы для характеристики флюидов исследуемых месторождений. Сюда включены, как поверхностные (устьевые) пробы нефти, так и разгазированные глубинные пробы (нефти без попутного газа приведенные к атмосферному давлению отобранные с помощью глубинных пробоотборников).

Выборка помимо температуры застывания включает в себя следующие параметры: Плотность (кг/м^3 при 20°C), вязкость ($\text{мм}^2/\text{с}$ 20°C), содержание асфальтенов (%), смол (%), парафинов (%), Фракционный состав (% объёмн.) НК (начало кипения), $\%_{100^\circ\text{C}}$, $\%_{150^\circ\text{C}}$, $\%_{200^\circ\text{C}}$, $\%_{250^\circ\text{C}}$, $\%_{300^\circ\text{C}}$ (доли отгона при данной температуре) будет в дальнейшем использована в этой работе не только для проверки на ней существующих формул, но и разработки собственных эмпирических зависимостей, а также построения нейронных сетей. Методология получения перечисленных параметров указана в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Выборка для анализа формул (и создания моделей) температуры застывания (1000 образцов)

Параметр	Обозначение	Методика определения	Единица измерения	Мин. значение параметра	Макс. значение параметра
Температура застывания	$T_{заст}$	ГОСТ 20287-91 (метод Б)	°С	-70	32
Молекулярная масса	ММ	ОСТ 153-39.2-048-2003	а.м.в.	101,2	414,2
Плотность	ρ (20°)	ГОСТ Р 51069-97	Кг/м ³	723,4	926,3
Кинематическая вязкость	ν	ГОСТ 33-2000	мм ² /с	5360,40	0,63
Асфальтены	А	ВНИИ НП	%	0,05	9,18
Смолы	С	ВНИИ НП	%	0,10	31,50
Парафины	П	ГОСТ 11851-85 (метод А)	%	0,04	31,00
Фракционный состав	НК, % T_{100} , % T_{150} , % T_{200} , % T_{250} , % T_{300} ,	ГОСТ 2177-99 (метод Б)	°С	–	–

Формула (8), учитывает только два входных параметра – это содержание парафинов и асфальтенов. Используя указанную выше выборку, было получено следующее значение средней абсолютной ошибки (Δ^t), которое указано в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Характеристика модели температуры застывания (формулы №8) на выборке данных из ЛГиПН

Входные параметры Эмпирической формулы	Средняя абсолютная ошибка ($ \Delta $), °С	Средняя абсолютная ошибка, °С после регрессирования полученных значений на экспериментальные, параметры регрессии	Воспроизводимость по ГОСТ 20287-91
Содержание парафинов, % Содержание асфальтенов, %	29,52°С	$ \Delta =11,28^\circ\text{C}$ $R^2=0,56$ SSE (станд ошибка) = 13,4°С	8°С

Критерием для оценки применимости формул используется выражение для определения средней абсолютной ошибки (по модулю) Δ^t [46].

$$|\Delta| = \frac{\sum_{i=1}^n |y_{\phi} - y_p|}{n} \quad (17)$$

где y_{ϕ} – фактическое значение исследуемого явления, y_p – расчётное значение исследуемого явления, n – число уровней рассматриваемого ряда.

Полученное значение средней абсолютной ошибки формулы (8) намного превосходит воспроизводимость по ГОСТ 20287-91. Тем не менее была отмечено, что, если провести анализ остатков (разность между экспериментальным и фактическими значениями) (рисунок 4.1), то будет заметна картина похожая на график «в» рисунка 3.2, из чего можно сделать вывод, что в данной формуле не учтена линейная независимая переменная.

В дальнейшем было принято решение регрессировать коэффициенты перед переменными уравнения (8), используя собственные данные методом получения линейной многофакторной регрессии, в результате чего получились следующие коэффициенты этого уравнения, приведенные ниже. Характеристика, полученного выражения также приведена в таблице 4.2.

$$T_{\text{заст}} = -43,86 - 3,66A + 11,32П + 0,37A^2 - 0,628П^2 + 0,0116П^3 \quad (18)$$

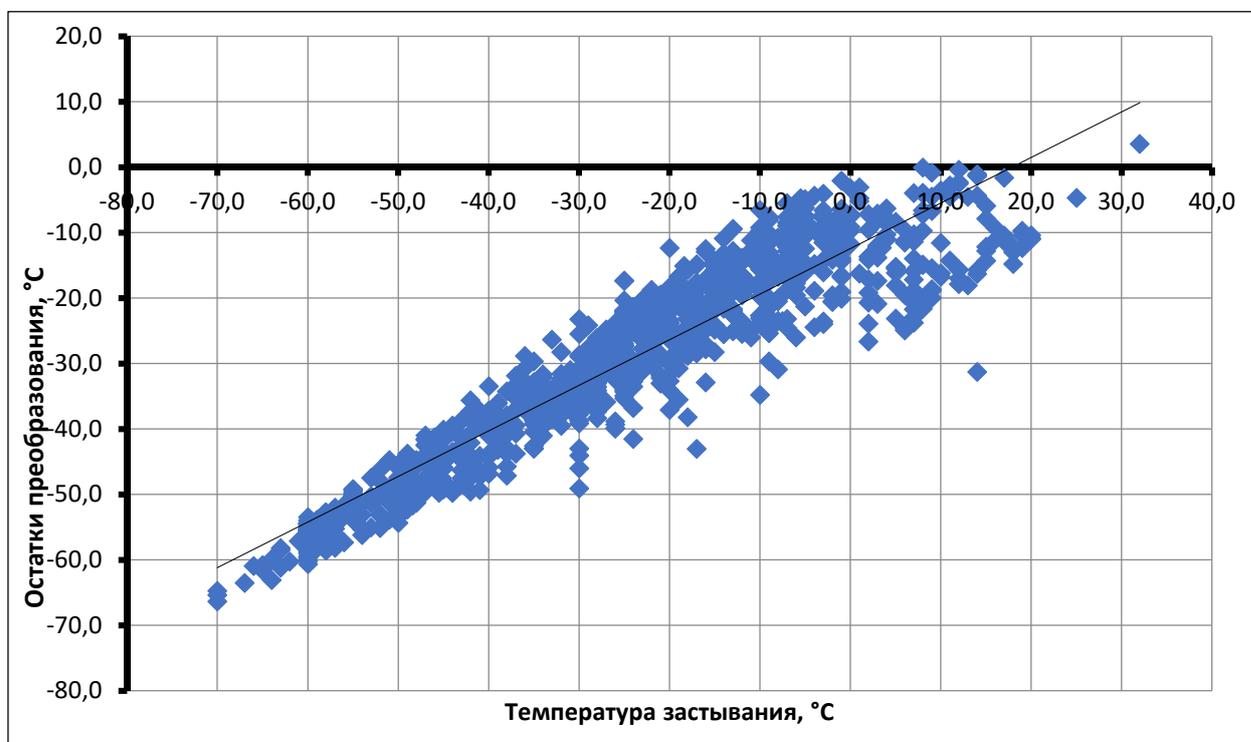


Рисунок 4.1 – Зависимость остатков от экспериментальной температуры застывания (по формуле 8)

Далее были проанализированы уравнение Махишвари и две формулы из справочника американского института нефти (формулы 1,6,7). Тем не менее необходимо учитывать тот факт, что данные выражения составлены для расчёта температуры текучести. Разница между этим параметром и температурой застывания описывалась выше в предыдущих разделах. Для этих целей была составлена отдельная выборка (таблица 4.3), учитывающая также и тот момент, что формулы 1,6 имеют определенные границы применимости, указанные в таблице №2.1 Выборка составлена таким образом, чтобы охватить широкий интервал температур застывания.

Таблица 4.3 – Выборка для анализа формул потери текучести (№№ 1,6,7) (50 образцов)

Параметр	Обозначение.	Методика определения	Единица измерения	Мин. значение параметра	Макс. значение параметра
Температура застывания	$T_{заст}$	ГОСТ 20287-91 (метод Б)	°C	-70	32
Молекулярная масса	ММ	ОСТ 153-39.2-048-2003	а.м.в.	101,2	414,2
Плотность	ρ (20°)	ГОСТ Р 51069-97	Кг/м ³	723,4	926,3
Фракционный состав	НК, % _{T100} , % _{T150} , % _{T20} , % _{T250} , % _{T300} ,	ГОСТ 2177-99 (метод Б)	°C	–	–

Отдельную сложность представляет уравнение 6, поскольку в своем составе оно имеет кинематическую вязкость, измеренную при 100°F (37,8 °C). В этой связи была взята одна из формул расчёта кинематической вязкости Риизи и Дуберта для восполнения недостающего входного параметра [24]:

$$\log_{v_{38(100^{\circ}F)}} = 4,39371 - 1,94733K_w + 0,12769k_w^2 + 3,2629 \cdot 10^{-4}API^2 - 1,18246 \cdot 10^{-2}K_wAPI + \frac{0,17161k_w^2 + 10,9943(API) + 9,50663 \cdot 10^{-2}(API)^2 - 0,86021K_w(API)}{(API) + 50,3642 - 4,78231K_w} \quad (19)$$

где API – вес в градусах API (American Petroleum Institute), определяемый по формуле [24]:

$$API_{gravity} = \frac{141,5}{SG(at\ 60^{\circ}F)} - 131,54 \quad (20)$$

SG – удельная плотность, найденная при 15 °C;

K_w – Ватсон фактор, который можно получить несколькими путями [24].

Первый – имея нормальную температуру кипения T_b :

$$k_w = \frac{(1,8T_b)^{1/3}}{SG} \quad (21)$$

Либо же, используя удельную плотность (SG) и молекулярную массу (M):

$$k_w = 4,5579M^{0,15178}SG^{-0,84573} \quad (22)$$

Таким образом на выборке из 50 образцов, были получены следующие значения средней абсолютной ошибки в сравнении с температурой застывания, которые указаны в таблице 4.4 Анализ остатков исследуемых эмпирических уравнений представлен на рисунке 4.2 (А,Б,В)

Таблица 4.4 – Анализ уравнений расчёта температуры текучестей (формулы №№ 1,6,7) на выборке данных из ЛГиПН в сравнении с экспериментальными значениями температуры застывания.

Анализируемое выражение	Входные параметры эмпирической формулы	Средняя абсолютная ошибка ($ \Delta $), °C	Воспроизводимость по ГОСТ 20287-91
Формула №1 (без учёта кинематической вязкости)	MeABP (T_{10}, T_{50}, T_{90})*, SG	18,7	8°C
Формула №6 (без учёта кинематической вязкости)	MeABP (T_{10}, T_{50}, T_{90}), SG, $v_{100^{\circ}F}$	15,0	
Формула №7 (Махишвари)	$T_{10}, T_{50}, T_{90}, SG$	95,2	

* – Для расчёта средней значащей температуры кипения необходимо задание температур отгона 10%, 50%, 90% (объёмн.).

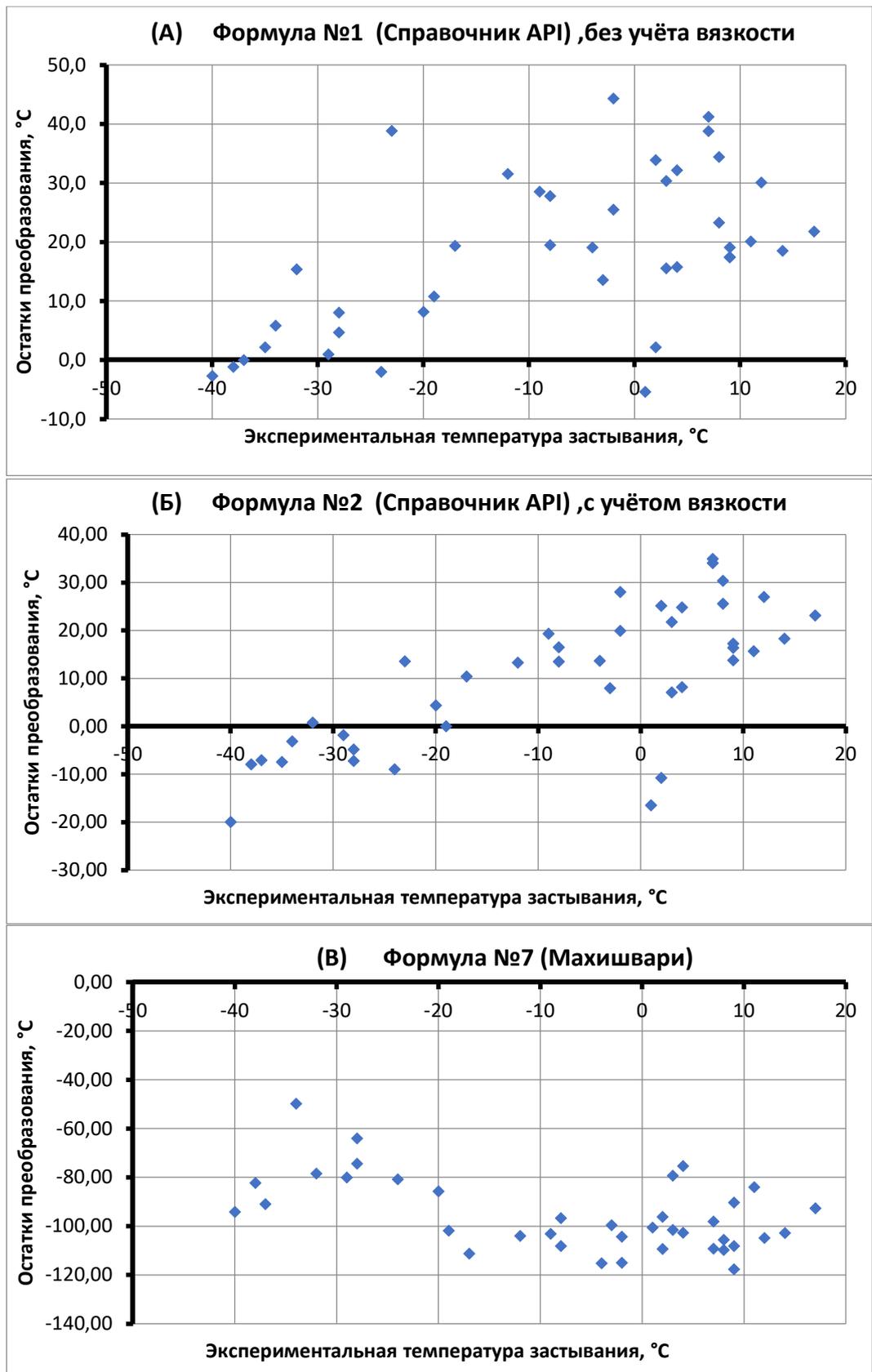


Рисунок 4.2 – Зависимость рассчитанных остатков от экспериментальной температуры застывания

Особый интерес может представлять график, полученных остатков формулы (7) (Аспирит С. Махишвари). Полученное значение остатков ложится на горизонтальную линию, помимо этого сама линия расположена ниже оси независимой переменной (абсцисс). Такой вид графика даёт основание для введения в модель Махишвари только лишь дополнительной константы (свободного члена) в его выражение. Тогда измененное выражение примет вид:

$$PP = -122,0996SG + 0,4125T_{10\%} + 0,216T_{50\%} - 0,1774T_{90\%} + 64.9674 \quad (23)$$

Исходное уравнение:

$$PP = -122,0996SG + 0,4125T_{10\%} + 0,216T_{50\%} - 0,1774T_{90\%} - 40,0326 \quad (7)$$

К значению свободного члена модели Махишвари было прибавлено 105°С для минимизации средней абсолютной ошибки). В результате, средняя абсолютная ошибка сократилась до 6,5 °С на данной выборке. Поскольку в [26] не указано никаких ограничений на диапазон применения этого выражения, имеет дальнейший смысл проверить и скорректировать эту модель уже на большем множестве.

4.2. Получение модели для определения температуры застывания

Используя выборку из тысячи экспериментальных значений, описанную в предыдущем разделе (4.1) была предпринята попытка создания собственной модели для расчёта температуры застывания.

Первым шагом произведен расчёт коэффициентов корреляции температуры застывания от плотности (ρ , кг/м³ при 20°С), вязкости (ν , мм²/с 20°С), Молекулярной массы (ММ, а.е.м.), содержания асфальтенов (А, %), смол (С, %), парафинов (П, %), фракционного состава (% объёмн.) НК (начало кипения), %_{100°С}, %_{150°С}, %_{200°С}, %_{250°С}, %_{300°С} (доли отгона при данной температуре). Полученные результаты показаны в таблице 4.5. Из них видно, что наибольшее влияние на температуру застывания оказывает содержание парафинов. Если построить график зависимости температуры застывания от содержания парафинов на лабораторной выборке, то можно увидеть, что

полученная функция похожа с тем, что получила Иванова И.В. в своей диссертационной работе (рисунок 4.3 и рисунок 2.4) [27].

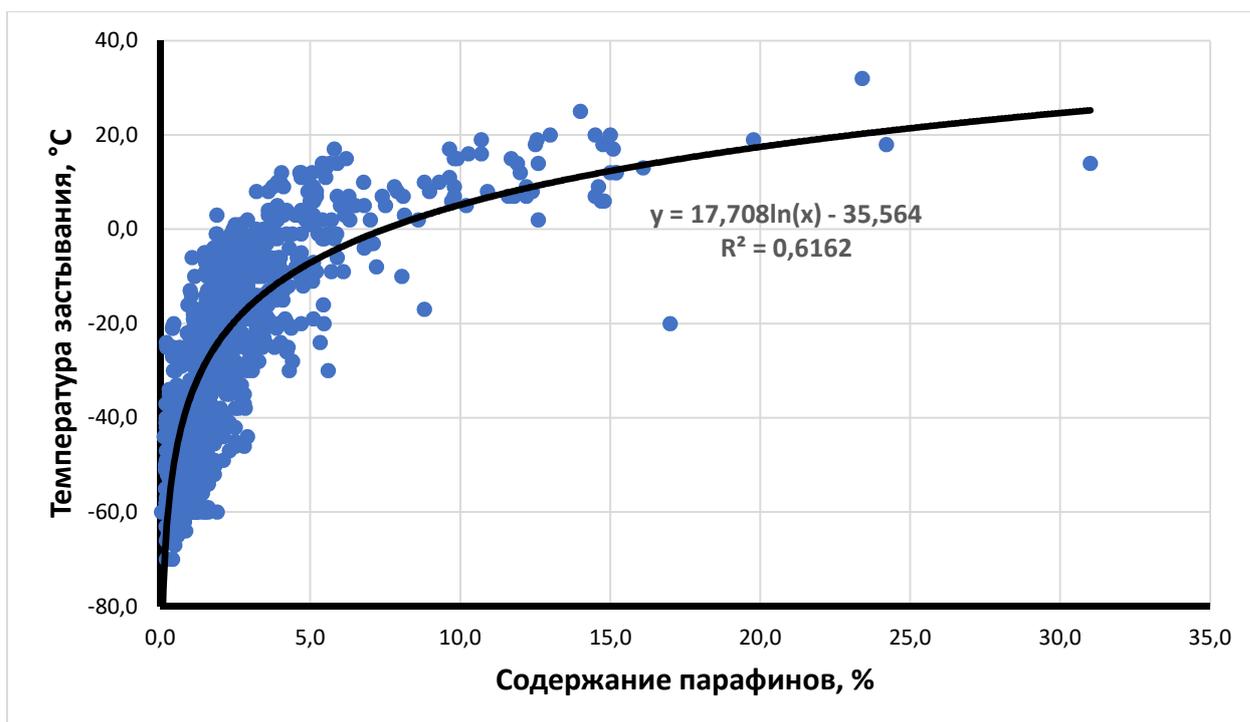


Рисунок 4.3 – Зависимость температуры застывания от содержания парафинов в лабораторной выборке

Таблица 4.5 – Коэффициенты корреляции температуры застывания с известными параметрами

Параметр нефти	ММ	ρ	ν	Асф. (А)	Смолы	Параф. (П)
Коэффициент корреляции	-0,22	-0,05	-0,07	0,24	-0,06	0,67
Параметр нефти	НК	% _{100°C}	% _{150°C}	% _{200°C}	% _{250°C}	% _{300°C}
Коэффициент корреляции	-0,25	-0,06	0,04	0,08	0,10	0,11

Для построения многофакторной линейной регрессии были выбраны параметры, имеющие коэффициент корреляции с температурой застывания выше 0,2. Критерием отбора компонентов получаемой модели являлся множественный коэффициент корреляции (R^2). В результате перебора зависимостей и параметров, максимально близко описывающих температуру застывания, была получена следующая итоговая модель:

$$T_{\text{заст}} = -4,93 \cdot \left(\Pi \left(\frac{1}{\ln(\text{MM})}\right)\right)^2 + 96,632 \cdot \left(\Pi \left(\frac{1}{\ln(\text{MM})} \cdot \frac{1}{\ln(\text{НК}+0,1)}\right)\right)^2 + 37,225 \cdot \left(e^{\left(\frac{-1 \cdot \text{MM}}{\Pi \cdot (\text{НК}+0,1)}\right)}\right)^2 + 7,217 \cdot \ln(\Pi \cdot A + 1) - 136,469 \quad (24)$$

Характеристики полученной модели представлены в таблице 4.6. Анализ остатков показан на рисунке 4.4

Таблица 4.6 – Характеристики созданной модели определения температуры застывания

Входные параметры эмпирической формулы	Средняя абсолютная ошибка ($ \Delta $), °С	R^2 ; SEE (стандартная ошибка регрессии), °С	Воспроизводимость по ГОСТ 20287-91
$M_n, A, \Pi, \text{НК}$	9,71	$R^2 = 0,69$; SEE = 11,74°С	8°С

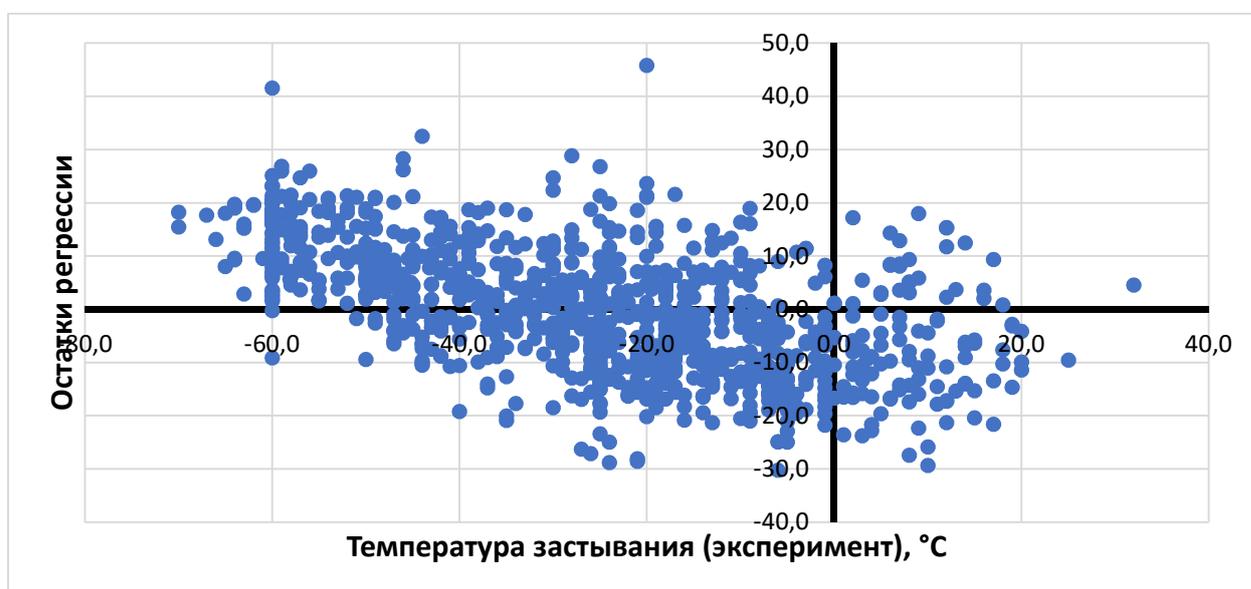


Рисунок 4.4 – Зависимость рассчитанных остатков от экспериментальной температуры застывания

F и t-статистика рассчитанной модели говорит о значимости полученного регрессионного уравнения и входящих в него коэффициентов. Остатки регрессии (рисунок 4.4), в целом, попадают в горизонтальную полосу. Но, тем не менее, имеют тенденцию к завышению средней ошибки при определении температуры застывания в области от -40 до -70°С.

