

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ МЕКСИКАНСКОЙ ТЯЖЕЛОЙ НЕФТИ

Persi Schacht-Hernández¹, Patricia Pérez Romo¹, Georgina C. Laredo^{1,*}

¹ Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas No 152, México D.F. 07730 México

*E-mail: glaredo@imp.mx

Поступила в редакцию 8 октября 2021 г.

После доработки 26 марта 2022 г.

Принята к публикации 30 июня 2022 г.

В качестве катализаторов гидроочистки мексиканской тяжелой нефти Ku-Ma-Loob Заар исследованы три различные композиции переходных металлов: кобальт-молибден (CoMo), никель-молибден (NiMo) и никель-кобальт-молибден (NiCoMo) с фосфором, нанесенные на подложку из гамма-оксида алюминия (γ -Al₂O₃) путем пропитки по влагоемкости. Среди исследованных катализаторов смесь NiCoMoP/ γ -Al₂O₃ показала наибольшую активность в реакции каталитического облагораживания тяжелой нефти. Повышение активности, в большей степени, связано со способностью металлов к химическому восстановлению и, в меньшей – с содержанием металлов. Площадь поверхности и объем пор не менялись с изменением количества металлов. Влияние фосфора не рассматривалось, так как во всех трех образцах было использовано примерно одинаковое количество данного вещества. Однако введение фосфора повышало активность катализатора гидроочистки за счет повышения его кислотности. При этом содержание асфальтенов, серо- и азотсодержащих соединений в составе переработанной нефти резко уменьшалось.

Ключевые слова: тяжелая нефть, нанесенный катализатор, облагораживание нефти, вязкость, способность к химическому восстановлению

DOI: 10.31857/S0028242123030024, **EDN:** JAFVDD

Растущий спрос на сырую нефть в сочетании с истощением традиционных нефтяных месторождений привлекает внимание к переработке более тяжелых сырых нефтей [1]. Производство тяжелой или сверхтяжелой нефти сопряжено с рядом проблем, начиная с транспортировки в резервуары для хранения и заканчивая переработкой [2]. Эти факторы влияют на разработку технологических процессов и размеры труб. Из-за присутствия полиароматических структур, содержащих гетероатомы, – серу, азот и металлы (ванадий, железо и никель), нефть такого типа не так легко транспортируется по трубопроводам по сравнению с легкой нефтью [3]. Часто тяжелую нефть характеризуют четырьмя основными семействами углеводородов: насыщенные, ароматические, смолы и асфальтены (SARA), причем, как правило, такая нефть имеет высокие значения вязкости [4].

Некоторые из изученных направлений, связанных с гидроочисткой тяжелой нефти – присутствие асфальтенов в продуктах конверсии, производство кокса [5, 6] и влияние основных и кислотных свойств катализаторов на диффузионно-адсорбционные процессы [7, 8].

Для улучшения качества тяжелой нефти путем снижения средней молекулярной массы в процессе реакций гидрирования и гидрокрекинга часто используют катализаторы на основе оксидов металлов [9]. Авторы работы [4] изучали влияние структуры пор катализатора, его кислотности и металлоемкости на гидроочистку тяжелой нефти.

Сложная переработка тяжелой и сверхтяжелой нефти стала источником новых технологий и катализаторов. Применяемые в промышленности катализаторы обычно состоят из металлов, нанесенных на оксид алюминия, и имеют различные ха-

Таблица 1. Химический состав катализаторов

Содержание металла, мас. %	NiMoP/ γ -Al ₂ O ₃	CoMoP/ γ -Al ₂ O ₃	NiCoMoP/ γ -Al ₂ O ₃
Ni	3.2		2.0
Co		3.5	2.4
Mo	11.5	12.3	12.4
Всего	14.7	15.8	16.8
Содержание P, мас. %	2.1	1.7	2.0

рактеристики поверхности, зависящие от методов приготовления. Облагораживание тяжелой нефти предполагает устранение загрязняющих примесей и снижение вязкости, поэтому исследования должны быть направлены на поиск более эффективных катализаторов [9].