4.3. Создание нейронной сети по определению температуры застывания с помощью STATISTICA neural networks

Создание нейронной сети по определению температуры застывания осуществлялась с помощью пакета «neural networks» программного продукта STATISTICA. В качестве исходных данных была взята и использованная ранее в работе выборка, описанная в разделе 4.1 (таблица 4.1). Перед обучением сети выборка была разделена на 3 множества в соотношении, указанным по умолчанию в программе (80% обучающее множество, 10% тестовое множество и 10% контрольное множество). Максимальное число скрытых слоёв задано 20. Результатом расчёта задаётся 5 моделей НС из которых выбирается самая производительная (лучшим коэффициентом корреляции в трёх множествах).

После получения первых сетей (первых 5 штук) была произведена оценка их «чувствительности» к входным параметрам (таблица 4.7). В целях минимизации входных параметров была создана вторая нейросеть, из которой было исключено два параметра из последующих расчётов для минимизации необходимой входящей информации и упрощения структуры сети без сильного снижения точности её работы, поскольку они не будут оказывать значительного влияния в работе сети. Такими параметрами стали значения вязкости и содержания смол. Температура начала кипения не была исключена из этого списка, поскольку она определяется вместе с другими параметрами при определении фракционного состава нефти.

Таблица 4.7 – Анализ чувствительности нейронных сетей к входящим параметрам при определении температуры застывания

Параметр нефти	ММ	ρ	ν	Асф. (А)	Смолы (С)	Параф. (П)
Значение чувствительности	1,474	1,118	1,002	1,310	0,994	4,202
Параметр нефти	НК	% _{100°C}	% _{150°C}	% _{200°C}	% _{250°C}	% _{300°C}
Значение чувствительности	1,064	1,154	2,551	1,442	1,707	1,197

Для оценки полученных НС приведены значения средней абсолютной ошибки, показатель эффективности обучения сети (аналог коэффициента корреляции приведенный отдельно для расчётного, тестового и контрольного множества), а также графики: зависимость экспериментальных значений от полученных значений на тестовой выборке (не учувствовавшей в обучении сети, данные элементы выбираются из множества произвольным образом программой Statistica, рисунки 4.5.а,б), а также график колебания средних абсолютных ошибок по всей этой выборке (рисунки 4.5 в,г).

В результате работы было получено две НС с различными входящими параметрами, указанными в таблице 4.8. При исключении двух из них, новая НС увеличила среднюю абсолютную ошибку на 0,34 °С.

Таблица 4.8 – Анализ работы нейросети по расчёту температуры застывания нефти на выборке данных из ЛГиПН в сравнении с экспериментальными значениями температуры застывания.

Архитектура НС	Входные параметры НС	Средняя абсолютная ошибка ($ \Delta $), °С	Эффективность обучения (корреляция для выборки)		
			Обучающая	Контрольная	Тестовая
12-4-1	ММ, ρ , ν , А, С, П, НК, % _{100°С} , % _{150°С} , % _{200°С} , % _{200°С} , % _{250°С} , % _{230°С} ,	5,88	0,934	0,914	0,914
10-5-1	ММ, ρ , А, П, НК, % _{100°С} , % _{150°С} , % _{200°С} , % _{200°С} , % _{250°С} , % _{230°С} ,	6,22	0,914	0,910	0,917

Обе полученные НС имеют среднюю абсолютную ошибку много ниже 8 °С. Данный факт говорит о том, что им удалось не только превзойти качеством «классические» модели (формулы), но и пройти «границу» воспроизводимости методики ГОСТ 20287-91. Созданные НС пригодны для «предсказания» значений температуры застывания.

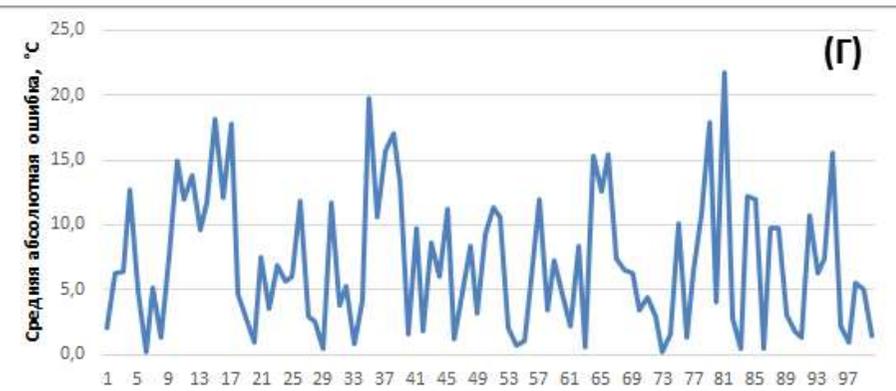
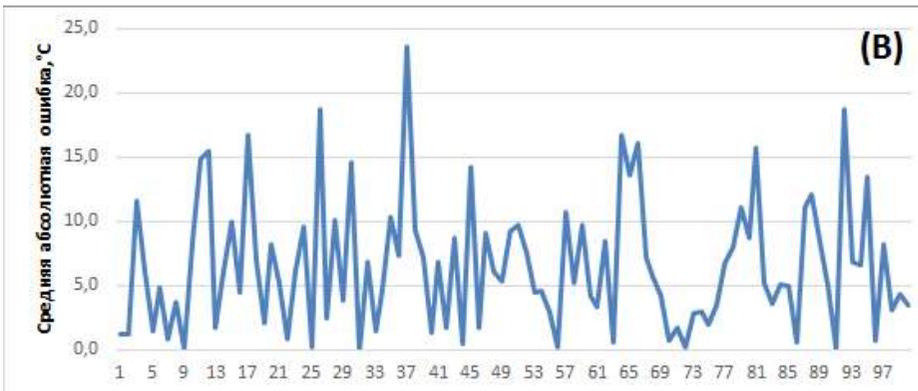
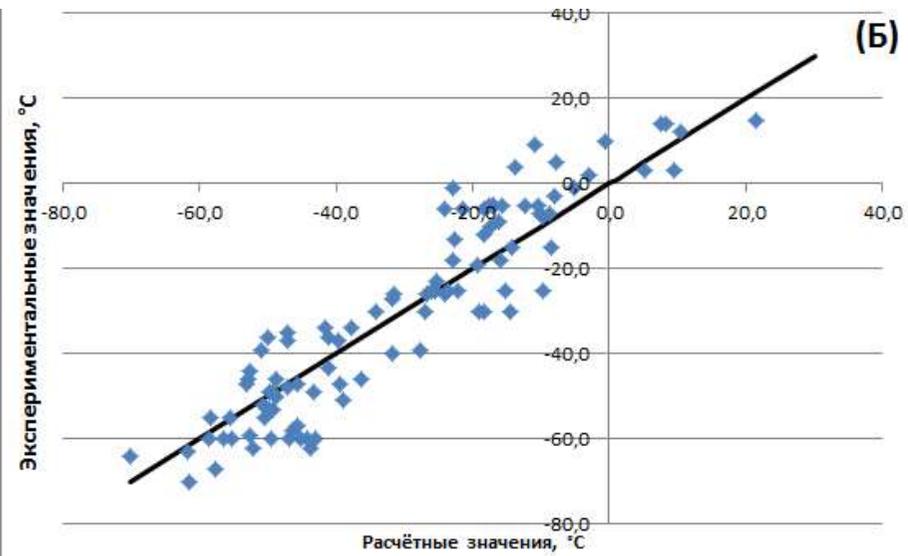
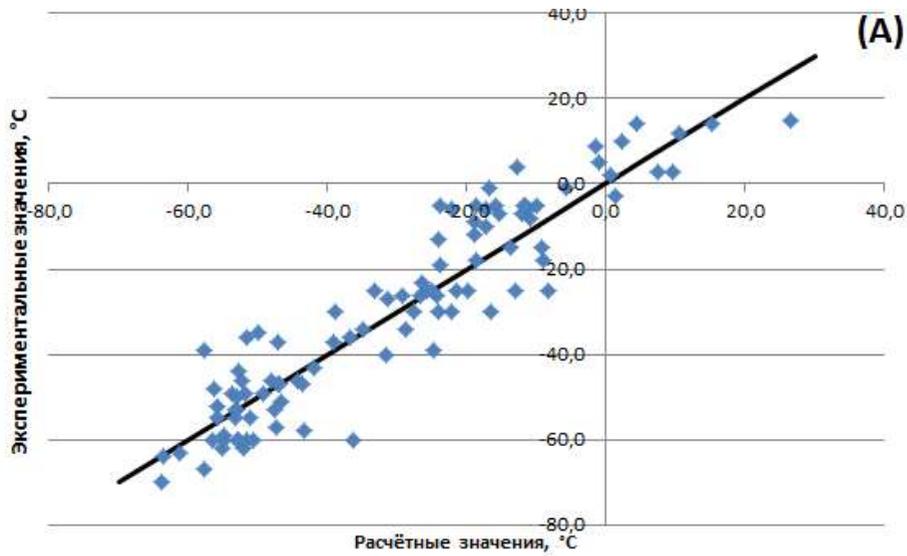


Рисунок 4.5 – Зависимость расчётных значений от экспериментальных (а,б), колебание средней абсолютной ошибки (в,г)

4.4. Оценка формул расчётного определения температуры насыщения нефти парафином

Для проверки формул определения температуры насыщения нефти парафином, а также последующего её использования в создании нейронных сетей была составлена выборка из 312 образцов, включающая в себя следующие параметры, которые отображены в таблице 4.9.

Таблица 4.9 – Выборка для анализа формул (и построения моделей) температуры насыщения нефти парафином (312 образцов)

Параметр	Обозн.	Методика определения	Единица измерения	Мин. значение параметра	Макс. значение параметра
Температура насыщения нефти парафинами	$T_{нас}$	ОСТ 39.034-76	°C	-15,00	59,00
Относительная молекулярная масса	ММ	ОСТ 153-39.2-048-2003	а.м.в.	129,00	375,40
Плотность	ρ (20°)	ГОСТ Р 51069-97	Кг/м ³	723,40	926,30
Асфальтены	А	ВНИИ НП	%	0,01	10,85
Смолы	С	ВНИИ НП	%	0,22	18,20
Парафины	П	ГОСТ 11851-85 (метод А)	%	0,18	33,30
Фракционный состав	НК, % T_{100} , % T_{150} , % T_{200} , % T_{250} , % T_{300} .	ГОСТ 2177-99 (метод Б)	°C		

Ключевым входящим параметром, используемых в формулах 9-11 является содержание парафинов, а для формулы 12 используются значения содержания смол и асфальтенов, поэтому эти параметры также добавлены для рассмотрения. Критерием для оценки применимости формул, как и в ранее рассмотренных случаях используется выражение для определения средней абсолютной ошибки Δ^t [46]. Результаты её расчёта, используя подобранную выборку, для каждого из описанных ранее выражений сведены в таблицу 4.10

Таблица 4.10 – Анализ формул расчёта температуры насыщения нефти парафином

№ формулы	Входные параметры эмпирической формулы	Средняя абсолютная ошибка ($ \Delta $), °С
Формула 9	П	10,71
Формула 10	П	8,02
Формула 11	П	9,15
Формула 12 (13)	П, С, А	10,98

Наименьшей ошибкой на лабораторной выборке обладают формулы ВНИИнефть и ООО «ПермНИПИнефть» имея значения в 8,02 °С и 9,15 °С соответственно. Формула 12, описанная в работе [32], несмотря на то, что учитывает значения содержания смол и асфальтенов показала наибольшую ошибку из всех.

4.5. Получение эмпирической модели и создание нейронной сети для расчёта температуры насыщения нефти парафином

Для обнаружения наличия связи температуры насыщения нефти парафином с другими физико-химическими параметрами нефти был произведен корреляционный анализ на описанной в предыдущей главе выборке, результаты которого приведены в таблице 4.11. Наибольшая связь наблюдается с содержанием парафинов, а также другим низкотемпературным свойством нефти – температурой застывания. Также весьма интересными стали результаты машинного обучения, поскольку анализ чувствительности на той же самой выборке (таблица 4.12) выявил отсутствие наличия связи с другими параметрами, кроме уже вышеперечисленных.

Таблица 4.11 – Коэффициенты корреляции температуры насыщения нефти парафинами с параметрами выборки

Параметр нефти	ММ	ρ	Асф. (А)	Смолы	Параф. (П)	НК
Коэффициент корреляции	-0,19	-0,18	0,09	-0,15	0,70	-0,24
Параметр нефти	% _{100°С}	% _{150°С}	% _{200°С}	% _{250°С}	% _{300°С}	T _{заст}
Коэффициент корреляции	-0,08	-0,04	0,08	0,09	0,12	0,78

Таблица 4.12 – Анализ чувствительности нейронных сетей к входящим параметрам при определении температуры насыщения нефти парафином

Параметр нефти	ММ	ρ	Асф. (А)	Смолы	Параф. (П)	НК
Значение чувствительности	1,06	1,00	1,00	0,99	1,33	1,03
Параметр нефти	% _{100°С}	% _{150°С}	% _{200°С}	% _{250°С}	% _{300°С}	$T_{заст}$
Значение чувствительности	0,99	1,01	0,99	0,99	0,99	1,78

В дальнейшем была проведена работа по поиску и созданию классических моделей с этими параметрами. Получено две эмпирические зависимости. Одна из которых имеет похожую с исследованными выражениями логарифмическую функцию, той лишь разницей, что к значению содержания парафинов добавляется единица, чтобы после логарифмирования не получить 0 при содержании парафинов равным 1%. Что, на наш взгляд, является одним из недостатков существующих выражений по определению температуры насыщения нефти парафином, использующих логарифмическую зависимость.

К достоинству как первой, так и второй модели можно отнести то, что выборка, на которой они основываются, не ограничена нефтями какого-либо одного месторождения. Во второй модели была включена температура застывания, имеющая хорошую связь с температурой насыщения нефти парафином, позволяя тем самым повысить точность последней модели. Характеристики полученных моделей показаны в таблице 3.13.

Первая модель:

$$T_{нас} = 10,253 \cdot \ln(\Pi + 1) + 11,3972 \quad (25)$$

Вторая модель:

$$T_{нас} = 9,327 \cdot \ln(\Pi + 1) + 0,157 \cdot T_з + 11,980 \quad (26)$$

Вторая модель имеет сравнительно меньшую среднеквадратичную и абсолютную ошибку, чем первая, но использует два входных параметра, что является её главным недостатком.

Далее, на таких же входных параметрах, как и во второй модели была создана нейронная сеть. Однако в этой ситуации не удалось добиться значительного снижения среднеквадратичной ошибки (таблица 3.13). Результаты работы данной нейросети схожи с работой второй эмпирической модели (рисунок 4.6 и 4.7), что, в свою очередь, ставит под сомнение её целесообразность. Одной из причин данного недостатка может являться меньший размер выборки для температуры насыщения нефти парафином (всего 312 значений против 1000 для температуры застывания), поскольку могло не хватить полноценного количества данных для обучения НС. Также наиболее вероятной причиной может быть низкая точность определения входящих параметров сети, как например температура застывания, имеющая воспроизводимость результатов 8°C.

Таблица 3.13 – Сравнение моделей (25, 26) и нейросети для определения температуры насыщения нефти парафином

№ Формулы	Входные параметры эмпирической формулы	Средняя абсолютная ошибка ($ \Delta $), °C	R^2 ; SEE (стандартная ошибка регрессии), °C		
			Обучающая	Контрольная	Тестовая
25	П	7,1	0,65 ; 7,75		
26	П, $T_{заст}$	5,7	0,68 ; 7,47		
Архитектура НС	Входные параметры НС	Средняя абсолютная ошибка ($ \Delta $), °C	Эффективность обучения (корреляция для выборки)		
			Обучающая	Контрольная	Тестовая
2-4-1	П, $T_{заст}$	5,37	0,854	0,815	0,869

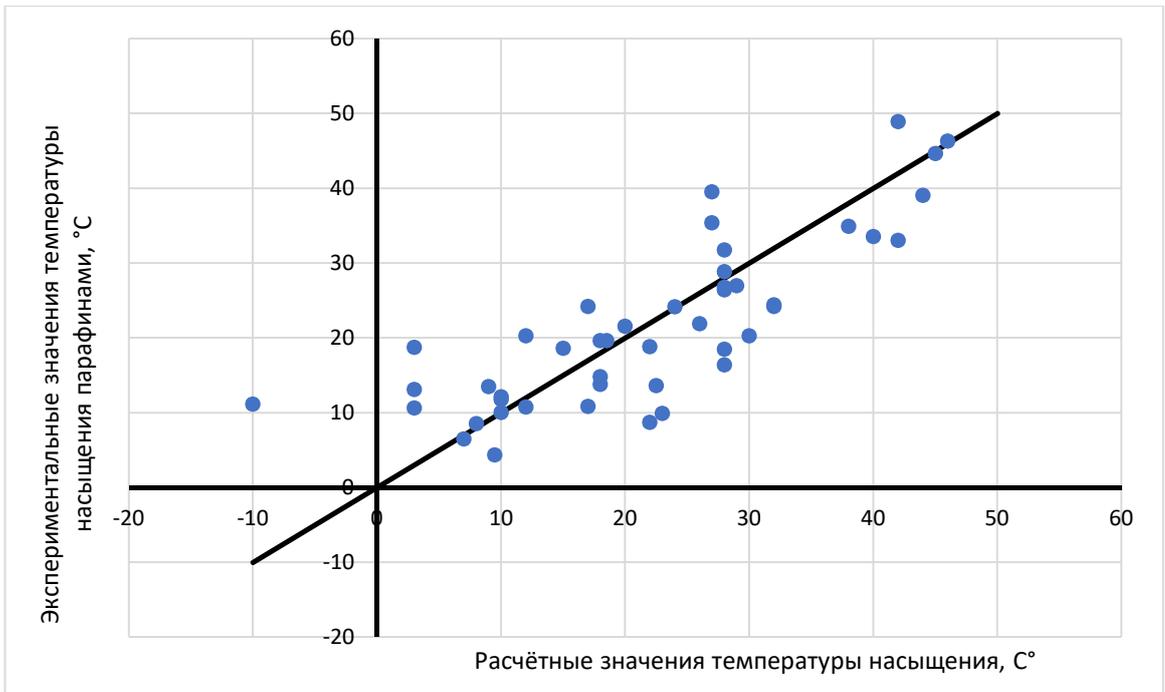


Рисунок 4.6 – Зависимость расчётных значений температуры насыщения нефти парафинами от экспериментальных

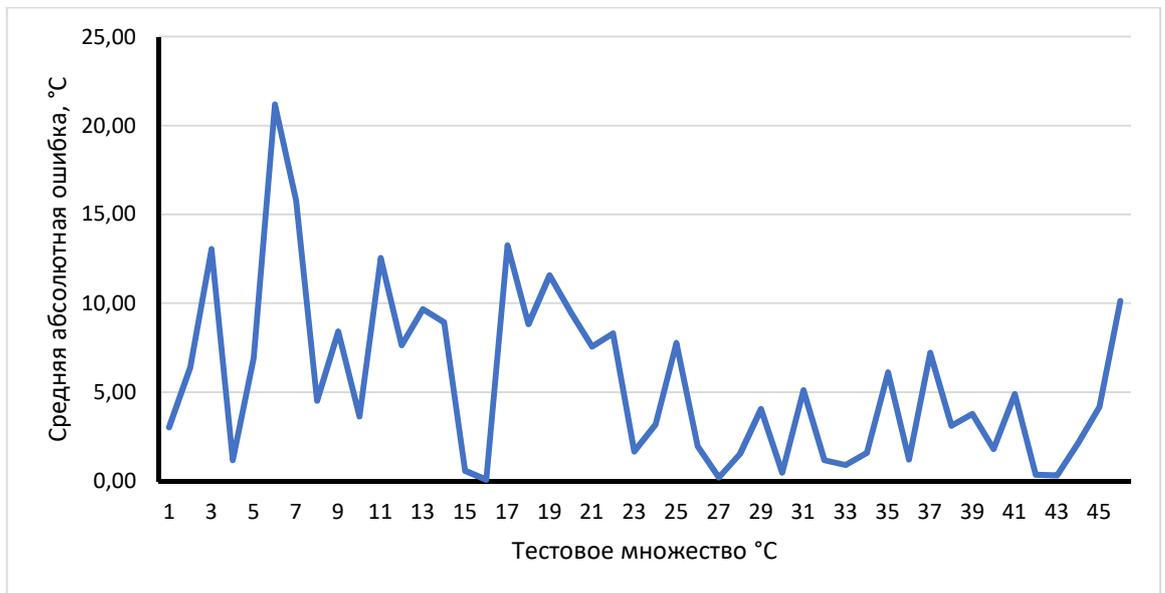


Рисунок 4.7 – Колебание средней абсолютной ошибки при работе созданной модели нейросети для расчёта температуры насыщения нефти парафином

4.6. Определение содержания n-парафинов нефти используя ГЖХ данные имитированной дистилляции нефти по ГОСТ Р 54291-2010

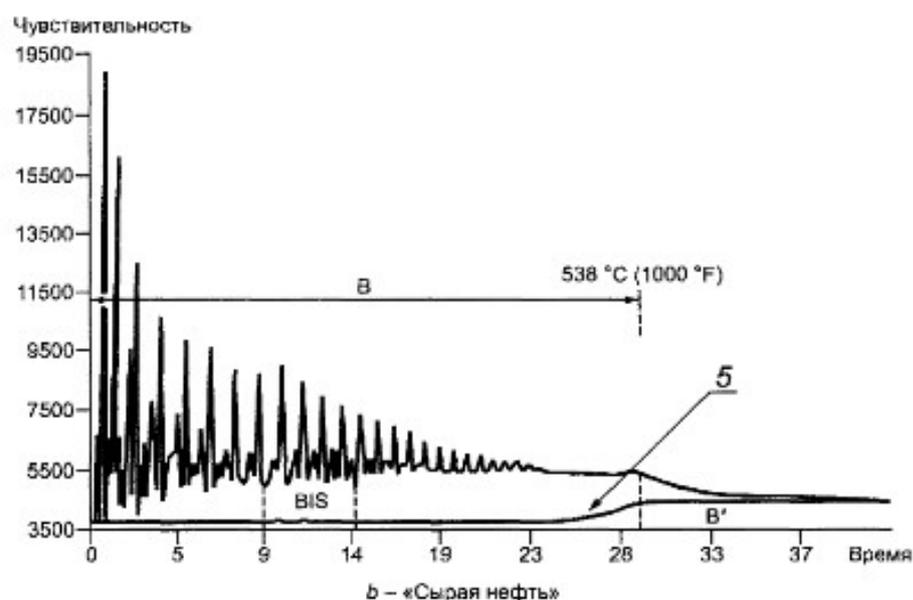
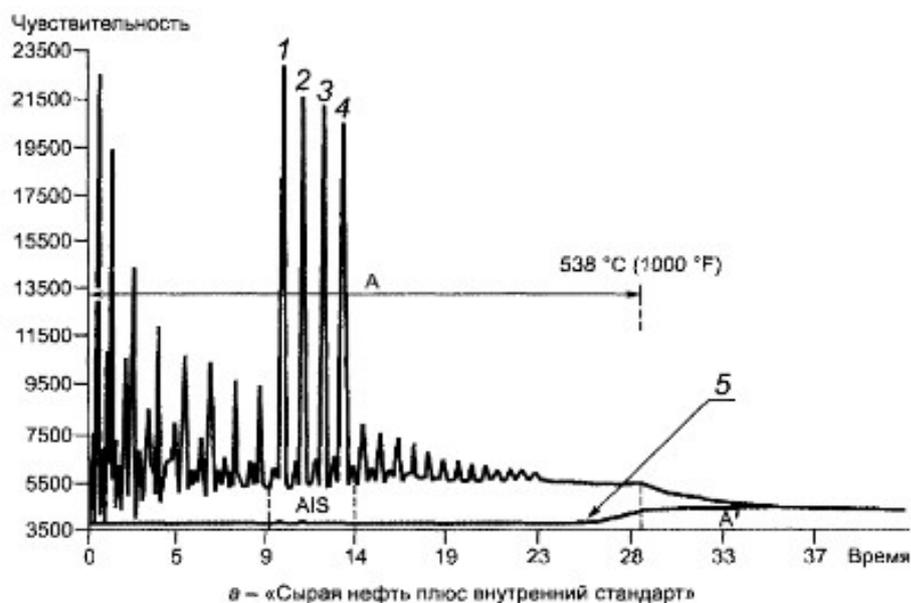
Поскольку процесс определения парафинов по ГОСТ 11851-85 довольно длителен и неточен. В качестве экспрессной оценки содержания парафинов был предложен вариант использования ГЖХ. На основании описания методики ASTM D5442-2017 нами было сделано предположение, что данных получаемых с помощью метода ГОСТ Р 54291-2010 при котором определяют распределение компонентов по диапазону температур кипения в сырой нефти вполне достаточно также и для определения содержания парафинов [45].

В целом, можно заметить, что обе методики имеют схожие условия проведения анализа. Параметры работы хроматографов приведены в таблице 4.14.

Таблица 4.14 – Сравнение параметров работы хроматографа двух рассматриваемых методик

Параметр работы хроматографа	ASTM D5442-2017	ГОСТ Р 54291-2010
Значение конечной температуры кипения, °С	350	340
Программируемая скорость изменения температуры, °С/мин	10	8
Тип газа-носителя	Гелий	Гелий
Скорость потока газа-носителя, мл/мин	20	20
Температура детектора, °С	380	400
Температура отверстия для ввода пробы	375	375

Однако различие, в конечном итоге, будет заключаться в способе обработки полученных хроматограмм. Так, для метода ГОСТ Р 54291-2010 применяется «полное» интегрирование всех пиков на хроматограммах, включая нефтяной фон (рисунок 4.8) при этом снимаются две отдельные хроматограммы с добавкой и без добавки. Тогда как для определения содержания n-парафинов на хроматограмме должны интегрироваться только пики n-парафинов без нефтяного фона (Приложение Б).



1 — углеводород C_{14} ; 2 — углеводород C_{15} ; 3 — углеводород C_{16} ; 4 — углеводород C_{17} ; 5 — нулевая линия; А и В — общая площадь элюирования вплоть до $538\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1000\text{ }^{\circ}\text{F}$); А' и В' — площади, соответствующие неэлюированному образцу; AIS — площадь «сырая нефть плюс внутренний стандарт»; BIS — площадь сегмента, где внутренний стандарт элюирует на рисунке 3а

Рисунок 4.8 – Снимаемые хроматограммы по ГОСТ Р 54291-2010 с добавкой и без неё

Одним из результатов расчёта согласно ГОСТ Р 54291-2010 является определение теоретической общей площади двух хроматограмм:

$$T = [(AIS \cdot r) - BIS] [(I - W)/W] \quad (27)$$

где T — теоретическая общая площадь двух хроматограмм, AIS - общая площадь сегмента внутреннего стандарта хроматограммы образца "сырая нефть плюс внутренний стандарт", r - отношение площадей вне сегмента внутреннего стандарта до $538\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($1000\text{ }^{\circ}\text{F}$) (включительно) для обеих

хроматограмм, BIS - общая площадь сегмента внутреннего стандарта хроматограммы образца "сырая нефть"; W - массовая доля внутреннего стандарта в образце "сырая нефть плюс внутренний стандарт"

Данную теоретическую общую площадь можно легко использовать для расчёта содержания n -парафинов, просто вычисляя % содержание каждого пика n -парафина:

$$П\% = \frac{S_{n-c}}{T} \quad (28)$$

где S_{n-c} - площадь пика n -парафина; $П\%$ - рассчитанное процентное содержание одного n -парафина в нефти.

Остаётся закономерным вопрос: какие пики n -парафинов использовать для расчёта, а также как их результаты соотносятся с уже «классической» методикой по определению содержания парафинов в нефти: ГОСТ11851-85.

Для этих целей были отобраны только те лабораторные результаты имитированной дистилляции нефти, у которых также попутно определялось содержание парафинов по ГОСТ11851-85. Все известные параметры используемых хроматограмм показаны в таблице 4.15. Для них применялся указанный выше способ разметки индивидуальных пиков n -парафинов с последующим вычислением их площади и определения процентного содержания в нефти по формуле (28).

Таблица 4.15 – Известные значения содержания парафинов, температуры застывания и насыщения нефти парафином для исследуемых хроматограмм (для некоторых одинаковых скважин пласт и место отбора в таблице не указаны)

№	Место-рождение	Скважина	Содержание Парафинов, %	Температура застывания, °С	Температура насыщения нефти парафином, °С
1	Лодочное	10	0,2	-58	
2	Лодочное	10	0,2	-37	
3	Лодочное	9	4	12	
4	Митяевский ЛУ	1000	3,3	-18	
5	Юрубчено-Тохомское	Юр-22	0,6		6
6	Юрубчено-Тохомское	Юр-71	0,45	-55	6
7	Юрубчено-Тохомское	Юр-71	0,2	-45	7
8	Юрубчено-Тохомское	Юр-8	0,4	-45	6
9	Юрубчено-Тохомское	Юр-5	0,48	-33	8
10	Юрубчено-Тохомское	Юр-8	0,4	-37	2
11	Юрубчено-Тохомское	Юр-71	0,7	-38	2
12	Губкинское		2,9	-45,5	
13	Больше-Хикиглинская	1	8,6	2	
14	Больше-Хикиглинская	1	3,8	-9	
17	Восточно-Фестивальная	ПО-2	1,7	-2	
18	Восточно-Фестивальная	2-ПО	3,4	7	
19	Восточно-Фестивальная	2-ПО	3,1	6	
20	Больше-Хикиглинская	1	5,6	-1	
21	Лодочное	128	2,77	-35	18,5
22	Лодочное	10	0,6	-51	-1
23	Лодочное	10	3,6	5	25
24	Лодочное	Р-10	0,4	-63	
25	Лодочное	Р-10	3,5	4	
26	Лодочное	129	5,26	-1	24
27	Лодочное	129	4,56	3	29
28	Лодочное	128	7,22	-15	25
29	Лодочное	10	0,3	-61	

Продолжение таблицы 4.15

№	Место-рождение	Скважина	Содержание Парафинов, %	Температура застывания, °С	Температура насыщения нефти парафином, °С
30	Лодочное	9	4	12	
31	Лодочное	10	1,2	-35	
33	Харьягинское	W1-03	13,56	24	
34	Харьягинское	W1-03	13,62	21	
35	Харьягинское	КНА-Е1-12	12,31	29	51
36	Харьягинское	КНА-Е1-12	13,50	28	52
37	Лодочное	P8	3,7	-40	

Для каждой из хроматограмм результатом обработки служили определенные значения процентного содержания индивидуальных n-парафинов от C₁₀-C₄₄. В последствии были определены интервалы пиков, которые наиболее коррелируют (имеют наивысший коэффициент детерминации) с экспериментальными значениями.

Для содержания парафинов наиболее лучшим образом соотносится значение суммы пиков C₂₄-C₄₄ с данными полученными по ГОСТ11851-85 (рисунок 4.9 А). Данный интервал пиков (C₂₄-C₄₄) наибольшим образом соотносится с содержанием парафинов, что также частично совпадает с выводами работы [44] (рисунок 2.5). Поскольку максимум распределения содержания парафинов, выделенных из нефти по ГОСТ11851-85 приходится на этот интервал.

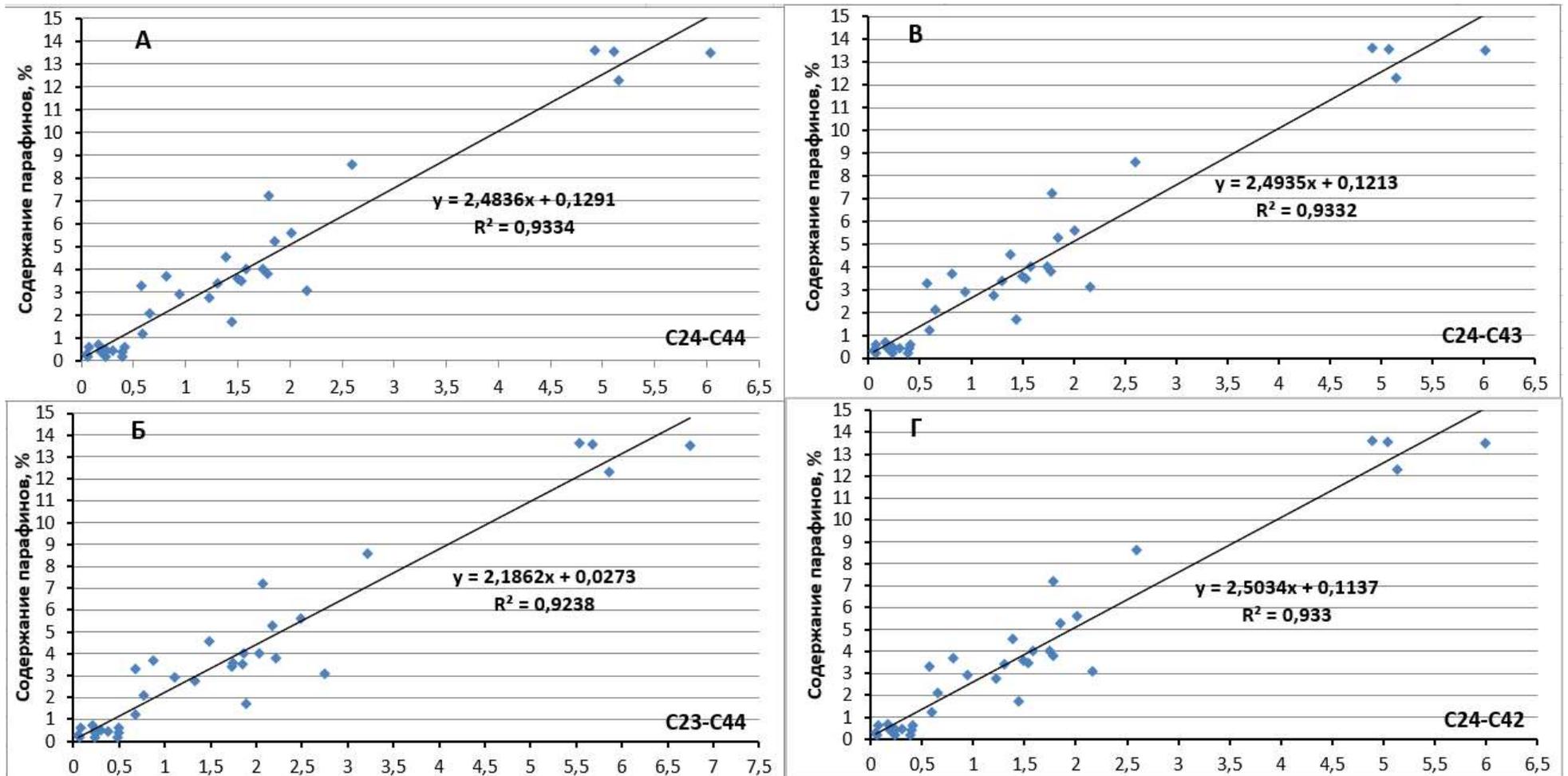


Рисунок 4.9 – Зависимость ГЖХ парафинов (пиков различных интервалов) от фактического содержания парафинов определенных по ГОСТ11851-85

Количество парафинов в нефти можно получить, воспользовавшись формулой пересчёта, указанной на рисунке 4.9:

$$P_{\text{итог}\%} = 2,4836 \cdot C_{24-44} + 0,1291 \quad (29)$$

где $P_{\text{итог}\%}$ – содержание парафинов в нефти, %; C_{24+} – сумма индивидуальных парафинов, полученных ГЖХ, %

Аналогичным образом были определены лучшие интервалы для температуры насыщения парафинами и застывания (рисунки 4.10 и 4.11)

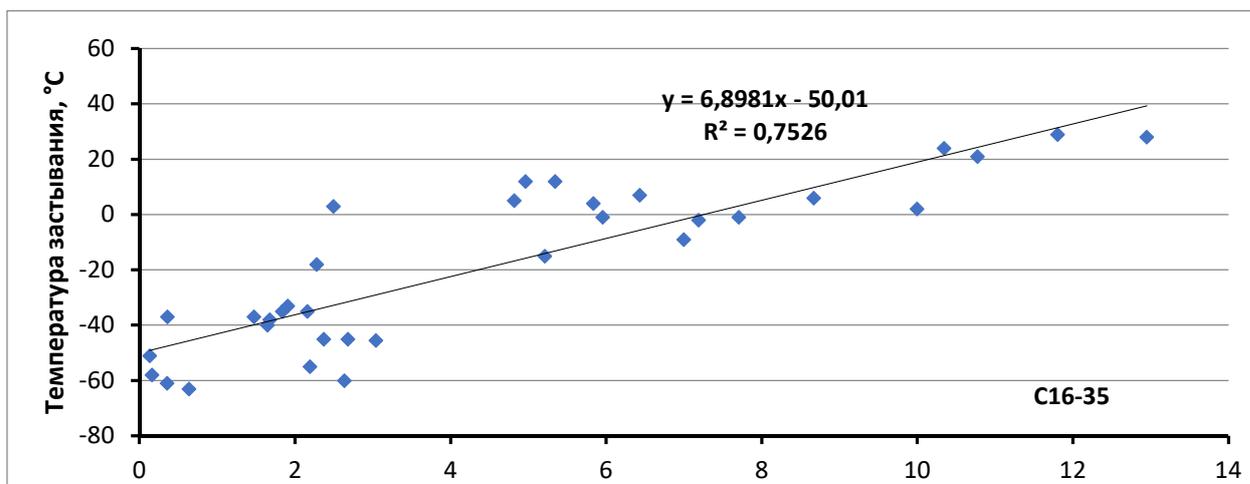


Рисунок 4.10 – Зависимость ГЖХ парафинов С16-35 от фактических значений температуры застывания определенной по ГОСТ 20287-91

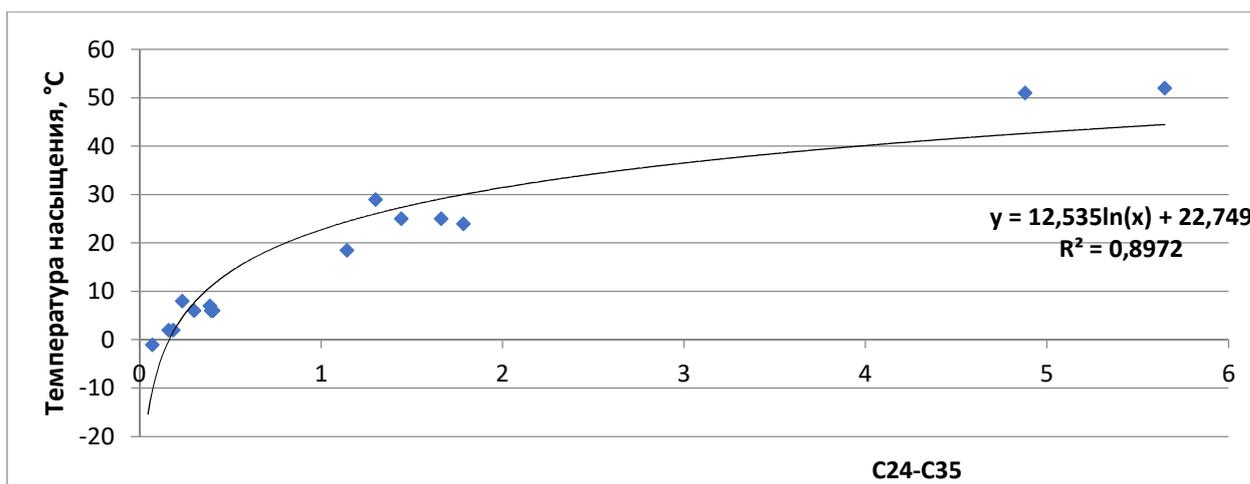


Рисунок 4.11 – Зависимость ГЖХ парафинов С24-35 от фактических значений температуры насыщения нефти парафинами

Для температур застывания и насыщения также были получены собственные формулы пересчёта:

$$T_{\text{заст}} = 6,8981 \cdot C_{16-35} - 50,01 \quad (30)$$

$$T_{\text{нас}} = 12,535 \cdot \ln(C_{24-35}) + 22,749 \quad (31)$$

где $T_{\text{заст}}$ – температура застывания, °С; $T_{\text{нас}}$ – температура насыщения нефти парафинами; °С, C_{16-35} и C_{24-35} – сумма индивидуальных парафинов (C_{16} - C_{35} и C_{24} - C_{35}), полученных ГЖХ, %

Далее по каждой из формул пересчёта (29,30,31) найдена средняя абсолютная ошибка (таблица 4.16). Для формулы (29) была отдельно вычислена средняя относительная ошибка [46]:

$$\varepsilon = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left[\frac{|y_{\phi} - y_p|}{y_{\phi}} \cdot 100 \right] \quad (32)$$

Таблица 4.16 – Характеристики формул пересчёта (29,30,31)

№ формулы	Входные параметры эмпирической формулы (Суммы пиков)	Средняя абсолютная ошибка ($ \Delta $)	Средняя относительная ошибка (ε)
Формула 29	C_{24-44}	0,76 %	55,01% 18,70% (при $\Pi > 1,5\%$)
Формула 30	C_{16-35}	3,92 °С	–
Формула 31	C_{24-35}	10,83 °С	–

В целом, посредством имеющихся данных ГОСТ Р 54291-2010 можно в пределах 0,8 % определить содержание парафинов в нефти. Однако при низкой концентрации парафинов ошибка начинает резко возрастать, что отображено на рисунке 4.12.