Использование триметаллического катализатора, содержащего никель, кобальт и молибден, нанесенные на носитель гамма-глинозем (NiCoMo/ γ -Al₂O₃) в процессе гидроочистки всех видов сырья изучали многие ученые [10–18]. Исследования процесса гидрообессеривания (HDS) проводили с использованием модельных молекул [10–13] и реального сырья, такого как атмосферная остаточная нефть [14], смазочное масло [15], вакуумный [16] и тяжелый газойль [17, 18]. Было отмечено, что введение фосфора (P) в катализатор и повышение его концентрации приводит к увеличению количества активных центров на поверхности сульфидов NiMoWP/ γ -Al₂O₃, достигая максимума при 1.6 мас. % фосфора [19]. Кроме того, те же авторы показали, что при проведении процессов гидрообессеривания (HDS) и гидроденитрификации (HDN) коксуемого легкого газойля, полученного из битума Атабаски (Athabasca), в промышленном реакторе с орошаемым слоем, введение добавок фосфора в катализатор оказывает более сильное каталитическое воздействие на процесс HDN, чем на HDS, и это повышение активности в HDN связано с действием кислотности, а не с улучшением дисперсии. Триметаллический катализатор NiMoWP/ γ -Al₂O₃, содержащий добавку 1.6 мас. % фосфора, показал более высокую активность при гидроочистке, чем биметаллические катализаторы NiMoP/ γ -Al₂O₃ и NiWP/ γ -Al₂O₃. Объяснения этим различиям не приводится [19]. Насколько известно, для прямой гидроочистки тяжелой нефти такого рода исследования еще не проводились.

Таким образом, основными целями данной работы были приготовление и оценка эффективности трех различных катализаторов: NiMoP/ γ -Al₂O₃, CoMoP/ γ -Al₂O₃ и NiCoMoP/ γ -Al₂O₃ для гидроочистки нефти с целью удаления примесей серы и азота и снижения вязкости нефти для облегчения ее транспортировки. Эти катализаторы были выбраны из-за их бифункциональных свойств для гидрирования и гидрокрекинга, а также устойчивости к высоким уровням загрязняющих примесей, таких как сера и азот [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез катализаторов. Катализаторы готовили с использованием коммерческого носителя γ -Al₂O₃ ($S_{\text{ВЕТ}} = 225 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор = $0.40 \text{ см}^3/\text{г}$, диаметр пор = $90 \text{ \AA}$). Подложку пропитывали одновременно растворами соли металла и фосфорной кислоты методом пропитки по влагоемкости в течение 2 ч. Для приготовления растворов использовали следующие соединения: 98 мас. % Ni(NO₃)₂·6H₂O («Aldrich»), 99 мас. % (NH₄)₆Mo₇O₂₄ («Aldrich»), 98 мас. % Co(NO₃)₂ («Aldrich») и 86 мас. % H₃PO₄ («Baker»). Для получения катализаторов с эквивалентным содержанием металлов и их сравнения пропитывающие растворы готовили до приблизительных концентраций (табл. 1). После пропитки катализаторы сушили при температуре 110°C в течение 12 ч и прокаливали на воздухе при температуре 450°C (скорость прокаливания 20°C/ч) в течение 4 ч. После прокаливания получали катализатор в оксидной форме. Для получения сульфидной формы катализатора оксидную форму обрабатывали смесью H₂S/H₂ (5/10 (объем/объем)) со скоростью 60 мл/мин в течение 4 ч при 3 МПа и 270°C.

Характеристика катализаторов. Содержание металлов в катализаторах определяли методом элементного анализа с использованием атомно-аб-

сорбционного спектрофотометра Perkin-Elmer Model 3100. Фосфор также определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с использованием трубки с полым фосфорным катодом. Площадь поверхности и распределение пор по размерам определяли методом физической адсорбции азота при -195.8°C с использованием прибора Micromeritics ASAP 2010. Образцы сушили при 178°C и вакуумировали при 350°C (примерно 2–5 ч). Для расчета удельной площади поверхности (S_{BET}) данные обрабатывали стандартным методом Брунауэра—Эммета—Теллера (BET). Общий объем пор (V_p) рассчитывали по количеству адсорбированного азота N_2 [$P/P_0 = 0.98$]. Температурно-программируемое восстановление (TPR) проводили на установке AMI-200 Zeton-Altamira с использованием смеси водорода с аргоном (10 об. % H_2/Ar , TPR- H_2) при температурах от 30 до 850°C со скоростью нагрева $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. Исследование восстановления проводили как на оксидных, так и на сульфидных образцах катализатора. Расход водорода измеряли с помощью детектора теплопроводности (TCD).

Характеристика тяжелой нефти (НCO) и продуктов реакции. Образец тяжелой сырой нефти (НCO) Ku-Ma-Loob Zaap был предоставлен компанией PEMEX. Физико-химические свойства сырья и продуктов устанавливали следующими методами. Плотность в градусах API измеряли методом ASTM-D287 (стандартный метод определения плотности нефти и нефтепродуктов в градусах API или метод ареометра). Кинематическую вязкость ASTM-D445 (стандартный метод определения кинематической вязкости прозрачных и непрозрачных жидкостей и расчет динамической вязкости) определяли с использованием ротационного вискозиметра. Содержание SARA (насыщенные соединения, ароматические соединения, смолы и асфальтены) определяли по методу ASTM-D4124 (стандартный метод испытаний для разделения битума на четыре фракции). Содержание серы измеряли методом ASTM-D4294 (стандартный метод определения содержания серы в нефти и нефтепродуктах с помощью энергодисперсионной рентгеновской флуоресцентной спектрометрии). Содержание азота определяли по методу ASTM D4629-08 (стандартный метод определения остаточных количеств азота в жидких углеводородах

путем окислительного сжигания в шприце/на входе и определения хемилюминесценции). Испытания на коксовый остаток по методу Рамсботтома (Ramsbottom) были проведены с помощью метода ASTM-D524 (стандартный метод определения коксового остатка в нефтепродуктах). Кривые дистилляции и фракции тяжелой нефти были получены методом ASTM-D7169 (стандартный метод определения фракционного состава по распределению температур кипения с помощью высокотемпературной газовой хроматографии таких образцов, как сырая нефть, атмосферные и вакуумные остатки). Фракции перегонки были следующими: бензин (от начальной температуры кипения (IBP) до 220°C), легкий газойль (от 220 до 380°C), тяжелый газойль (от 380 до 530°C) и остаток (от 530°C до конечной температуры кипения (FBP)).

Определение активности катализатора. Эксперименты проводились в реакторе периодического действия Парра с использованием 200 г тяжелой нефти (Ku-Ma-Loob Zaap), смешанной с 5 г катализатора. Перед каждым экспериментальным испытанием реактор продували азотом и стабилизировали при требуемых значениях давления, температуры и скорости перемешивания. Давление водорода повышали до 10.8 МПа, нагревали реактор до температуры 380°C при скорости перемешивания 1000 об/мин, в течение 1 ч, после чего извлекали продукты реакции. Физические и химические свойства продуктов и сырья были охарактеризованы в соответствии с методами ASTM, описанными в предыдущем разделе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Физико-химическая характеристика катализаторов. Химический состав синтезированных катализаторов анализировали и подтверждали атомно-абсорбционным методом [20]. Как показано в табл. 1, общее содержание металлов в образцах NiMoP, CoMoP и NiCoMoP составляло 14.7, 15.8 и 16.8 мас. % соответственно, различие в содержании никеля, кобальта и молибдена, по-видимому, связано с методом пропитки. Содержание фосфора поддерживалось на уровне около 2 мас. % во всех трех образцах, поэтому влияние присутствия фосфора не изучалось. Однако было доказано, что присутствие фосфора увеличивает активность ги-

Таблица 2. Поверхностные характеристики катализатора и носителя

Характеристики	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	CoMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	NiCoMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Площадь поверхности, м ² /г	225	178	171	165
Объем пор, см ³ /г	0.4	0.36	0.355	0.35

дроочистки вследствие повышения кислотности катализатора. Активность гидроочистки достигала максимума при 1.6 мас. % фосфора, а дальнейшее повышение его содержания приводило к снижению этой активности [19]. Триметаллический катализатор NiMoWP($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) показал более высокую активность в реакции гидроочистки по сравнению с биметаллическими катализаторами NiMoP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и NiWP/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, при одинаковом содержании фосфора (1.6 мас. %) [19].