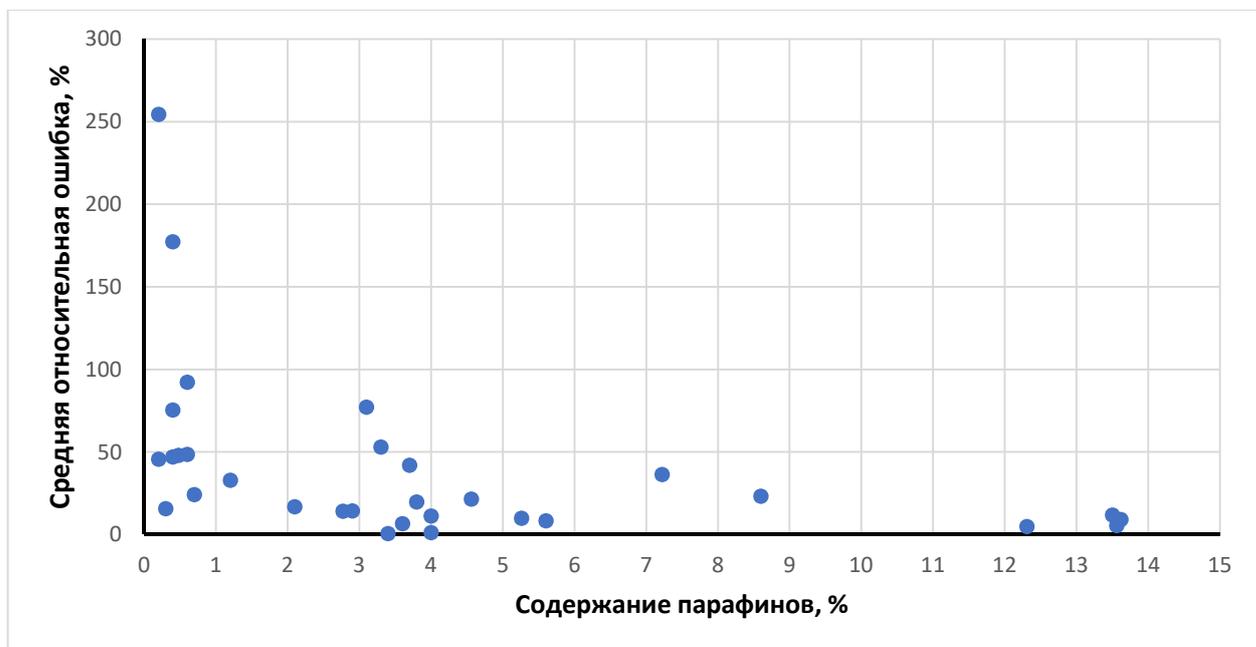


Рисунок 4.12 – Зависимость средней относительной ошибки от содержания парафинов

В дальнейшем имеет смысл целенаправленного рассмотрения большего количества нефтей с содержанием парафина порядка 6-12 %, поскольку данных точек заметно не хватает на рисунке 4.11. Что касается температуры насыщения, то тут также заметна высокая взаимосвязь с суммой ГЖХ n-парафинов C_{24-35} , однако такого количества данных для 100% уверенности также мало.

Температура застывания в таблице 4.16 хоть и выше, но в вполне сопоставима с классическими моделями, однако неоспоримым плюсом является то, что для получения этого значения посредством ГЖХ затрачивается куда меньше времени и средств.

5. ФИНАНСОВЫЙ МЕНЕДЖМЕНТ, РЕСУРСОЭФФЕКТИВНОСТЬ И РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ

5.1. Потенциальные потребители результатов исследования

Для анализа потребителей результатов исследования необходимо рассмотреть целевой рынок и провести его сегментирование.

Целевой рынок – сегменты рынка, на котором будет продаваться в будущем разработка. В свою очередь, сегмент рынка – это особым образом выделенная часть рынка, группы потребителей, обладающих определенными общими признаками [48].

Основные потребители результатов НИР – это предприятия, занимающиеся разработкой программного обеспечения для обеспечения технологических процессов на более крупных производственных площадках. Наряду с этим, для оперативной оценки и контроля рассмотренных в НИР параметров различные производственные предприятия нефтегазодобывающего (НГД) и перерабатывающего (НГП) профиля могут быть заинтересованы в разработанных эмпирических формулах.

По приведенным выше признакам составим карту сегментирования (таблица 5.1)

Таблица 5.1 – Карта сегментирования интересов в полученных нейронных сетях и эмпирических формул

Профиль предприятия	Нейронные сети (Расчёт температуры застывания и температуры насыщения нефти парафинами)	Эмпирические формулы
Разработчики программных продуктов для предприятий НГД и НГП профиля	+	+
Производственные площадки НГД	–	+

5.2. Диаграмма Исикавы

Диаграмма причины-следствия Исикавы (Cause-and-Effect-Diagram) - это графический метод анализа и формирования причинно-следственных связей, инструментальное средство для систематического определения причин проблемы и последующего графического представления.

Область применения диаграммы:

- Выявление причин возникновения проблемы;
- Анализ и структурирование процессов на предприятии;
- Оценка причинно-следственных связей.

Построение диаграммы начинают с формулировки проблемной области/темы, которая является объектом анализа и наносится на центральную горизонтальную стрелку диаграммы. Затем выявляются факторы/группы факторов, влияющие на объект анализа. Часто, для выявления таких факторов используется прием 6М:

- персонал (Manpower);
- оборудование (Machine);
- сырье, материалы, комплектующие (Material);
- технология проведения работ (Method);
- средства измерения и методы контроля (Measurement);
- производственная среда (Media).

Выявленные факторы подводят к стрелкам диаграммы первого уровня. Далее к каждой стрелке подводят стрелки второго уровня, к которым, в свою очередь, подводят стрелки третьего уровня и т. д. до тех пор, пока на диаграмму не будут нанесены все стрелки, обозначающие факторы, оказывающие заметное влияние на объект анализа [48].

Причинно-следственные факторы показаны в приложении А

5.3. Оценка готовности проекта к коммерциализации

На любой стадии жизненного цикла научной разработки полезно оценивать степень ее готовности к коммерциализации и уровень собственных знаний для ее проведения.

В Таблице 5.2 приведены показатели о степени проработанности проекта с позиции коммерциализации и компетенциям разработчика научного проекта.

Таблица 5.2 - Бланк оценки степени готовности научного проекта к коммерциализации

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
1	2	3	4
1	Определен имеющийся научно-технический задел	4	5
2	Определены перспективные направления коммерциализации научно-технического задела	2	4
3	Определены отрасли и технологии (товары, услуги) для предложения на рынке	2	4
4	Определена товарная форма научно-технического задела для представления на рынок	2	4
5	Определены авторы и осуществлена охрана их прав	4	5
6	Проведена оценка стоимости интеллектуальной собственности	1	3
7	Проведены маркетинговые исследования рынков сбыта	1	2
8	Разработан бизнес-план коммерциализации научной разработки	1	2
9.	Определены пути продвижения научной разработки на рынок	1	2
10.	Разработана стратегия (форма) реализации научной разработки	1	2
11	Проработаны вопросы международного сотрудничества и выхода на зарубежный рынок	1	1
12	Проработаны вопросы использования услуг инфраструктуры	1	2

№ п/п	Наименование	Степень проработанности научного проекта	Уровень имеющихся знаний у разработчика
	поддержки, получения льгот		
13	Проработаны вопросы финансирования коммерциализации научной разработки	1	2
14	Имеется команда для коммерциализации научной разработки	1	2
15	Проработан механизм реализации научного проекта	1	2
	ИТОГО БАЛЛОВ	24	42

В результате было определено, что перспективность научно-технической разработки ниже среднего (24 баллов). Для дальнейшего повышения ее эффективности необходимо повышение знаний самого разработчика, а также проработать вопросы способов и возможностей коммерческой реализации данного проекта.

5.4. Методы коммерциализации результатов научно-технического исследования

Из всех существующих методов коммерциализации научной разработки самым подходящим для нашего случая является торговля патентными лицензиями.

Торговля патентными лицензиями, т.е. передача третьим лицам права использования объектов интеллектуальной собственности на лицензионной основе. При этом в патентном законодательстве выделяющие виды лицензий: исключительные (простые), исключительные, полные лицензии, сублицензии, опционы.

Данный метод коммерциализации выбран по причине того, что данные, на основе которых были получены эмпирические формулы и произведен расчёт нейронных сетей, являются собственностью ОАО «ТомскНИПИнефть» [48].

5.5. Инициация проекта

Группа процессов инициации состоит из процессов, которые выполняются для определения нового проекта или новой фазы существующего. В рамках процессов инициации определяются изначальные цели и содержание и фиксируются изначальные финансовые ресурсы. Определяются внутренние и внешние заинтересованные стороны проекта, которые будут взаимодействовать и влиять на общий результат научного проекта. Данная информация закрепляется в Уставе проекта

Устав проекта документирует бизнес-потребности, текущее понимание потребностей заказчика проекта, а также новый продукт, услугу или результат, который планируется создать.

Таблица 5.3 – Заинтересованные стороны проекта

Заинтересованные стороны проекта	Ожидания заинтересованных сторон
Национально-исследовательский Томский политехнический университет	Развитие сферы сотрудничества с профильными организациями
ОАО «ТомскНИПИнефть»	Возможность использования полученных данных в своих коммерческих целях. Наличие перспективы дальнейших разработок в этой области

Таблица 5.4 – Цели и результат проекта

Цели проекта:	Оценка взаимосвязи физико-химических параметров и компонентного состава нефти в определении температуры застывания, содержания парафинов и температуры насыщения нефти парафинами методами регрессионного анализа и созданием искусственных нейронных сетей с использованием данных ЛГиПН ОАО «ТомскНИПИнефть»
Ожидаемые результаты проекта:	Комплексная разработка, включающая создание эмпирических формул для расчётного получения таких параметров как: температура застывания, температура насыщения нефти парафинами, содержание парафинов в нефти. Создание искусственных нейронных сетей для расчёта этих параметров.
Критерии приемки результата проекта:	Получение моделей с низкими значениями средней абсолютной ошибки

Требования к результату проекта:	Создание нейросети по определению температуры застывания нефти ниже значения воспроизводимости по ГОСТ 20287-91 (ниже 8°C).
	Создание на основе данных, полученных по ГОСТ Р 54291-2010 методики определения содержания парафинов (формулы пересчёта с высоким значением коэффициента детерминации $R^2 > 0.8$)

Необходимо определить группу данного проекта и роль каждого участника, их функции и трудозатраты.

Таблица 5.5 – Рабочая группа проекта

№ п/п	ФИО, основное место работы, должность	Роль в проекте	Функции	Трудозатраты, час.
1	Обласов Н.В., ОАО «ТомскНИПИнефть», к. г-м н. начальник СПФ ЛГиПН	Консультант	Консультирует техническую составляющую НИР	120
2	Левашова А.И. ОХИ ИШПР НИ ТПУ к.т.н., доцент	Руководитель	Координирует деятельность магистранта от НИ ТПУ	60
3	Эфтор И.В. ОХИ ИШПР НИ ТПУ, магистр, ОАО «ТомскНИПИнефть» инженер СПФ ЛГиПН	Исполнитель проекта	Исполнитель работы по проекту	340
ИТОГО:				460

Таблица 5.6 – Ограничения проекта

Фактор	Ограничения/ допущения
Дата утверждения плана управления проектом	18.01.2019
Дата завершения проекта	31.05.2019

5.6. Планирование научно-исследовательских работ

В рамках планирования научного проекта необходимо построить календарный график проекта. Линейный график представляется в виде таблицы 5.7.

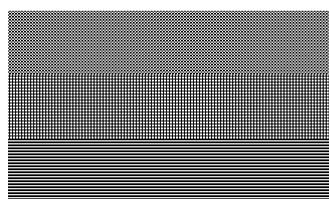
Таблица 5.7 – Календарный план проекта

Код работы	Название	Длительность, дни	Дата начала работ	Дата окончания работ	Состав участников
1	Составление и утверждение задания	7	16.01.2019	23.01.2019	Обласов Н.В. Левашова А.И. Эфтор И.В.
2	Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	19	23.01.2019	11.02.2019	Эфтор И.В.
3	Проведение расчетов эмпирических формул	21	11.02.2019	04.03.2019	Эфтор И.В.
4	Создание нейронных сетей для требуемых параметров	14	04.03.2019	18.03.2019	Эфтор И.В.
5	Обсуждение результатов	7	18.03.2019	25.03.2019	Эфтор И.В. Обласов Н.В.
6	Оформление диссертационной работы	28	25.03.2019	22.04.2019	Эфтор И.В.
7	Проверка диссертационной работы	21	22.04.2019	13.05.2019	Обласов Н.В. Левашова А.И.
ИТОГО:		117			

На основе таблицы 5.7 построим календарный план-график в таблице 4.8

Таблица 5.8 – Календарный план-график проведения НИОКР по теме

Код работ	Вид работ	Исполнители	Т _к , раб. дни	Продолжительность выполнения работ			
				16.01.2019 18.01.2019	21.01.2019 18.03.2019	18.03.2019 22.04.2019	22.04.2019 13.05.2019
1	Составление и утверждение задания	Руководитель Магистр Консультант	7				
2	Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	Магистр	19				
3	Проведение расчетов эмпирических формул	Магистр	21				
4	Создание нейронных сетей для требуемых параметров	Магистр	14				
5	Обсуждение результатов	Консультант Магистр	17				
6	Оформление диссертационной работы	Магистр	28				
7	Проверка диссертационной работы	Руководитель Консультант	21				



- Магистр;
- Консультант;
- Руководитель.

5.7. Бюджет научного исследования

В бюджете научного исследования должна быть отражена полная и достоверная информация о расходах, необходимых для его выполнения. В эту статью включаются затраты на приобретение всех видов материалов, комплектующих изделий и полуфабрикатов, необходимых для выполнения работ по данной теме.

1. Сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты (таблица 5.9)

Таблица 5.9 – Затраты на сырье, материалы, покупные изделия и полуфабрикаты

Наименование	Ед. измерения	Кол-во	Цена за ед. руб.	Сумма. руб.
Карандаш	шт.	3	20	60
Бумага	пачка	3	300	900
Ручка	шт.	6	20	120
Заправка картриджа	ед.	2	600	1200
Записная книжка	шт.	3	200	600
			Итого:	2880

2. Затраты на специальное оборудование для научных работ (таблица 5.10)

Таблица 5.10 – Расчет бюджета затрат на приобретение спецоборудования для научных работ

№п/п	Наименование оборудования	Кол-во единиц оборудования	Цена единицы оборудования, руб.
1	Компьютер	1	20 000*
2	Лазерный принтер	1	7 000
3	«MS Office» (программное обеспечение)	1	5 000
		Итого	32 000

* – Цена с учетом срока амортизации 24 месяца со дня покупки. Начальная цена покупки составляет 40 000 руб. Срок эксплуатации 1 год.

3. Расчет основной заработной платы:

Таблица 5.11 – Баланс рабочего времени

Показатели рабочего времени	Руководитель	Консультант	Магистр
Календарное число дней	365	365	365
Количество нерабочих дней			
Выходные дни:	48	48	48
Праздничные дни	14	14	14
Потери рабочего времени			
Отпуск:	56	56	28
Невыходы по болезни:	0	0	0
Действительный годовой фонд рабочего времени	247	247	275

Месячный должностной оклад работника (руб.):

$$Z_m = Z_b \cdot (K_{пр} + K_d) \cdot K_p \quad (33)$$

$K_{пр}$ – премиальный коэффициент, (определяется «Положением об оплате труда»);

K_d – коэффициент доплат и надбавок;

K_p – районный коэффициент, равный 1,3 (для Томска);

Для руководителя и консультанта [49]:

$$Z_m(\text{рук. и конс.}) = 33664 \cdot (1,1 + 1) \cdot 1,3 = 91\,902 \text{ руб.}$$

Для магистра, примем согласно из размера стипендии и среднемесячной заработной платы в ОАО «ТомскНИПИнефть»:

$$Z_m(\text{магистр}) = 26300 \cdot (1,1 + 0,5) \cdot 1,3 = 54\,704 \text{ руб}$$

Среднедневная заработная плата работника рассчитывается по формуле ($Z_{дн}$), руб.:

$$Z_{дн} = \frac{Z_m \cdot M}{F_d} \quad (34)$$

где Z_m – Месячный должностной оклад работника, руб.;

M – количество месяцев работы без отпуска в течение года:

F_d – действительный годовой фонд рабочего времени научно-технического персонала, раб. дн.

$$Z_{\text{дн}}(\text{руководитель}) = \frac{71\,799 \cdot 11,2}{279} = 4167,25 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{дн}}(\text{консультант}) = \frac{71\,799 \cdot 11,2}{279} = 4167,25 \text{ руб.}$$

$$Z_{\text{дн}}(\text{магистр}) = \frac{18\,599 \cdot 11,2}{279} = 2227,94 \text{ руб.}$$

Основная заработная плата ($Z_{\text{осн}}$) руководителя (лаборанта, инженера) от предприятия (при наличии руководителя от предприятия) рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_{\text{осн}} = Z_{\text{дн}} \cdot T_{\text{раб}} \quad (35)$$

Таблица 5.12 – Расчет основной заработной платы (по этапам)

№ п/п	Наименование этапов	Исполн. по категориям	Трудоемкость, чел.-дн.	Заработная плата, приходящаяся на один чел.-дн., тыс.руб.	Всего заработная плата по тарифу (окладам), тыс. руб.
1	Составление и утверждение задания	Руководитель, Магистр, Консультант	5	6,511	52,812
2	Подбор и изучение теоретических материалов, соответствующих теме задания	Магистр	15	0,747	33,419
3	Проведение расчетов эмп. формул	Магистр	15	0,747	33,419
4	Создание нейронных сетей для требуемых параметров	Магистр	10	0,747	22,279
5	Обсуждение результатов	Магистр, Консультант	5	3,629	31,976
6	Оформление диссертационной работы	магистр	20	0,747	44,559
7	Проверка диссертационной работы	Руководитель, Консультант	10	5,765	83,345
Итого, т. р.					301,810

Таблица 5.13 – Расчет основной заработной платы (всего)

Исполнители	$Z_{б,}$ руб.	$k_{пр}$	$k_{д}$	$k_{р}$	$Z_{м,}$ руб	$Z_{дн,}$ руб.	$T_{р,}$ раб. дн.	$Z_{осн,}$ руб.
Руководитель	33664	1,1	1	1,3	91902,72	4167,25	23	95641
Консультант	33664	1,1	1	1,3	91902,72	4167,25	37	153710
Магистрант	26300	1,1	0,5	1,3	54704	2227,94	87	1193575

4 Расчёт дополнительной заработной платы

Дополнительная заработная плата рассчитывается исходя из 10-15% от основной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы:

$$Z_{доп} = k_{доп} \cdot Z_{осн} \quad (36)$$

где $Z_{доп}$ – дополнительная заработная плата, руб.;

$k_{доп}$ – коэффициент дополнительной зарплаты (примем 12%);

$Z_{осн}$ – основная заработная плата, руб.

В табл. 22 приведена форма расчёта основной и дополнительной заработной платы.

Таблица 5.14 – Заработная плата исполнителей НТИ

Заработная плата	Руководитель	Консультант	Магистр
Основная зарплата	95642	153710	193575
Дополнительная зарплата	11477	18445	23229
Итого по статье $C_{зп}$	107119	172155	216804

5 Отчисления на социальные нужды

Статья включает в себя отчисления во внебюджетные фонды.

$$C_{внеб} = k_{внеб} \cdot (Z_{осн} + Z_{доп}) \quad (37)$$

где

$k_{внеб}$ – коэффициент отчислений на уплату во внебюджетные фонды (пенсионный фонд, фонд обязательного медицинского страхования и пр.).

Таблица 5.15 – Отчисления во внебюджетные фонды

Исполнитель	Основная заработная плата, руб.	Дополнительная заработная плата, руб.
Руководитель проекта	95642	11477
Консультант	153710	18445
Магистрант	193575	23229
Коэффициент отчисления во внебюджетные фонды	27,1 %	
Отчисления, руб.	120033	14404
Итого	134437	

Накладные расходы составляют 80-100 % от суммы основной и дополнительной заработной платы, работников, непосредственно участвующих в выполнении темы.

Расчет накладных расходов ведется по следующей формуле:

$$C_{\text{накл}} = k_{\text{накл}} \cdot (Z_{\text{осн}} + Z_{\text{доп}}) \quad (38)$$

где $k_{\text{накл}}$ – коэффициент накладных расходов.

$$C_{\text{накл}} = 0,8 \cdot 496078 = 396863 \text{ руб.}$$

Таблица 5.16 – Группировка по статьям

Сырье, материалы(за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты, руб.	2 880,00
Специальное оборудование для научных работ, руб.	32 000,00
Основная заработная плата, руб.	442927
Дополнительная заработная плата, руб.	53151
Отчисления на социальные нужды, руб.	134437
Накладные расходы, руб.	396863
Итоговая себестоимость, руб.	1062258

5.8. Организационная структура проекта

Исходя из специфики данной работы, используем проектную организационную структуру научного проекта (рисунок 5.1).

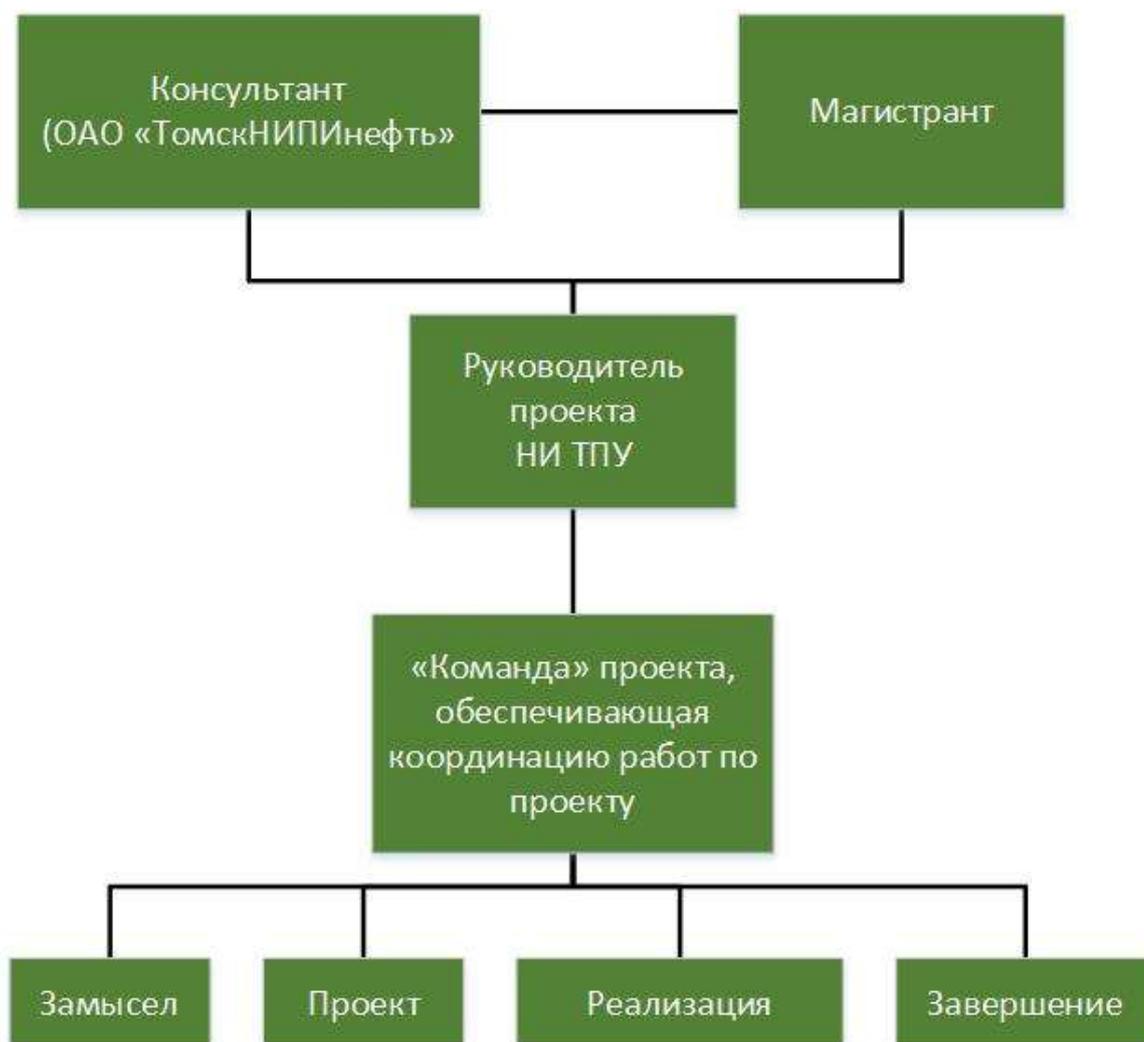


Рисунок 5.1 –Проектная структура проекта

5.9. Матрица ответственности

Для распределения ответственности между участниками проекта формируется матрица ответственности (таблица 5.12).

Таблица 5.12 – Матрица ответственности

№ п/п	Наименование этапов	Исполнитель (магистрант)	Консультант	Руководитель
1	Составление и утверждение задания	–	+	+
2	Создание эмпирических формул по теме	+	–	–
3	Создание нейронных сетей для требуемых параметров	+	–	–
4	Обсуждение полученных результатов	+	+	–
5	Оформление диссертационной работы	+	–	–
6	Проверка диссертационной работы	–	+	+

5.10. Реестр рисков

Идентифицированные риски проекта включают в себя возможные неопределенные события, которые могут возникнуть в проекте и вызвать последствия, которые повлекут за собой нежелательные эффекты. Уровень риска может быть высокий, средний или низкий в зависимости от вероятности наступления и степени влияния риска.

Таблица 5.13 – Реестр рисков НИР

№	Риск	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уро-вень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	2	4	5	6	7	8
1	Отсутствие финансирования	2	3	Высокий	Получить интерес инвесторов	Заинтересованность в проекте
2	Изменения в структуре организации, от которой зависит проект	2	2	Низкий	Координация с другими организациями, поиск спонсоров и партнёров	Изменение ситуации в организации
3	Ошибки планирования проекта	3	3	Средний	Тщательное изучение объемов работы, технических сложностей и анализ временных ресурсов	Слабо организованная работа, низкий уровень обучения исполнителей

№	Риск	Вероятность наступления (1-5)	Влияние риска (1-5)	Уро-вень риска	Способы смягчения риска	Условия наступления
1	2	4	5	6	7	8
4	Получение негативных оценок проекта	3	5	Высокий	Тщательная и организованная работа исполнителей, поддержание партнерства	Слабо организованная работа

5.11. Оценка сравнительной эффективности исследования

Определение эффективности происходит на основе расчета интегрального показателя эффективности научного исследования. Его нахождение связано с определением двух средневзвешенных величин: финансовой эффективности и ресурсоэффективности.

Таблица 5.14 – Группировка затрат по статьям аналогов разработки

Вид работ	Стоимость разработки	Аналог 1	Аналог 2
Сырье, материалы (за вычетом возвратных отходов), покупные изделия и полуфабрикаты, руб.	2880	2000	3000
Специальное оборудование для научных работ, руб.	32 000,00	50000	100 000
Основная заработная плата, руб.	442927	442927	442927
Дополнительная заработная плата, руб.	53151	53151	53151
Отчисления на социальные нужды, руб.	134437	134437	134437
Накладные расходы, руб.	396863	396863	396863
Итоговая себестоимость, руб.	1062258	1079378	1130378

Интегральный финансовый показатель разработки определяется как:

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1062258}{1130378} = 0,94$$

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1079378}{1130378} = 0,95$$

$$I_{\Phi}^p = \frac{\Phi_{pi}}{\Phi_{max}} = \frac{1130378}{1130378} = 1,$$

где I_{Φ}^p - интегральный финансовый показатель разработки;

Φ_{pi} – стоимость i-го варианта исполнения;

Φ_{max} – максимальная стоимость исполнения научно-исследовательского проекта (в т.ч. аналоги).

Интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов исполнения объекта исследования можно определить следующим образом:

$$I_m^a = \sum_{i=1}^n a_i b_i^a \quad (4.7)$$

$$I_m^p = \sum_{i=1}^n a_i b_i^p \quad (4.8)$$

где I_m – интегральный показатель ресурсоэффективности вариантов; a_i – весовой коэффициент i-го параметра;

b_i^a, b_i^p – бальная оценка i-го параметра для аналога и разработки, устанавливается экспертным путем по выбранной шкале оценивания;

n – число параметров сравнения.

Таблица 5.15 – Сравнительная оценка характеристик вариантов исполнения проекта

	Весовой коэффициент параметра	Текущий проект	I_m^p	Аналог 1	I_m^{a1}	Аналог 2	I_m^{a2}
1. Адекватность эмпирических формул	0,2	5	1	4	0,8	5	1
2. Адекватность Нейронных сетей	0,2	5	1	4	0,8	5	1
3. Сложность разработанных моделей	0,4	5	2	5	2	4	1,6
ИТОГО	1	15	4	12	3,6	10	3,6

Интегральный показатель эффективности разработки ($I_{финр}^p$) и аналога ($I_{финр}^a$) определяется на основании интегрального показателя ресурсоэффективности и интегрального финансового показателя по формуле:

$$I_{\text{финр}}^p = \frac{I_m^p}{I_{\phi}^p} = \frac{4}{0,94} = 4,26$$

$$I_{\text{финр}}^{a1} = \frac{I_m^{a1}}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{3,6}{0,95} = 3,77$$

$$I_{\text{финр}}^{a2} = \frac{I_m^{a2}}{I_{\phi}^{a2}} = \frac{3,6}{1} = 3,60$$

Сравнение интегрального показателя эффективности текущего проекта и аналогов позволит определить сравнительную эффективность проекта. Сравнительная эффективность проекта:

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a1}} = \frac{4,26}{3,77} = 1,13$$

$$\mathcal{E}_{\text{ср}} = \frac{I_{\text{финр}}^p}{I_{\text{финр}}^{a2}} = \frac{4,26}{3,60} = 1,18$$

где $\mathcal{E}_{\text{ср}}$ – сравнительная эффективность проекта; $I_{m^p}^p$ – интегральный показатель разработки; $I_{m^a}^a$ – интегральный технико-экономический показатель аналога.

Таблица 5.16 – Сравнительная эффективность разработки

№ п/п	Показатели	Разработка	Аналог 1	Аналог 2
1	Интегральный финансовый показатель разработки	0,88	0,96	1
2	Интегральный показатель ресурсоэффективности разработки	4,0	3,6	3,6
3	Интегральный показатель эффективности	4,54	3,75	3,6
4	Сравнительная эффективность вариантов исполнения (разработка относительно аналога)	1,18	1,13	1

Вывод: Сравнение значений интегральных показателей эффективности вариантов исполнения разработки показало, что наиболее эффективным вариантом решения технической задачи, поставленной в магистерской работе с позиции финансовой и ресурсной эффективности, является данная разработка.

6. СОЦИАЛЬНАЯ ОТВЕТСТВЕННОСТЬ

Введение

Целью работы является проверка адекватности на основе данных физики-химических параметров и компонентного состава нефти существующих формул определения температуры застывания и температуры насыщения нефти парафином. Создать собственные уравнения расчёта этих параметров с использованием регрессионного анализа, а также получить модели расчёта этих параметров с помощью машинного обучения.

Данная дипломная работа выполнялась в 403 кабинете, расположенным на четвёртом этаже научного аналитического центра ОАО «ТомскНИПИнефть». Кабинет оборудован тремя ЭВМ. Рабочая зона представляет собой комнату, оборудованную системами отопления, кондиционирования воздуха и естественным и искусственным освещением. Рабочее место – стационарное, оборудованное компьютером, соответствует требованиям [50].

Область применения – нефтегазовая промышленность.

6.1. Правовые и организационные вопросы обеспечения безопасности

Система управления охраной труда даёт предприятию возможность разработать свою концепцию по охране труда, установить цели (целевые показатели) охраны труда, организовать трудовые процессы с принятием необходимых мер повышения результативности охраны труда, а также создать социально-ориентированное производство, исключить ущерб в результате аварий, инцидентов и несчастных случаев.

Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ [50] устанавливает правовые и организационные основы и порядок проведения специальной оценки условий труда, определяет правовое положение, права, обязанности и ответственность участников оценки условий труда.

На территории ОАО «ТомскНИПИнефть» действует собственное положение компании «Порядок проведения производственного контроля за состоянием промышленной безопасности, охраны труда и окружающей среды», которое устанавливает обязательные основополагающие требования по проведению контроля за состоянием промышленной безопасности, охраны труда и окружающей среды на объектах компании (ПАО НК «Роснефть»). Данное положение носит рекомендательный характер для исполнения работниками зависимых обществ ПАО «НК «Роснефть».

Весь расчёт формул и создание нейронных систем, выполненных в данной диссертационной работе, проводились исключительно с использованием программных средств персонального компьютера. Поэтому анализ опасных факторов был произведен для этого рабочего места.

Оценка взаимодействия человека и персональных электронно-вычислительных машин осуществляется с целью комплексного решения вопросов эргономичного обустройства рабочего места, организации и гигиены труда, регламентации режимов труда и отдыха. Для этого необходимо учитывать особенности организации рабочего места, условия производственной среды, а именно освещение, микроклимат. Уровни этих факторов не должны превышать предельно допустимых значений, установленными правовыми, техническими и санитарно-техническими нормами. Данные нормативные документы содержат требования для создания на рабочем месте условий труда, обеспечивающих снижение воздействия опасных и вредных факторов до предельно допустимых значений или их полное устранение.

Охрана труда и режим работы с ПК определяется в соответствии с [51,52, 53]. Выполнение экспериментальной части диссертационной работы в частности расчеты формул и создание нейронных сетей по искомым параметрам относится к группе «В» – творческая работа в режиме диалога с ПЭВМ. Категория тяжести оценивается по общему времени непосредственной работы на ПК за рабочую смену, но не более 6 ч за смену.

Для III категории работ, регламентированные перерывы необходимо устанавливать через каждые 1,5 - 2,0 часа от начала рабочей смены и через каждые 1,5 - 2,0 часа после обеденного перерыва. Продолжительность перерывов должна составлять 20 минут или 15 минут через каждый час работы. В таблице 6.1 представлено суммарное время регламентированных перерывов для приведенной выше группы и категории тяжести трудовой деятельности с ПЭВМ.

Таблица 6.1 – Суммарное время регламентированных перерывов для III категории В

Категория работы с ПЭВМ	Уровень нагрузки за рабочую смену при видах работ с ПЭВМ	Суммарное время регламентированных перерывов, мин.
	Группа «В», ч	при 8-часовой смене
III	до 6	90

Для снижения вредности необходим сбалансированный режим работы с ПК. Расстояние от экрана монитора до глаз пользователя должно быть не меньше 50 см. Конструкция должна предусматривать регулирование яркости и контрастности.

6.2. Производственная безопасность

В данном пункте анализируются вредные и опасные факторы, которые могут возникать при проведении данного исследования.

Для идентификации потенциальных факторов используется ГОСТ 12.0.003-2015 «Опасные и вредные производственные факторы. Классификация». Перечень опасных и вредных факторов, характерных для проектируемой производственной среды. Результаты представлены в таблице 6.2 [51].

Таблица 6.2 – Возможные опасные и вредные факторы

Факторы (ГОСТ 12.0.003-2015)	Этап работы	Нормативные документы
	Расчёт формул и создание нейронных сетей	
1.Отсутствие или недостаток естественного света	+	СП 52.13330.2016 Естественное и искусственное освещение. Актуализированная редакция СНиП 23-05- 95*
2.Недостаточная освещенность рабочей зоны	+	
3.Отклонение показателей микроклимата	+	СанПиН 2.2.4.548-96: СанПиН 2.2.4.548– 96. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений.
4. Опасные и вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями, неионизирующими ткани тела человека	+	ГОСТ 12.1.002-84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах

6.2.1. Отсутствие или недостаток естественного света и недостаточная освещенность рабочей зоны

Согласно [52,54] в помещениях с ПЭВМ необходима система комбинированного освещения. Естественное освещение обеспечивается через оконные проемы с коэффициентом естественного освещения не менее 1,2% в зонах с устойчивым снежным покровом и не ниже 1,5% на остальной территории.

Организация работы с ПЭВМ в данной работе относится к группе «В» – творческая работа в режиме диалога с ПЭВМ в соответствии с критериями оценки тяжести и напряженности трудового процесса пользователей ПЭВМ

К освещенности в помещениях с ПЭВМ предъявляют следующие требования: во время выполнения зрительных работ высокой точности общая освещенность должна быть не менее 300 лк, а комбинированная – 750 лк; аналогичные требования во время выполнения работ средней точности – 200 и 300 лк соответственно. Кроме того, является обязательным равномерное

освещение всего поля зрения. Прямая блескость от источников освещения должна быть ограничена. Максимальное допустимое значение яркости светящихся поверхностей, находящихся в поле зрения, составляет 200 кд/м². Яркость бликов на экране монитора не должна превышать 40 кд/м².

Рабочий стол размещен таким образом, что монитор стоит тыльной и боковой сторонами к окнам, а естественный свет падает преимущественно слева. В помещении эксплуатации компьютеров искусственное освещение осуществляется системой общего равномерного освещения.

6.2.2. Отклонение показателей микроклимата

Величины параметров микроклимата, создающие удобные условия для работы с ПК, установлены в [55]. Эти нормы регламентируются в соответствии с временем года, характером производственного помещения и характером трудового процесса.

Объем помещения, в которых размещены операторы ПК, не должен быть меньше 19,5 м³/человека с учетом максимального числа одновременно работающих в смену. В таблице 6.3 приведены параметры микроклимата для помещений, оборудованных ПЭВМ. В таблице 6.4 приведены нормы подачи свежего воздуха в помещения, оборудованных ПЭВМ.

Таблица 6.3 – Параметры микроклимата для помещений, где установлены компьютеры

Период года	Параметр микроклимата	Величина
Холодный и переходный	Температура воздуха в помещении	22-24°С
	Относительная влажность	40-60%
	Скорость движения воздуха	до 0,1м/с
Теплый	Температура воздуха в помещении	23-25°С
	Относительная влажность	40-60%
	Скорость движения воздуха	0,1-0,2м/с

Таблица 6.4 – Нормы подачи свежего воздуха в помещения, где расположены компьютеры

Характеристика помещения	Объемный расход подаваемого в помещение свежего воздуха, м ³ /на одного человека в час
Объем до 20м ³ на человека	Не менее 30
20-40м ³ на человека	Не менее 20
Более 40м ³ на человека	Естественная вентиляция

Для достижения требуемых показателей микроклимата рабочий кабинет оборудован кондиционером тем самым поддерживая требуемую температуру воздуха в помещении. Также кабинеты оборудованы увлажнителями воздуха для поддержания необходимого уровня относительной влажности. Окна кабинета оборудованы открывающимися створками, что позволяет во время отдыха проветривать кабинет.

6.2.3. Опасные и вредные производственные факторы, связанные с электромагнитными полями, неионизирующими ткани тела человека

Одним из наиболее вредных факторов является ЭМП, которое при превышении допустимых уровней оказывает вредное влияние на нервную, иммунную, эндокринную системы человека. Наиболее подвержены влиянию ЭМП кровеносная система, головной мозг, глаза, иммунная и половая системы.

Наибольший вред состоянию здоровья человека наносят блок бесперебойного питания, переходники, незаземлённые розетки, а также мониторы и системные блоки. Основным источником ЭМ излучений от мониторов ПЭВМ является трансформатор высокой частоты строчной развёртки, который размещается в задней или боковой части терминала.

Согласно [56] допустимые уровни ЭМП, создаваемых ПЭВМ на рабочем месте пользователя представлены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 – Временные допустимые уровни ЭМП, создаваемые ПЭВМ на рабочем месте

Наименование параметров		ВДУ
Напряженность электрического поля	в диапазоне частот 5Гц – 2Гц	25 В/м
	в диапазоне частот 2 кГц – 400к Гц	2,5 В/м
Плотность магнитного потока	в диапазоне частот 5Гц – 2Гц	250 нТл
	в диапазоне частот 2 кГц – 400 кГц	25 нТл
Напряженность электрического поля		15 В/м

Мощность экспозиционной дозы в соответствии с [56] мягкого рентгеновского излучения в любой точке на расстоянии от экрана 0,05 м не должна превышать 1 мкЗв/ч (100 мкР/ч).

Полностью избежать воздействия ЭМП ПЭВМ невозможно. Но можно максимально снизить это воздействие. Для обеспечения на рабочем месте предельно допустимых уровней электромагнитных полей необходимо рациональное размещение рабочих мест, оснащённых ПЭВМ. Также для снижения воздействия ЭМП ПЭВМ стараться приобретать и работать на технике с низкими значениями данного показателя.

6.3. Экологическая безопасность

Так как при создании эмпирических формул и нейросетей по расчёту физико-химических свойств нефти не представляется возможным учесть влияние вредных веществ на окружающую среду, поэтому в качестве альтернативы предлагается рассмотреть условие хранения и обращения с образцами нефти.

Требования к виду тары, хранилищам, условиям транспортирования, хранения установлены стандартом ГОСТ 1510-84 Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение [57].

При транспортировании мелкими отпавками нефтепродукты упаковывают в плотные дощатые ящики или металлическую тару.

При работе с нефтью и нефтепродуктами, являющимися легковоспламеняющимися и ядовитыми веществами, необходимо применять индивидуальные средства защиты по типовым отраслевым нормам [58].

Нефтепродукты в таре следует хранить на стеллажах, поддонах или в штабелях в крытых складских помещениях, под навесом или на спланированной площадке, защищенной от действия прямых солнечных лучей и атмосферных осадков. Тару с нефтепродуктами устанавливают пробками вверх.

6.4. Безопасность в чрезвычайных ситуациях

6.4.1. Пожарная и взрывная безопасность

Требования безопасности при эксплуатации электрооборудования приведены в [59]. В соответствии с ним источниками возгорания в кабинетах, оснащенных компьютерами, могут быть составные части ПЭВМ. Например, во время работы лучевая трубка монитора находится под высоким напряжением. Неправильное обращение с аппаратурой, кабелями и мониторами может привести к поражению электрическим током, вызвать загорание аппаратуры. Поэтому запрещено прикасаться к тыльной стороне дисплея монитора, вытирать пыль с компьютера при его включенном состоянии. Также не следует работать на компьютере во влажной одежде и влажными руками.

В процессе работы компьютера на корпусах системного блока, монитора и клавиатуры накапливается статическое электричество, которое может привести к разрядам при прикосновении к этим элементам. Эти разряды не опасны для жизни человека, но могут вывести из строя компьютер.

Очень высокая плотность размещения элементов электронных схем в современных ЭВМ также представляет угрозу возгорания, так как при протекании по ним электрического тока выделяется большое количество теплоты. Для отвода избыточной теплоты от ЭВМ существуют системы вентиляции и кондиционирования воздуха.

В соответствии со ст. 26 [60] кабинет, оборудованный компьютером относится к категории «В», т.е. помещения в которых находятся твердые горючие и трудногорючие вещества и материалы, горючие и трудногорючие жидкости, вещества и материалы, взаимодействующие с водой, кислородом воздуха или друг с другом с возгоранием.

Пожарная безопасность на рабочем месте обеспечивается противопожарной системой. Во всех служебных помещениях составлен «План эвакуации людей при пожаре», регламентирующий действия персонала в случае возникновения очага возгорания и указывающий места расположения пожарной техники.

Также причиной возникновения пожара могут послужить компоненты строительных материалов, предназначенные для акустической и эстетической отделки помещений, перегородки, двери, полы, перфокарты и перфоленты, изоляция кабелей и др.

Углекислотные огнетушители предназначены для эффективного тушения возгораний в условиях, когда реакция горения протекает с участием кислорода. Допустимо также использование ОУ с целью тушения возгораний на электроустановках под напряжением до 1кВ, либо при снятом напряжении на электроустановках до 10кВ.

Как в муниципальных, так и в административных, и в жилых помещениях огнетушители данного типа позволяют избежать повреждений высокотехнологичного и иного ценного оборудования, поскольку углекислота просто испаряется по завершении процесса тушения, не оставляя за собой никаких следов. С этой точки зрения углекислотный огнетушитель экологически безопасен.