Было замечено (табл. 2), что площадь поверхности катализаторов на носителе с увеличением содержания металла существенно не уменьшалась. Однако, если сравнить площадь поверхности исходного оксида алюминия с площадью поверхности катализатора на носителе, ее усредненное для трех образцов уменьшение составило примерно 24%. Та же тенденция наблюдалась и по объему пор, в данном случае в среднем на 11% [21]. Связи между этими свойствами и активностью катализатора не обнаружено.

Метод TPR полезен для изучения способности катализаторов гидроочистки к химическому восстановлению. В целом ожидается, что непосредственный контакт между двумя металлами, подобный тому, что возникает между атомами Co и Mo в сульфидном катализаторе, приведет к существенному повышению уровня активности [22, 23].

Для получения информации о влиянии различных металлов и пропиточной нагрузки на каталитическую активность при облагораживании тяжелой сырой нефти методом TPR были исследованы три катализатора – NiMoP, CoMoP и NiCoMoP в оксидной (Ox) и сульфидной (Sulf) формах. Профили катализаторов представлены на одном рисунке для сравнения (рис. 1). Приведены только сигналы детектора теплопроводности (TCD), поскольку при изучении этих образцов образование метана не наблюдалось. Общий расход водорода для исследованных образцов соответствовал полному восстановлению металлов.

Согласно рис. 1, восстановление оксидной формы CoMoP характеризуется практически одним асимметричным пиком в диапазоне 400–620°C; восстановление сульфидной формы CoMoP происходило легче, начинаясь при 240°C и заканчиваясь при 510°C, с видимым плечом при 295°C. Оксидная форма биметаллического катализатора NiMoP характеризуется плечом с очень широкой полосой, появляющейся в температурном диапазоне 400–870°C; при этом аналогичный профиль TPR сульфидной формы начинается с более низкой температуры (325°C). Обе полосы свидетельствуют о том, что оксидный и сульфидный NiMoP, возможно, до конца эксперимента не восстановились полностью. Согласно выводам, сделанным в работе Al-Dalama и Stanislaus [24], восстановление никеля начинается при температуре около 330°C, в то время как восстановление различных полимолибдатов происходит в диапазоне 400–520°C, а высокотемпературный пик объясняется восстановлением частиц

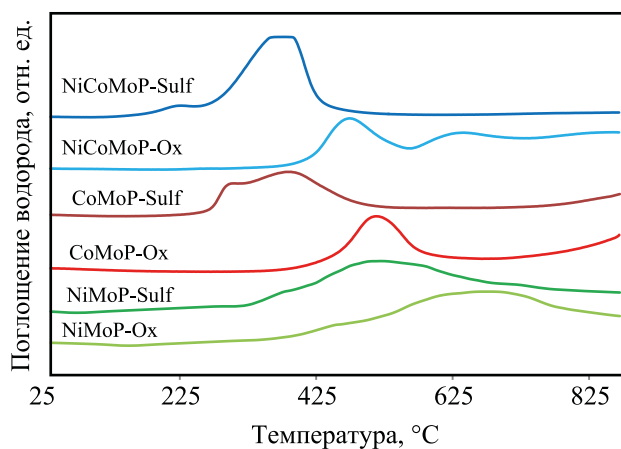


Рис. 1. Температурно-программируемое восстановление (TPR) оксидной (Ox) и сульфидной (Sulf) форм катализаторов NiMoP, CoMoP и NiCoMoP.

Таблица 3. Характеристика сырья и продуктов

Свойства	НСО*	Продукты		
		NiMoP/ γ -Al ₂ O ₃	CoMoP/ γ -Al ₂ O ₃	NiCoMoP/ γ -Al ₂ O ₃
Плотность, °API	12.6	21.5	21.2	24.5
Вязкость, сСт, при температуре, °C				
16	15416	197	117	78
25	9896	103	61	45
38	5635	52	27	25
Коксовый остаток по Рамсботтому, мас. %	17.2	11.5	9.1	8.5
Сера, мас. %	5.1	2.4	1.9	1.5
Азот, мас. %	0.78	0.51	0.49	0.41

* НСО – тяжелая сырая нефть.

Mo⁴⁺ тетраэдрической формы, прочно связанных с носителем. В работе Arnoldy и др. [25] отмечается, что восстановление CoMoP начинается примерно при 320°C и зависит от температуры прокаливания и взаимодействия металлов. Широкую полосу NiMoP можно интерпретировать как перекрытие сигналов разных частиц, взаимодействующих между собой и с носителем.