Выводы по разделу

В данной работе была проанализирована совокупность вредных и опасных факторов, которые могут возникать при проведении данного исследования. Всем им дана своя оценка в соответствии с требованиями

нормативных документов Российской Федерации, даны рекомендации для минимизации вредных воздействий, а также улучшений условий труда при сохранении высокой эффективности работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проделанной работы была проверена адекватность работы ряда формул по определению температуры застывания и температуры насыщения нефти парафинами на выборке данных ЛГиПН ОАО «ТомскНИПИнефть». В ходе работы выявилось практически полное отсутствие в отечественной практике эмпирических формул по определению температуры застывания нефтей. Зарубежные аналоги не могут восполнить данный пробел поскольку целевым низкотемпературным параметром нефти в их формулах является температура текучести. В ходе работы для ряда формул на основе данных лаборатории были подобраны корректировочные коэффициенты.

Также в данной работе была предпринята попытка получения собственных эмпирических формул. Для температуры застывания полученная формула имеет среднюю абсолютную ошибку в 9,7 °С, что заметно выше значения воспроизводимости методики ГОСТ 20287-91 «Б» (Методы определения температур текучести и застывания), что может быть связано с низкой точностью самой методики и параметров, входящих в расчётную формулу. Для определения температуры насыщения нефти парафином была предложена модель, которая в качестве входного параметра наряду с содержанием парафинов включает в себя и температуру застывания, что по имеющимся результатам, повысило точность прогноза этого параметра на 1,4 °С.

Наряду с «классическими» эмпирическими формулами в работу включались результаты машинного обучения, выполненные на базе программного обеспечения «STATISTICA neural network». Так для температуры застывания полученные модели достигали значений средней абсолютной ошибки в 5,88 °С, что намного ниже воспроизводимости ГОСТ 20287-91 «Б», тем самым подтверждая её высокую эффективность, однако значительным её недостатком является большое количество входных параметров.

Помимо этого, в работе был рассмотрен способ получения данных о содержании парафинов в нефти с использованием ГОСТ Р 54291-2010. Несмотря на то, что этот метод предназначен для определения распределения компонентов нефти по диапазону температур кипения с помощью ГЖХ, информации полученной с его помощью достаточно для оценки содержания парафинов с точностью 0,76 % (средняя абсолютная ошибка). Однако стоит учитывать тот момент, что при низких концентрациях парафинов в нефти (менее 1%) ошибка в их определении значительно возрастает. Тем не менее благодаря использованию методики значительно быстрее стало возможным получение информации о содержании парафинов в нефти, поскольку время выполнения методики ГОСТ11851-85 составляет несколько дней, что ставит способ с использованием ГЖХ в более выгодное положение.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 671 с.
2. Ермолкин В.И., Керимов В.Ю. Геология и геохимия нефти и газа: Учебник для вузов. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ООО «Издательский дом Недра», 2012. – 460 с.
3. ГОСТ Р 51858-2002 – Нефть. Общие технические условия (с Изменениями N 1, 2) [Электронный ресурс] / Доступ из корпоративной сети ОАО «ТомскНИПИнефть» – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения 05.03.2019
4. Геология и геохимия нефти и газа / А. А. Бакиров, З.А. Табасаранский, М.В. Бордовская, А.К. Мальцева. Под ред. А.А. Бакирова и З.А. Табасаранского — М. : Недра, 1982. — 228 с.
5. Баженова О.К. Геология и геохимия нефти и газа: Учебник / О.К. Баженова, Ю.К. Бурлин, Б.А. Соколов, В.Е. Хаин; Под ред. Б.А. Соколова. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Издательство Московского университета; Издательский центр «Академия», 2004. – 415 с.
6. Химия нефти / Ю. В. Поконова [и др.]; под ред. З. И. Сюнчева. — Ленинград: Химия, 1984. — 360 с.:
7. Поконова Ю.В. Химия высокомолекулярных соединений нефти – Л.: ЛГУ, 1980 – 179 с.
8. Тиссо, Б. Образование и распространение нефти : фундаментальные труды зарубежных ученых по геологии, геофизике и геохимии / Б. Тиссо, Д. Вельте. – Москва: Мир, 1981. – 501 с.
9. Химическая энциклопедия. В 5 т.: / Редкол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред) и др. – М.: Большая Российская эникл., 1992. – 639 с
10. Сафиева Р.З. Физико-химические основы технологии переработки нефти / Р.З. Сафиева – М.: Химия, 1988. – 448 с. ISBN 5–7245–1106–1

11. Каменщиков, Ф. А. Тепловая депарафинизация скважин / Ф. А. Каменщиков. Москва: Регулярная и хаотическая динамика, 2005. – 254 с
12. Ал. А. Петров. Углеводороды нефти. – М.: Наука. 1984. – 264 с.
13. Батуева И.Ю., Гайле А.А., Поконова Ю.В. Химия нефти – Л: Химия, 1984. – 360 с.
14. Химия нефти и газа : учебное пособие для студентов химико-технологических специальностей вузов / А. И. Богомолов [и др.]; под ред. В. А. Проскурякова, А. Е. Драбкина. — Ленинград: Химия, 1981. — 359 с.
15. Акбарзаде К., Асфальтены: проблемы и перспективы / К. Акбарзаде, А. Хаммами, А. Харат, Д. Чжан, С. Алленсон, Д.Крик, Ш. Кабир, А. Джамалуддин, А. Дж. Маршал, Р.П. Роджерс, О.К. Маллине, Т.Солбаккен //Нефтегазовое обозрение, 2007. – 28-53 с.
16. Осложнения в нефтедобыче / Н.Г. Ибрагимов, А.Р. Хафизов, В.В. Шайдаков и др.; Под ред. Н.Г. Ибрагимова, Е.И. Ишемгужина. – Уфа: ООО «Издательство научно-технической литературы «Монография», 2003. – 302с.
17. Тертерян Р.А. Депрессорные присадки к нефтям, топливам и маслам. – М.: Химия, 1990 г. – 240 с.
18. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям: Учеб. Пособие для вузов/И.Н. Дияров, И.Ю. Батуева, А.Н. Садыков, Н.Л. Солодова. – Л.: Химия, 1990. – 240 с.
19. Технология переработки нефти. В 2-х частях. Часть первая. Первичная переработка нефти / Под ред. О.Ф. Глаголевой и В.М. Капустина. М.: Химия, КолоС, 2006. 400 с.
20. ГОСТ 20287-91 Методы определения температур текучести и застывания [Электронный ресурс] / Доступ из корпоративной сети ОАО «ТомскНИПИнефть» – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения 05.03.2019
21. Yong Bai. Subsea Engineering Handbook [Электронный ресурс] / URL:http://www.lib.tpu.ru/fulltext2/m/2016/science_book/Subsea%20Engineering%20Handbook_2010.pdf, Свободный – Загл. с экрана. – Яз. англ. Дата обращения 05.03.2019

22. ASTM D97-2017 Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products [Электронный ресурс] / Доступ из корпоративной сети ОАО «ТомскНИПИнефть» – Загл. с экрана. – Яз. англ. Дата обращения 08.03.2019

23. ASTM D5853-2017 Standard Test Method for Pour Point of Crude Oils Products [Электронный ресурс] / Доступ из корпоративной сети ОАО «ТомскНИПИнефть» – Загл. с экрана. – Яз. англ. Дата обращения 08.03.2019

24. M.R. Riazy Characterization and Properties of Petroleum Fractions. – ASTM, 2005. – 423 p.

25. The American Petroleum Institute, Tenth Edition. 2016. – 1165 p.

26. Arpit S. Maheshwari, Jitendra G. Ghellani. Correlations for Pour Point and Cloud Point of middle and heavy distillates using density and distillation temperatures // Fuel. – 2012. – №98. – P 55-60

27. Иванова Людмила Вячеславовна. Регулирование низкотемпературных свойств нефтяных систем разного уровня сложности: диссертация ... доктора Химических наук: 02.00.13 / Иванова Людмила Вячеславовна; [Место защиты: Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина].- Москва, 2016.- 323 с.

28. Ашмян К.Д., Губкина Г.Ф., Мраченко Е.А. Методика выявления месторождений нефти, насыщенных парафином, с использованием корреляционных зависимостей // Нефтяное хозяйство. – 1995. – № 1–2 – с. 50-51

29. Стручков Иван Александрович. Обоснование технологии предотвращения образования асфальтосмолопарафиновых отложений в скважинах с использованием поверхностно-активных веществ: диссертация ... кандидата Технические наук: 25.00.17 / Стручков Иван Александрович; [Место защиты: Национальный минерально-сырьевой университет Горный].- Санкт-Петербург, 2016

30. Нефтепромысловая химия: Осложнения в системе пласт-скважина-УПНН: Учебное пособие / Глущенко В.Н., Силин М.А., Пташко О.А., Денисова А.В. – М.: МАКС Пресс, 2008. – 328 с.-Т
31. Галикеев Р.М., Леонтьев С.А. Расчёт температуры насыщения нефти парафином // Территория нефтегаз. – 2010. –№6. – с.82-84
32. А.В. Лекомцев К определению глубины начала образования асфальтеносмолопарафиновых отложений в нефтедобывающих скважинах/ А.А. Ерофеев, М.С. Турбаков // XIII Международный симпозиум студентов и молодых ученых им. академика М.А.Усова «Проблемы геологии и освоения недр», посвященный 110-летию со дня рождения профессора: Сб.науч. тр. Томск, ТПУ, 2009. – с. 448-451.
33. Arash Kamari, Alireza Rahimzadeh, Amir H. Mohammadi, and Deresh Ramjugernath, Evaluation of wax disappearance temperature in hydrocarbon fluids using soft computing approaches *Jornal of Petroleum Science and Technology* 37, 2019, pp. 829–836.
34. Taraneh Jafari Behbahani, Ali Akbar Miran Beigi, Zahra Taheri, Bahram Ghanbari, Investigation of wax precipitation in crude oil: Experimental and modeling, *Petroleum* 3, 2015, pp. 223–230
35. Gholamereza Moradi, Majid Mohadesi, Mohammad Reza, Prediction of wax disappearance temperature using artificial neural networks, *Jornal of Petroleum Science and Engineering* 108, 2013, pp 74-81
36. ГОСТ 11851-85 Нефть. Метод определения парафина [Электронный ресурс] / Доступ из корпоративной сети ОАО «ТомскНИПИнефть» – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения 05.03.2019
37. Иванова Л.В., Гордадзе Г.Н., Кошелев В.Н. Определение массового содержания твердых парафинов в нефти методом капиллярной газожидкостной хроматографии, *Труды РГУ им. И.М. Губкина*, №3/264, 2011, 62–68 с.
38. Парфёнова Н.М., Косякова Л.С. – Особенности концентрационного распределения нормальных алканов в составе твёрдых парафинов, выделяемых по ГОСТ 11851 // *Вести газовой науки*. 2011. №1(6)., 71-75 с.

39. ASTM D5442-2017 Standard Test Method for Analysis of Petroleum Waxes by Gas Chromatography [Электронный ресурс] / Доступ из корпоративной сети ОАО «ТомскНИПИнефть» – Загл. с экрана. – Яз. англ. Дата обращения 05.03.2019

40. Дубровская Л.И., Князев Г.Б. Компьютерная обработка естественно-научных данных методами многомерной прикладной статистики: Учебное пособие. – Томск: ТМЛ-Пресс, 2011. – 120 с.

41. Дюк В. Обработка данных на ПК в примерах. СПб: Питер, 1997, 240 с.

42. Шелутко В.А. Численные методы в гидрологии – Л.: Гидрометеиздат, 1991, 239 с.

43. Боровиков В.П. Популярное введение в современный анализ данных в системе STATISTICA. Учебное пособие для вузов. – М.: Горячая линия – Телеком, 2013. – 228с.

44. Боровиков В.П. Нейронные сети. Statistica Neural Networks: Методология и технологии современного анализа данных / Под редакцией В.П. Боровикова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Горячая линия – Телеком, 2008. – 392 с.

45. В.В. Жильцов, В.В. Чувилова. Практикум по нейросетевым технологиям: учебно-методическое пособие. – Омск: СибАДИ, 2010. – 60 с.

46. Классификация методов прогнозирования. Оценка точности прогноза, построенного методом экстраполяции [Электронный ресурс] / URL: <http://www.ekonomika-st.ru/drugie/metodi/metodi-prognoz-1-2.html>, свободный – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения 01.04.2019

47. ГОСТ Р 54291-2010 – Нефть сырая. Газохроматографический метод определения распределения компонентов по диапазону температур кипения [Электронный ресурс] / Доступ из корпоративной сети ОАО «ТомскНИПИнефть» – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения 18.03.2019

48. Гаврикова Н.А. Финансовый менеджмент, ресурсоэффективность и ресурсосбережение: учебно-методическое пособие / Н.А. Гаврикова, Л.Р.

Тухватулина, И.Г. Видяев. Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 73 с.

49. Корпоративный портал ТПУ [Электронный ресурс] / URL: <http://portal.tpu.ru/departments/otdel/peo/documents>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус. Дата обращения: 21.04.2019 г.

50. О специальной оценке условий труда: Федеральный закон Российской Федерации N 426-ФЗ от 28 декабря 2013 г. [Электронный ресурс]. - / КонсультантПлюс – ЭлектрРежим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_156555/, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 29.04.2019

51. ГОСТ 12.0.003-2015 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Опасные и вредные производственные факторы. Классификация [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим <http://docs.cntd.ru/document/1200136071>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 29.04.2019

52. СанПиН 2.2.2/2.4.1340-03 "Гигиенические требования к персональным электронно-вычислительным машинам и организации работы" (с изменениями на 21 июня 2016 года) [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901865498>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 30.04.2019

53. Типовая инструкция по охране труда при работе на персональном компьютере ТОИ Р-45-084-01 [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/1200030047>, свободный. – Загл. с экрана – Яз. Рус. Дата обращения 30.04.2019

54. СНИП 23-05-95* Естественное и искусственное освещение (с Изменением N 1) [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/871001026>, свободный. – Загл. с экрана – Яз. Рус. Дата обращения 06.05.2019

55. Гигиенические требования к микроклимату производственных помещений: санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН

2.2.4.548-96: утверждены Постановлением Госкомсанэпиднадзора РФ 1 октября 1996 N 21 [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/901704046>, свободный. – Загл. с экрана – Яз. Рус. Дата обращения 06.05.2019

56. ГОСТ 12.1.002-84 Система стандартов безопасности труда (ССБТ). Электрические поля промышленной частоты. Допустимые уровни напряженности и требования к проведению контроля на рабочих местах [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим <http://docs.cntd.ru/document/5200271>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 07.05.2019

57. ГОСТ 1510-84 Нефть и нефтепродукты. Маркировка, упаковка, транспортирование и хранение (с Изменениями N 1-5) [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим <http://docs.cntd.ru/document/901711462>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 07.05.2019

58. Приказ Минздравсоцразвития России от 09.12.2009 N 970н (ред. от 20.02.2014) Об утверждении Типовых норм бесплатной выдачи специальной одежды, специальной обуви и других средств индивидуальной защиты работникам нефтяной промышленности, занятым на работах с вредными и (или) опасными условиями труда, а также на работах, выполняемых в особых температурных условиях или связанных с загрязнением [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим <http://docs.cntd.ru/document/901711462>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус. Дата обращения 08.05.2019

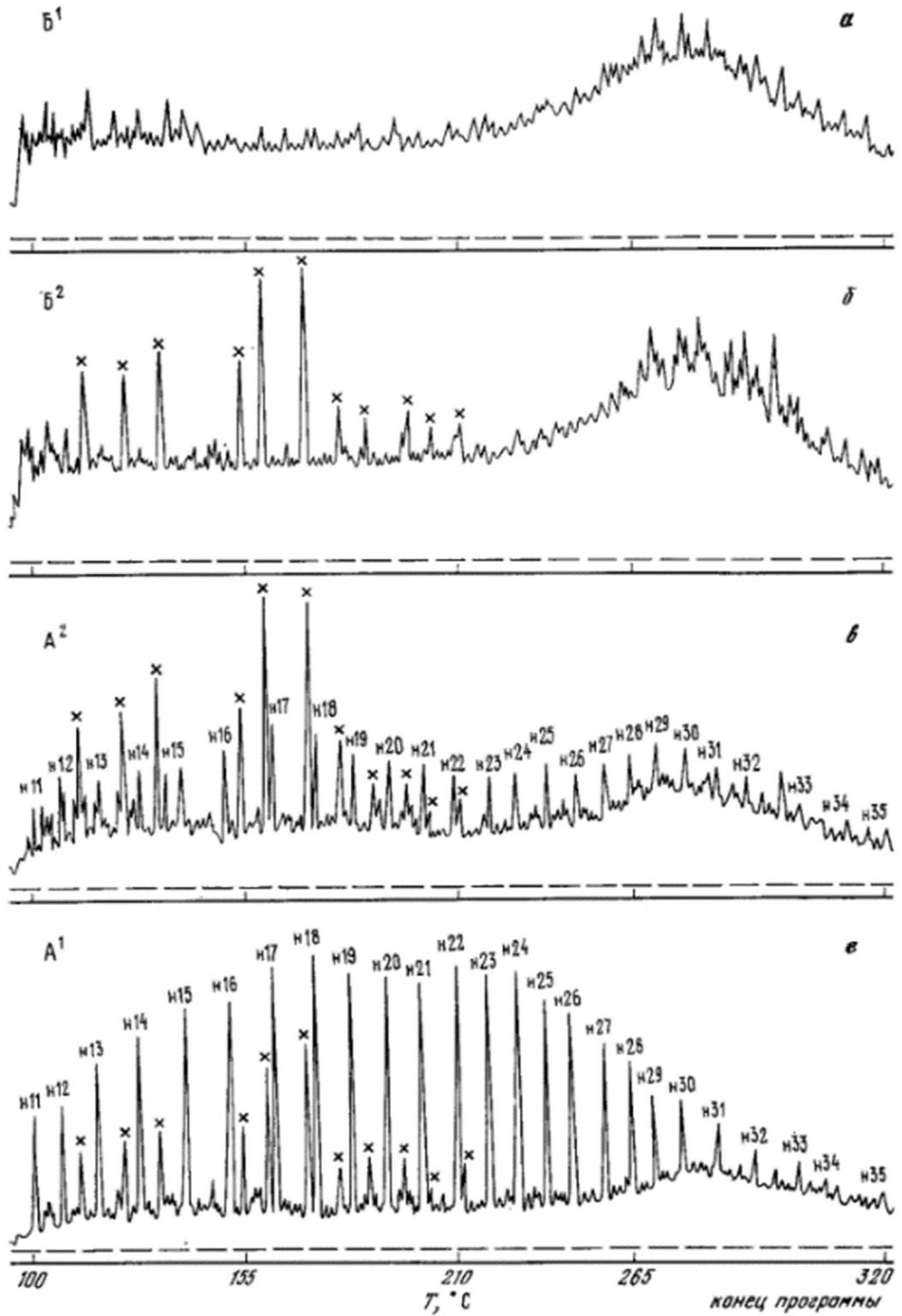
59. Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок (с изменениями на 15 ноября 2018 года): приказ от 24 июля 2013 года N 328н Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим доступа: <http://docs.cntd.ru/document/902196442>, свободный. – Загл. с экрана – Яз. Рус. Дата обращения 08.05.2019

60. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности (с изменениями на 29 июля 2017 года) (редакция, действующая с 31 июля 2018

года) [Электронный ресурс].- / Техэксперт – ЭлектрРежим доступа:
<http://docs.cntd.ru/document/902111644>, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. Рус.
Дата обращения 08.05.2019

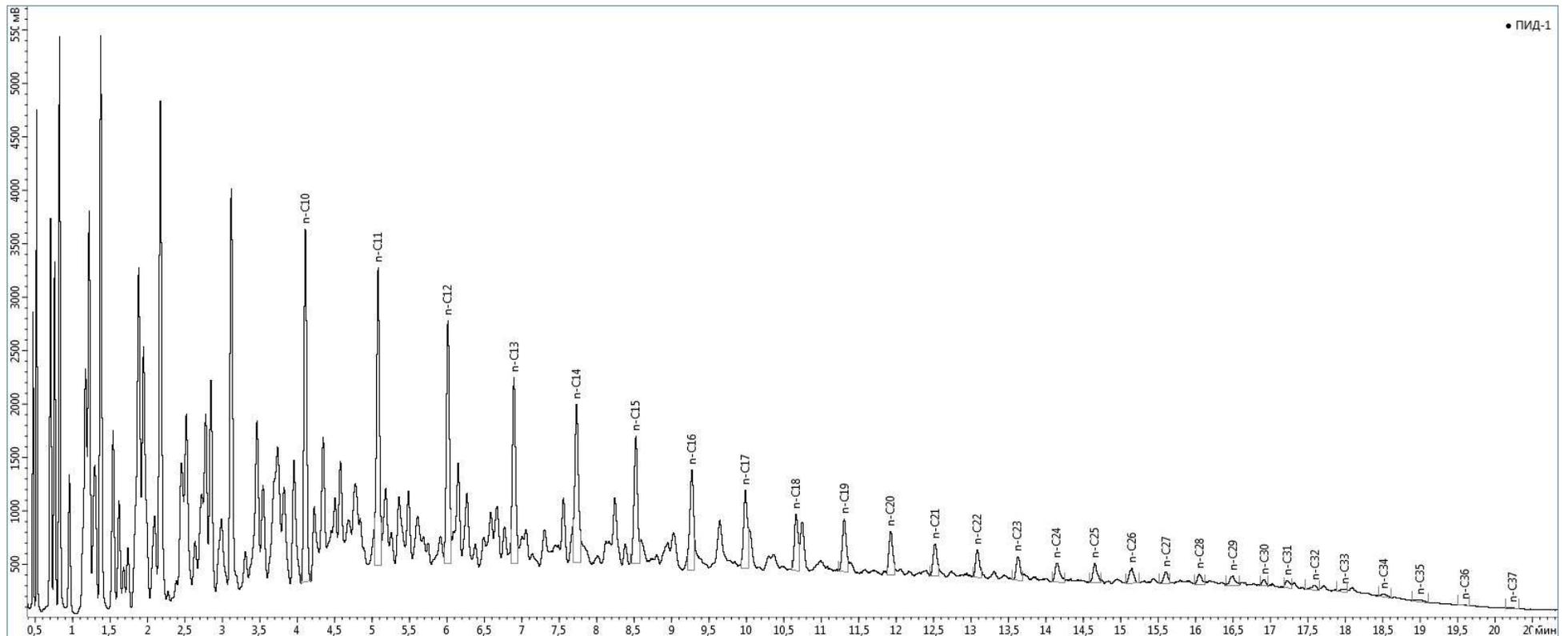
ПРИЛОЖЕНИЕ А

Хроматограммы нефтей различных химических типов



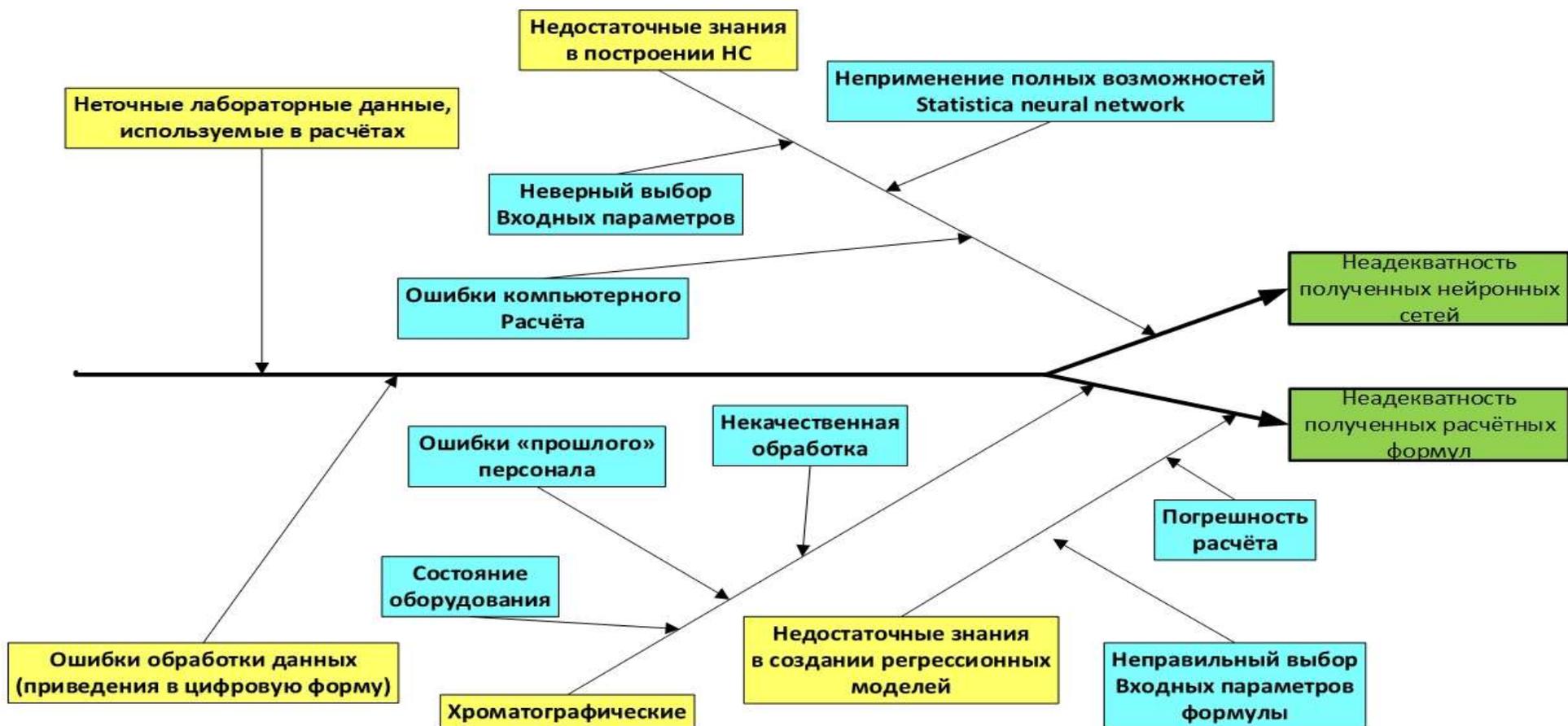
ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Разметка пиков н-парафинов (начиная с н-С10) без нафтенового фона (Митяевский ЛУ, скв. 1000)



ПРИЛОЖЕНИЕ В

Диаграмма Исикавы



ПРИЛОЖЕНИЕ Г

(справочное)

Determination physico-chemical properties of oil using calculation methods

Студент

Группа	ФИО	Подпись	Дата
2ДМ72	Эфтор Илья Владимирович		

Руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Доцент отделения химической инженерии	Левашова Альбина Ивановна	к.т.н.		

Консультант-лингвист Отделения иностранных языков ШБИП

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
Старший преподаватель отделения иностранных языков	Лахотюк Любовь Андреевна	к.ф.н.		

1. THEORETICAL SECTION

1.1. Physical and chemical properties of oil

The physical and chemical properties of oils depend on the chemical composition and structure of the components, as well as on the complexity of their internal structure due to the forces of intermolecular interaction. Chemically, oil is a complex natural colloidal solution containing hydrocarbon and non-hydrocarbon compounds [2].

Oil density is the most important property, which depends mainly on the content of light fractions, resins, asphaltenes, the amount and composition of dissolved gases and hydrocarbons included in oil composition. It can vary widely from 0.75 to 0.99 g/cm³ or more. According to GOST R 51858-2002, there are several classes of oils distinguished by density: extra light – up to 0.830 g/cm³, light – 0.830-0.850 g/cm³, medium – 0.850-0.870 g/cm³, heavy – 0.870-0.895 g/cm³ and bituminous – more than 0.895 g/cm³. The low density of oils is often due to the presence of light fractions in it, as well as the predominance of paraffinic hydrocarbons and a low content of resinous-asphaltene substances. Heavy oils, on the contrary, due to their high specific gravity, are due to the high content of resinous-asphaltene substances, the predominance of cyclic hydrocarbons and the content of heavy fractions [3].

Oil viscosity is the internal friction that occurs between two adjacent layers of liquid that must be overcome in order to start mutual displacement. Viscosity is more important because it determines the extent of migration in the formation of oil deposits and, in addition, plays an important role in the production and transportation of oil. Liquids are distinguished by dynamic and kinematic viscosity. Dynamic viscosity – the resistance force to the movement of a layer of liquid with an area of 1 cm² per 1 cm at a speed of 1 cm/s, measured in poises (N, or g/cm·s); in the SI system – Pascals per second (PA·s). Kinematic viscosity – the ratio of dynamic viscosity to the density of the liquid is measured in Stokes (CT = cm²/s = 10⁻⁴ m²/s);

in the SI system – in m^2/s . The more resinous-asphaltene components oil contains, the more viscous and higher its density is.

Molecular weight is one of the main characteristics of oil, which can be used to calculate a number of other indicators and to analyze the group composition of oil fractions. Oil and oil fractions consist of individual compounds with different molecular weight, so the molecular weight of oil can only be described as an average value. The molecular weight of crude oils varies widely, but most often its value corresponds to the interval 220-300. Molecular weight increases with increasing boiling point of the oil fraction. The molecular weight of oil residues with high accuracy is difficult to determine. Since they are prone to structuring and formation of stable supramolecular structures [2, 4, 5, 6,].

Since it is not possible to fully identify the full chemical composition of oil by modern methods, it is described in two ways – the elemental chemical composition and the group composition. Elemental chemical composition – the quantitative composition of chemical elements included in oil, expressed in terms of mass fractions or percentages. The number of chemical elements included in the composition of oils is very high, but always contains the following. The number of chemical elements included in the composition of oils is very high, but always contains the following. Carbon is included into all of the chemical compounds in the oil. Hydrogen is 11-14% (wt.) oil, but its value decreases with the weighting of the oil composition. Along with carbon it is also the main part of all chemical compounds of oil.

Sulfur is a very important technological parameter that affects the oxidizing properties of oils. Sulfur is a part of numerous groups of sulfur-containing heteroatomic compounds. Oils vary greatly in sulfur content: in low-sulfur oils it varies from 0.02 to 0.6%, and high-sulfur varies from 1.81 to 3.5%. The sulfur content in oils is uneven. Most part of it is concentrated in high-boiling fractions ($>400^\circ\text{C}$). Sulfur is one of the undesirable elements of oil due to its two features. First: its ability to form corrosive compounds with hydrocarbons that oxidize and

destroy metals, and the second: when it burns, it forms oxides, and through them – sulfuric acid.

Nitrogen is contained in oils in much smaller quantities than sulfur: 0.01-0.6% (wt.) sometimes its number reaches 1.5%. Like sulfur, nitrogen is concentrated mainly in heavy oil fractions boiling above 400°C and is also an undesirable component of oils.

Oxygen is represented by such groups of acidic compounds as carboxylic, naphthenic acids and phenols. The total oxygen content in oils ranges from 0.05 to 0.8% and rarely reaches 3%. Along with sulfur and nitrogen, it has the ability to form corrosive compounds.

Metals compose a fairly large group of heteroelements forming complex compounds with hydrocarbons, but the metal content is insignificant and does not exceed 0.05 % (wt.). In total, about 30 different metals were found in the oils. Among them, the most common are nickel, vanadium, iron, zinc, magnesium and aluminum.

As described above, the chemical composition of oil in addition to the elemental composition can also be characterized by a group chemical composition. Oil is formed by three large groups of substances – hydrocarbons, heteroatomic resin compounds and asphaltenes. Hydrocarbons of oils are represented by three groups – alkanes, cycloalkanes and arenas. Unsaturated hydrocarbons in natural oils are absent and can be formed only in the process of oil refining. The second group is formed by sulfur, nitrogen, oxygen and metal containing compounds. Properties of oils directly depend on the ratio of all the above groups. The technological direction of processing, as well as the range of products also depends on it, subsequently influencing the quality of the product. [1,7].

1.2. Paraffin hydrocarbons and resins-asphaltene components of oil

The oil detected all n-alkanes from C₁ to C₄₀ alkanes, and some above C₄₀. C₅-C₁₆ – liquids, C₁₆ and more – solids. Gaseous alkanes make up the bulk of the natural and oil-dissolved gas, almost always accompanying crude oils, which are in it in a dissolved state under reservoir conditions. Solid alkanes are found in all oils, but

usually in small amounts – from tenths to 5% (wt.) in rare cases reaching values of 14% (wt.). In the composition of oils, solid hydrocarbons are multicomponent mixtures, which, along with alkanes, contain aromatic and naphthenic hydrocarbons. Paraffin waxes is a mixture of paraffins (C_{16} - C_{35}) and ceresins (C_{36} - C_{55}).

N-alkanes usually compose up to 15-20% of oil, but their content can be very low, for example, in heavy biodegraded oils, or very high, up to 35%. The peak values of the n-alkane content fall on compounds with the number of carbon atoms close to 10. After C_{10} , the content of n-alkanes in most oils gradually decreases. High cloud point temperatures of a number of oils are explained by the presence of high molecular weight n-alkanes ($>n-C_{20}$). Cloud point is caused by precipitation of wax crystals during cooling of the oil. Such oils are characterized by high paraffin content [8, 9].

N-alkanes belong to isomorphous substances forming at the joint crystallization of solid solutions. With a decrease in temperature, high-melting hydrocarbons are first released, on the crystal lattice of which hydrocarbons with a smaller number of carbon atoms in the molecule are sequentially crystallized. Part of them, which at a given temperature did not melt into the crystalline state, in the final layer of the crystal lattice forms oriented liquid crystals. Molecules are arranged parallel to each other, which is energetically more profitable. In the implementation of the technological process the tendency of n-alkanes under certain conditions to form associates should be taken into account [7].

Intermolecular interactions of high-molecular (HM) alkanes are caused by hydrogen bonds of type $C-H \cdots C$ with energy 2-4 kJ/mol and dispersion forces. As the temperature decreases, the number of hydrocarbon molecules in the paraffin associate increases, because the paraffin chain from the zigzag-shaped form passes into a straightened, linear. In this state the molecules of paraffin are prone to intermolecular interaction (IMI) and form supramolecular structures.

The temperature of the beginning of the formation of the associate rises along with increasing molecular weight of hydrocarbons, for example: n-pentane ($-60^{\circ}C$), n-hexadecane ($+80^{\circ}C$). The more the number of molecules in the associate, the lower

the temperature of the oil: n-hexadecane at 20°C – 3 molecules, n-octane at -50°C – 31 molecules. n-hexadecane at 20°C – 3 molecules, n-octane at -50°C – 31 molecules. This is due to the weakening of the thermal motion of hydrocarbon molecules with a decrease in temperature and increased energy of IMI alkanes with increasing chain length. The intensity of thermal motion IMI of alkanes are significantly lower in comparison with other classes of hydrocarbons present in the oil system.

Paraffin supramolecular structures can exist in the oil system only at low temperatures and are completely disaggregated with increasing temperature. In the crystalline state the n-alkane molecules are arranged in parallel. As the temperature increases and the energy of intermolecular interaction decreases, the distance between the molecular chains of n-alkanes increases, while the parallel orientation remains unchanged. At the melting point the distances between molecular chains changes abruptly, when the temperature increases further, molecular chains extend actively as long as the molecules do not attain complete freedom of rotation. Structural studies of liquid n-alkanes show that at a fixed temperature, the equilibrium distance (0.56 nm) between the nearest n-alkane molecules shows a tendency to shorten as n grows, which is associated with increased intermolecular interactions.

The tendency to associate HM paraffin hydrocarbons is determined by:

- Chain length;
- The presence of branching in them;
- Concentration of paraffin and other HM hydrocarbons;
- Solubility of paraffinic hydrocarbons;
- System temperature and other factors [10].

Depending on the concentration distribution of alkanes of normal and isoprenoid structure, Petrov and his colleagues proposed oil classification (Appendix A). The typing is based on the results of chromatography of crude oils and mass spectrometric analysis. All oils are divided into two categories: A and B. A category is crude oils, chromatograms of which show the analytical amounts of normal alkanes; category B – the oils with absence of chromatogram peaks of normal

alkanes. Further, depending on the relative concentration of alkanes of normal and isoprenoid structure of category A oil and on the presence or absence of isoprenoid alkanes in category B oils, the oils of each category are divided into two types: A1, A2 and B1, B2 [9].

Ceresins – a mixture of limiting hydrocarbons with the number of carbon atoms from C36 – C55, mainly branched aliphatic, in the form of a waxy substance from white to brown, a molecular weight of 500 – 750 and a melting point of 66 – 85 °C. Compared with paraffins, they have less chemical resistance. Ceresins are insoluble in water, alcohol, but highly soluble in gasoline [11].

Resinous-asphaltene substances (RAS) are hydrocarbon high-molecular compounds of oil that will contain up to 88% of carbon, up to 10% of hydrogen and up to 14% of heteroatoms. RAS contain 1-2% of all metals present in oils. Resins and asphaltenes extracted from the same oil contain the same structural elements, and the difference in their structure is quantitative. In the transition from resins to asphaltenes there is an increase in aromaticity and, consequently, the proportion of naphthenic and aliphatic carbon decreases while the number of methyl groups is increasing. There is a scheme of division of resinous-asphaltene substances into four groups [12]:

- Carboids – substances insoluble in carbon disulfide;
- Carbenes are substances soluble in carbon disulfide but not soluble in carbon tetrachloride.
- Asphaltenes – substances soluble in the above two solvents, but not soluble in low-boiling alkanes;
- Maltenes are substances soluble in low-boiling alkanes.

Resins are substances that stand between hydrocarbon oils and asphaltenes. Color varies from black-brown to black. The density is slightly more than 1000 kg/m³. The molecular weight ranges from 500 to 1000. They are dissolved in aromatic hydrocarbons, alkanes, chlorine derivatives. Resins are unstable, isolated from oil or its heavy residue, they can turn into asphaltenes, i.e. cease to dissolve in n-alkanes C₅-C₈. Due to its polydispersity, a wide range of molecular masses, the absence of a relatively formed molecule, its small size and low degree of aromaticity,

intermolecular interactions in resins are not crucial. Therefore, they can be divided into fractions of similar groups of substances (such as monocyclic, bicyclic, etc.). Starting from a certain size and degree of aromaticity with respect to the formed polycyclic molecules, the factor of intermolecular interaction becomes decisive, and as a result, a structure is formed (comparable to the process of crystallization of polymers), degree of order in the formed structures depends on their chemical nature [13, 7, 14].

Asphaltenes include insoluble in alkanes, relatively formed (ordered) heteroatomic oil compounds having molecular weight values in the range of 300-1400 g/mol and the degree of aromaticity, which leads to a significant intermolecular interaction, contributing to the formation of supramolecular structures. The content of the aromatic part in asphaltenes is about 30-50%, while the resin is 20-40 %. Often in asphaltenes heteroatomic row can be arranged as follows: $S > O > N$, while the resin is dominated by the nitrogen: $O < S < N$. Asphaltenes can accumulate in various parts of the production system, starting from the reservoir pores and ending with pumps, a column of tubing, wellhead valves, safety valves, ejection lines and ground equipment [7, 13, 15].

1.3. The problem of deposits of ARPD during production and transportation of oil

In oil production, one of the problems causing complications in the operation of wells, oilfield equipment and pipeline communications are asphalt-resin-paraffin depositions (ARPD). The accumulation of ARPD in the flow part of oilfield equipment and on the inner surface of the pipes leads to a decrease in the performance of systems and the efficiency of pumping units, as well as to a reduction in the overhaul period of the equipment [16].

The composition of oilfield ARPD includes solid paraffins, resins, asphaltenes, pyridines, as well as minerals in the form of salt solutions or colloidal dispersed compounds. The composition of the deposits also includes an aqueous phase, the amount of which can reach 65% of the volume of these deposits [11].

Whereas a few decades ago light oils were produced mostly, nowadays, heavier oils are being produced more often, in many cases enriched with high-melting n-alkanes. In addition, the total volume of oil fields put into operation in the last decade has increased the number of fields in the Northern regions of the world. That oil is characterized by increased pour point and viscosity due to the high content of paraffins and RAS, which complicates the production and transportation processes.

During oil production in many fields as a result of the decrease in the flow temperature, high-molecular, mainly paraffin hydrocarbons are released, which are deposited in various places of oilfield equipment. The deposition of ARPD is an extremely undesirable phenomenon, since it reduces the flow rate of wells, and their operation is associated with significant costs for the removal of depositions from the tubing, discharge lines in the bottomhole formation zone.

Since oil is only rarely processed at the place of production, its transportation is widespread. In pipeline transportation of oil, serious problems arise due to the crystallization of paraffins and the increase in the viscosity of oil: the pressure increases in the pipeline, as well as the flow of electricity to the pumps and their wear. This reduces the capacity of the pipeline. In cold climatic regions, oil transportation is even more complicated due to paraffin deposition formed directly on the inner walls of pipelines, as the cross-section of the oil pipeline is narrowed and as a result, productivity is reduced (in some cases until pumping is stopped) [17].

There are two stages of formation and growth of ARPD. The first stage is the origin of crystallization centers and the growth of paraffin crystals directly on the surface in contact with oil. The second stage involves deposition of larger crystals on the paraffin-coated surface.

The formation of ARPD has a significant impact:

- reduction of pressure on the well bottom and the associated violation of the hydrodynamic equilibrium of the gas-liquid system;
- intensive gas emission;
- reduction of temperature in the reservoir and the wellbore;
- changing the speed of the gas-liquid mixture and its individual components;

- composition of hydrocarbons in each phase of the mixture;
- the ratio of the volume of the phases;
- the condition of the pipe surface.

The intensity of ARPD formation depends on the predominance of one or several factors that can vary in time and depth. So the amount and nature of deposits are not constant [16].

2. ANALYTICAL REVIEW

2.1. Experimental determination of solidification point

The temperature at which oil or petroleum products lose mobility under standard conditions is defined as the solidification point. Oil and oil products due to their multicomponent composition, do not have a precise value of the solidification point, as for the crystallization temperature of individual substances. The solidification point of oil varies quite widely from -70 to +35°C. The solidification point of oil and oil products depends on the conditions of their transportation, storage and processing.

The pour point of oil is significantly affected by the content of paraffins, capable of structuring and formation of associates at certain temperatures. With the increase in the molecular weight of hydrocarbons (especially n-alkanes), their association ability increases, and accordingly with the weighting of oil fractions, the solidification point increases. From the standpoint of physical and chemical mechanics of oil disperse systems, the solidification point of oil (as well as oil products) is defined as the transition from a free-dispersed to a bound-dispersed (solid) state. The formation and stability of supramolecular structures in oils and petroleum products at low temperatures can be influenced by substances called depressor. Natural depressors include resin-asphaltene substances present in the composition of oils [18].

Pour point of oil (or oil product) is determined according to GOST 20287-91. Preheated and filtered oil is poured into a standard tube to the mark and closed with a thermometer. The tube is heated so that the solid resinous substances and paraffin crystals melt or dissolve in the liquid part of the oil product. For oils rich in resins and poor in paraffins, preheating leads to a decrease in the solidification point, since the resins, adsorbed on paraffin crystals, prevent the formation of a paraffin crystal lattice. On the other hand, the solidification point of paraffin-rich oil rises after heating. This is due to the fact that without thermal preparation the liquid phase of the oil product contains less paraffin, as part of it is already in the released state.

The tube with the heated oil is inserted into a special coupling of the cooling bath and cooled to the expected pour point. At this temperature, the tube with oil is tilted at an angle of 45° and its level is observed. Regardless of whether the level shifts or remains motionless, the experiment is repeated from the beginning, including heat treatment, and the tested oil is cooled to a lower or higher temperature. Thus, the highest temperature is found at which the oil level in the tube tilted at an angle of 45°C remains motionless for a certain time. This temperature is taken as the pour solidification point oil [19].

The convergence of the result obtained by one performer with a 95% confidence level should not exceed 2°C. The reproducibility with a 95% confidence level (for two different laboratories) should not exceed 8 °C [20].

2.2. Calculation methods for determination of solidification point and pour point

In order to immediately calculate the low-temperature properties of hydrocarbon system, many empirical correlation formulas were developed abroad. First of all, it is worth explaining that in American engineering practice, mainly low-temperature properties are characterized through the pour point, determined by the following standards: ASTM D97 (for fuels) and ASTM D5853 (for oil). In general, these methods are similar to each other, but the difference is in the temperature difference to which the sample is heated before placing it in a cooling bath. For ASTM D97, this temperature is 60°C, while for ASTM D5853, this temperature is up to 105°C. This difference in the analysis procedure is due to two reasons: (1) To ensure that the paraffins have dissolved before cooling in the bath and (2) the need to "overtake" the kinetics of gel formation in the hydrocarbon system to achieve the lowest possible pour point [21,22,23].

If you compare the GOST 20287-91 method "A", it is almost identical to ASTM D97. However, the situation is quite different with the method "B" of the domestic standard. The key difference between GOST 20287-91 method "B" from ASTM D5853 is that in the case of domestic methods of determining the pour point

of the test tube with the sample, at the time when it is removed from the bath tilted at 45° and kept in this position for one minute, while watching the meniscus, in the case of ASTM D5853 the tube is tilted 180° (horizontally) and in this position hold it for 5 seconds. This will be the difference between the solidification point and the pour point. Therefore, conversion formulas in the literature for the parameter is close to the solidification point are available only for the pour point were determined according to ASTM D97 [20,22,23].

The historiography of the development of empirical formulas for finding the pour point begins with the work of Riazi and Dubert, who gave a set of regression empirical models for finding different parameters of hydrocarbon fractions. Maximum pour point is no exception. The formulas developed by the team of these authors formed the basis for the technical Handbook of the American Petroleum Institute (API technical databook). Which collected a lot of thermodynamic and correlation data of greatest interest to refineries in the assessment of processes and equipment design [24, 25].

The Handbook offers the following two formulas for determining the flow temperature for fuel fractions. The choice between these two formulas depends on whether were the kinematic viscosity data at 100 °F found or not:

The first formula without kinematic viscosity:

$$PP = 3,85 \cdot 10^{(-8)} MeABP^{5,49} \cdot 10^{-(0,712MeABP^{0,315}+0,133SG)} + 1,4 \quad (1)$$

where,

PP – the maximum pour point, °R (degrees Rankine);

SG – relative density, 60°F/60°F;

$MeABP$ – average significant boiling temperature, °R, which can be determined by the formula:

$$MeABP = VABP - \Delta \quad (2)$$

$$\ln \Delta = -0,94402 - 0,00865(VABP - 32)^{0,6667} + 2,99791SL^{0,333} \quad (3)$$

$$VABP = (T_{10} + T_{50} + T_{90})/3 \quad (4)$$

where,

$T_{10} + T_{50} + T_{90}$ – Boiling point 10% 50%, 90% by volume, °F

$$SL = (T_{90} - T_{10}) / (90 - 10) \quad (5)$$

The second formula takes into account the kinematic viscosity:

$$PP = 753 + 136^{(1 - e^{-0.15 \cdot v_{100}})} - 572SG + 0,0512 \cdot v_{100} + 0,139MeABP \quad (6)$$

PP – the maximum pour point, °R;

*v*₁₀₀ – Kinematic viscosity at 100°F, cSt or mm²/s

SG – relative density, 60°F/60°F;

MeABP – mean significant boiling point, °R.

For formulas 1, 6 in the technical handbook the following ranges of continuity of these formulas are given (table 2.1):

Table 2.1 – Limits of applicability of pour point determination formulas from the technical hand book of the American petroleum Institute

Parameter	Applicability limit	Applicability limit (C°)
Pour point, °R	420-590 (-40°F – 130°F)	-40°C-54,4°C
MeABP, °R	800-1500	171,3°C-560°C
<i>v</i> _{100°F,cST}	2-960	2-960 mm ² /c
SG, (60°F/60°F)	0,8-1,0	0,8-1,0 (15°C/15°C)

S. Maheshwari criticize the formulas as they are insufficiently precise and require a large amount of incoming information. In this article, using database "Honeywell's ASSAY 2tm Honeywell's ASSAY 2tm" and "PETRONAS" he managed to get linear correlation for the calculation of the pour point in the following form [26]:

$$PP = -122,0996SG + 0,4125T_{10\%} + 0,216T_{50\%} - 0,1774T_{90\%} - 40,0326 \quad (7)$$

In addition, Maheshwari used these data for the artificial neural network, where the average absolute error of determining the limit of the flow temperature is 5.75°C. The parameters of the sample used and the method of determining the properties are given in table 2.2. the Graph of the dependence of the calculated data (obtained by the neural network) on the experimental data is shown in figure 2.2.

Table 2.2 – Boundaries of the properties of fuel fractions used in the preparation of the neural network to determine the pour point

Свойство	Стандарт	Ед. измерения	Минимум	Максимум
Удельная плотность	ASTM D4052	–	0,7612	0.9892
$T_{10\%}$	ASTM D86	°C	144.00	506.67
$T_{50\%}$	ASTM D86	°C	149.00	514.36
$T_{90\%}$	ASTM D86	°C	161.00	525.32
Температура текучести	ASTM D97	°C	-74.00	72

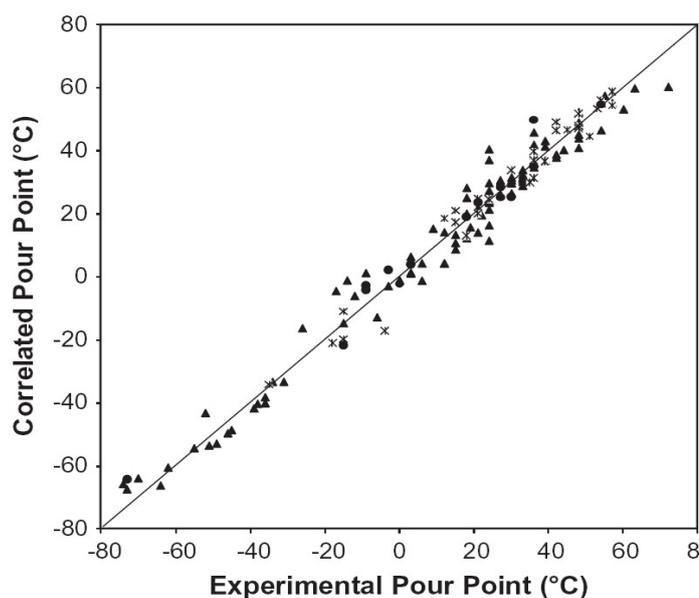


Figure 2.1 – Graph of calculated data dependence on experimental data (▲ - neural network training points, • - NS testing points (not participating in training) - Control sampling)

In the domestic practice, there is almost no work on the calculated determination of the solidification point of crude oils, but here we can distinguish the thesis by Ivanova L. V., in which one of the chapters assessed the influence of the group chemical composition on the low-temperature properties of oil. Ivanova I. V. prepared and studied various model mixtures based on the oil mixture of the Moscow refinery and paraffin with a melting point of 54°C. As a result, the dependence of the following type was obtained [27]:

$$T_{solid} = -5,5 - 1,98A + 6,13\Pi + 0,2A^2 - 0,34\Pi^2 + 0,0063\Pi^3 \quad (8)$$

where,

A – asphaltene content, %

N – paraffin content, %

The most significant component affecting the pour point in this model is the concentration of solid paraffins, which corresponds to existing concepts. As the concentration of paraffins increases, the solidification point increases monotonically according to the cubic law (figure 2.2). At the same time, the pour point is influenced by asphaltenes. Their presence in the oil composition leads to a certain decrease in the solidification point (figure 2.3). The term describing the concentration of asphaltenes (A) is included in this equation with the sign "-" [27].

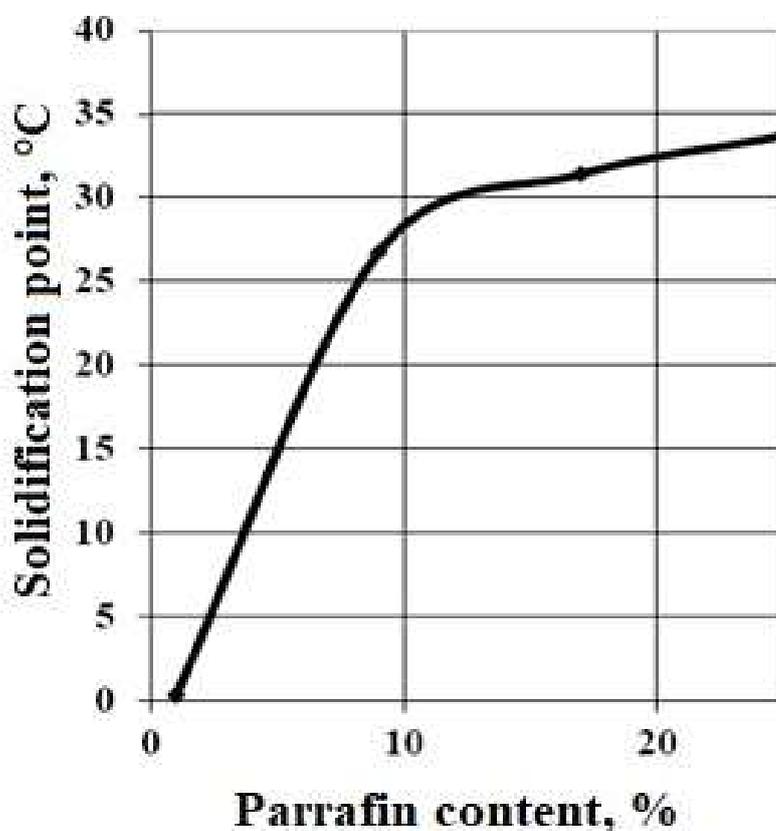


Figure 2.2 – The dependence of the freezing temperature on the content of solid paraffins

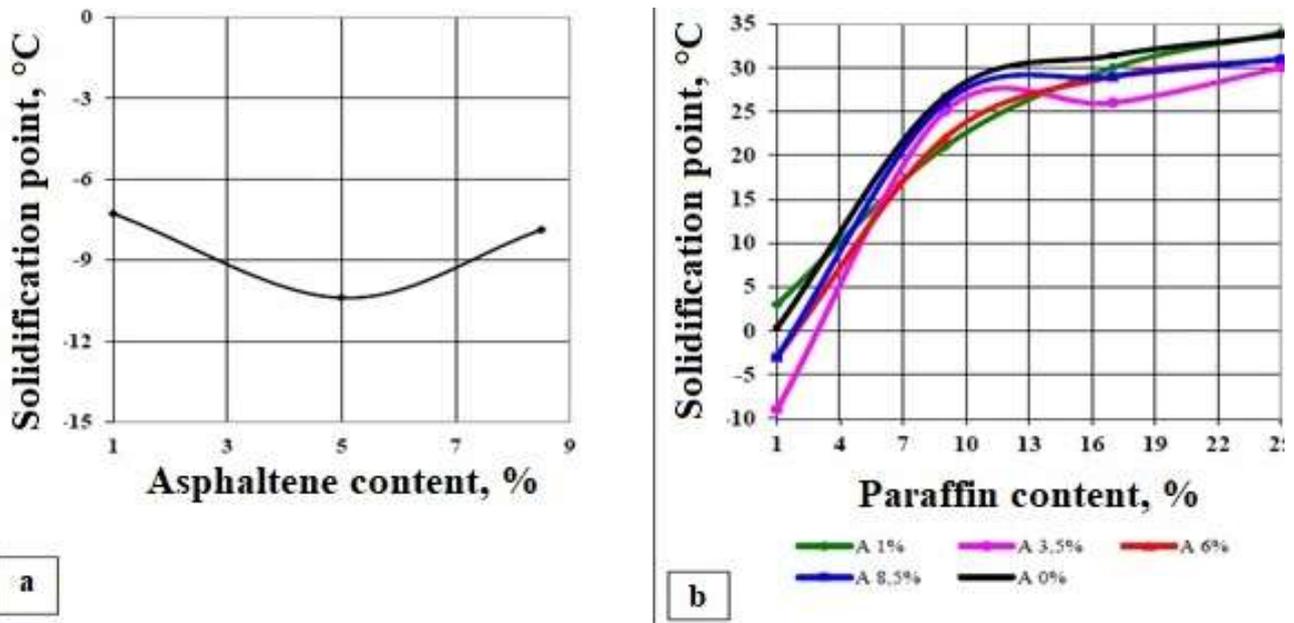


Figure 1.4 – Dependence of the pour point of the model mixture on the content of asphaltenes (a) and solid paraffins (b)

2.3. Wax disappearance temperature of oil

The wax disappearance temperature of oil is one of the field parameters, which is determined at the design stage of oil field development. This parameter is one of the indirect methods that allows to estimate the intensity of oilfield equipment paraffinization. The technology of oil production, transportation and processing is selected in such a way that its temperature remains above the wax disappearance temperature. In addition, if the wax disappearance temperature is known, as well as the temperature distribution along the wellbore, it is possible to determine exactly to what depth the coolant or chemical reagents should be pumped into the reservoir to prevent the formation of a solid phase [11].

Hydrocarbons, depending on their composition and conditions of occurrence, can be in the subsoil in various phase states, oil in natural conditions can be both not saturated with the solid phase and saturated with it. It is also possible the existence of oils together with the released solid phase During development as a result of changes in pressure, temperature and gas content is characterized by the transition of some of the hydrocarbons from one phase to another. At the same time, the wax disappearance temperature also changes [11].

The wax disappearance temperature oil is called the temperature at which the oil begins to precipitate wax crystals, i.e. in the process of isobaric cooling oil transforms from the single-phase state to the two-phase (oil + solid phase) at thermodynamic equilibrium. If the oil is isobarically heated, the wax disappearance temperature is the temperature at which the process of dissolution of wax crystals in oil ends. These temperatures coincide, if the processes occur in equilibrium conditions.

The wax disappearance temperature depends on the pressure and temperature of the formation. As the pressure decreases, the temperature of oil saturation with wax also decreases. It is also influenced by the change in the amount of dissolved gas, i.e. the change in gas saturation. The loss of a part of dissolved gas by oil in the process of its ascent along a column of lift pipes increases the temperature of oil saturation with wax [11].

The temperature difference between the saturation of reservoir oil ($T_{wax\ dis\ res}$) with paraffin and reservoir (T_{res}) characterizes the amount of oil saturation with wax in reservoir conditions. Thus, at a temperature, oil is assumed to be saturated with wax; at $T_{wax\ dis\ res} = T_{res}$ oil is close to saturation; at $T_{res} - T_{wax\ dis\ res} < 10\ ^\circ C$ oil is under-saturated with paraffin [28]. The temperature of oil saturation with wax can be determined in many ways. Several methods are actively used by the laboratory [29]:

- Rheological – based on the registration of changes in the rheological properties of oil with a decrease in temperature;
- A visual method is to observe the process of crystallization of wax (particle deposition) in an oil sample under study in a high-pressure chamber (for example, monitoring the process in a PVT cell) with isobaric temperature reduction. The limit of sensitivity of this method is characterized by a minimum particle size, which is 10^{-6} m.

2.4. Calculation methods for determining the temperature of oil saturation with wax

The dependence obtained by G. F. Trebyn can be used to quickly determine the temperature of oil saturation with wax of a specific exploitation well. Trebyn obtained the dependence on the basis of processing the results of experimental data on the properties of reservoir oils of various fields of the Ural-Volga region, Western and Eastern Siberia, the Republic of Komi [11].

For the fields of Udmurtia, this dependence has the form:

$$T_{wax\ dis} = 19,457 \cdot \ln C_{\Pi} - 0,8117 \quad (9)$$

where T_{dis} is the the wax disappearance temperature of oil; C_{Π} – paraffin content, %. Reliability of approximation of this equation: $R^2 = 0,8843$

In the textbook of V.N. Glushchenko to calculate wax disappearance temperature, the formula VNIIneft is given, similar to the expression 9, but using a decimal logarithm [30]:

$$T_{wax\ dis} = 34,084 \cdot \ln C_{\Pi} + 11,398 \quad (10)$$

OOO "PermNIPIneft" for the field of Perm Kama region uses this empirical relationship [31]:

$$T_{wax\ dis} = 70,5 \cdot e^{-\left(\frac{3,686}{C_{\Pi}}\right)} \quad (11)$$

The work [32] $T_{wax\ dis}$ indicates that it depends not only on the content of paraffins, but also on the presence of resins and asphaltenes in oil. The authors propose the following formula, which is based on the dependence (11):

$$T_{wax\ dis} = 70,5 \cdot e^{-X} \quad (12)$$

$$X = 0,045 \cdot (\Pi + C + A) + \frac{22,47}{(\Pi + C + A)} - 0,941 \quad (13)$$

where X is the exponent depending on the total content of paraffin, resins and asphaltenes in oil, %.

Recently, a number of foreign authors using model mixtures of different composition, received a number of predictive models, among which were also artificial neural networks created on the basis of multilayer perceptrons. The aim of

these experiments was to create correlation models for calculating the wax disappearance temperature. The following parameters were used as input parameters: specific density, molecular weight and reservoir pressure [33,34,35].

2.5. The definition of the content of paraffin oil with GC

Currently the paraffin oil is determined according to GOST 11851-85. According to this method, preliminary removal of resins and asphaltenes on an adsorption column filled with silica gel using various solvents is assumed. This process of paraffin determination is very time-consuming and requires considerable time [36].

In addition, this technique is manifested and a number of other problems. So in [37] it is reported that during the deposition of asphaltenes with petroleum ether, a fraction containing a significant amount of microcrystalline paraffins ($>C_{40}$) can be obtained, which fall out of the hydrocarbon mixture simultaneously with asphaltenes, thereby losing the high-molecular part of solid paraffins from the analysis, but the total amount of such oils is insignificant. Also, in the case of the predominance of neutral resins in oil, which are worse adsorbed on silica gel, can lead to their ingress into the fraction prepared for the release of solid paraffins.

A team of authors [37] proposed the use of capillary gas-liquid chromatography in the determination of paraffins, as it is more accurate, and significantly reduces the analysis time. Another team of authors [38] using the method of GC analysis studied the complex of solid hydrocarbons obtained according to GOST 11851-85 (figure 2.4). They showed that the paraffins obtained by this technique are represented by alkanes, starting with n-eicosan ($C_{20}H_{42}$). The maximum distribution of normal alkanes falls on C_{24} – C_{25} . Hydrocarbons C_{16} and C_{19} were found in trace amounts in this complex of paraffins.

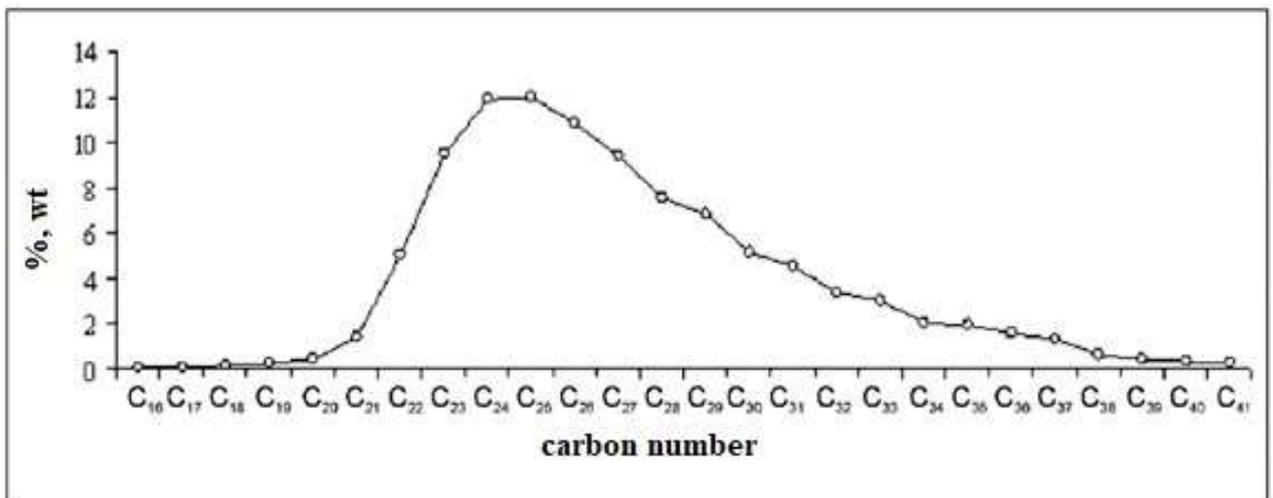


Figure 2.4 – Distribution of normal alkanes in the complex of solid paraffins isolated by freezing according to GOST 11851-85

It was developed long ago abroad and currently is operated standard for the definition of the content of n-paraffins in the oil gas chromatographic method ASTM D5442 [39]. The method consists in the quantification of petroleum waxes in the range C₁₇ – C₄₄ using the internal standard (n-C₁₆) on the results of the integration of the adjusted area, which in the end will determine the quantity of n-paraffins (figure 2.5).

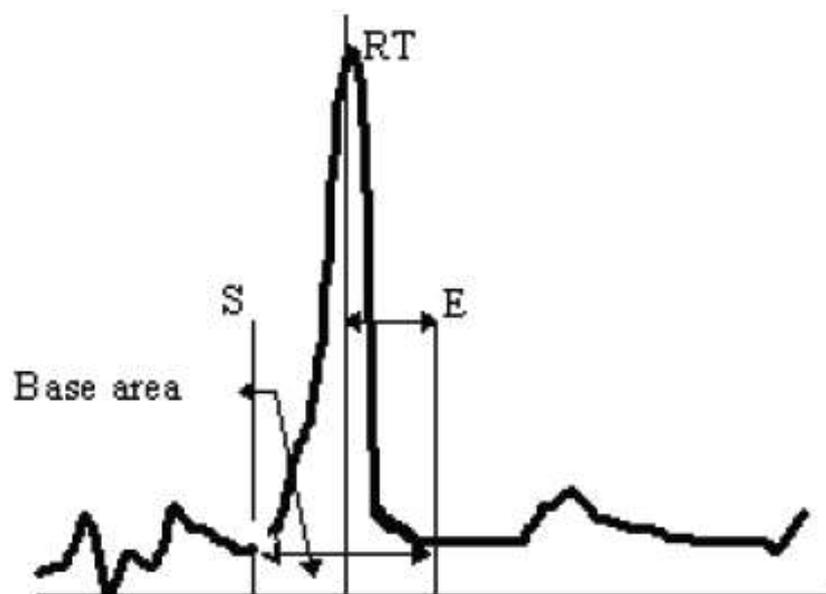


Figure 2.6 – Adjusted n-paraffin area