Кроме того, восстановление оксидной формы триметаллического катализатора начинается при температуре выше 370°C и характеризуется серией пиков примерно до 870°C, когда цикл заканчивается. Были обнаружены два хорошо выраженных пика (350–563°C и 563–730°C) и предположено, что имеется третий, незаконченный пик, наблюдаемый при температуре выше 730°C. При восстановлении триметаллических сульфидных катализаторов видны плечо и большой пик, начиная с 145°C и заканчивая 475°C. Очевидно, что восстановление триметаллического катализатора происходило легче, чем биметаллического, причем этот эффект усиливался в случае сульфидных каталитических образцов.

Таким образом, результаты, полученные в ходе реакций гидроочистки, можно в основном объяснить способностью катализатора к химическому восстановлению, т. е. чем легче восстановление, тем активнее катализатор. Ранее сообщалось [26, 27], что способность оксида металла к химическому восстановлению в целом снижается с увеличением прочности связи металл—кислород. Следовательно, если способность к химическому восстановлению у триметаллического образца

оказывается выше, чем у биметаллического, синергетический эффект металлов уменьшается, а их сульфидирование усиливается из-за уменьшения взаимодействия между ними. Ожидается, что каталитическая активность такого катализатора будет выше.

Тем не менее, важно иметь в виду, что существует корреляция между количеством активных центров, соответствующем сигналам детектора, и количеством вступающего в реакцию водорода, и это может зависеть от общего содержания металлов [28].

Действие катализатора при гидроочистке тяжелых нефтей. Нефтяное сырье (НСО), использованное в настоящем исследовании, имело физико-химические свойства, характерные для тяжелых нефтей с низкой плотностью в градусах API и высоким содержанием серы, азота, смол и асфальтенов (табл. 3) [29]. Перед реакцией были сульфидированы три катализатора, поскольку сульфидированная форма является активной для гидроочистки нефти [30]. Во всех случаях после реакции свойства продуктов улучшались за счет снижения вязкости и содержания коксового остатка Рамсботтома, а также увеличения плотности по API (табл. 3). В частности, что касается плотности API, то при использовании биметаллических катализаторов после реакции наблюдалось увеличение этого параметра на 68–71%, в то время как при использовании триметаллического катализатора было достигнуто его увеличение на 94%. Увеличение плотности по API напрямую связано со значитель-

Таблица 4. Химический состав (мас. %) исходного сырья и продуктов каталитического обогащения в соответствии с SARA-анализом

SARA	HCO	Продукты		
		NiMoP/ γ -Al ₂ O ₃	CoMoP/ γ -Al ₂ O ₃	NiCoMoP/ γ -Al ₂ O ₃
Насыщенные	17.5	22.3	32.2	31.2
Ароматические продукты	21.8	46.5	47.3	51.5
Смолы	34.1	15.4	12.3	11.2
Асфальтены	26.6	15.8	8.2	6.1

ным снижением вязкости [31]. Вязкость при 16°C снижалась с 15416 до 197 сСт при использовании NiMoP, до 117 сСт при использовании CoMoP и до 78 сСт при использовании триметаллического катализатора. Эти результаты ясно показали, что, несмотря на высокую активность биметаллических катализаторов, применение триметаллического катализатора приводило к значительному повышению каталитической активности. При испытании по методу Рамсботтома важны измерения как исходной тяжелой нефти, так и продуктов реакции, поскольку полученные значения будут указывать на тенденцию к образованию коксовых отложений в условиях высоких температур [32]. Следовательно, в дополнение к уменьшению содержания загрязняющих веществ, таких как сера и азот, гидроочистка тяжелой нефти обеспечивает снижение содержания нежелательных продуктов, в том числе кокса. Использование триметаллического катализатора позволило уменьшить содержание коксового остатка по Рамсботтому на 51 мас. %, в то время как при использовании катализаторов CoMoP и NiMoP снижение составило 47 и 33 мас. % соответственно. На триметаллическом катализаторе получено самое большое снижение содержания серы и азота: с 5.13 и 0.78 мас. % в сырье до 1.5 и 0.41 мас. % в продукте соответственно. Все наблюдаемые изменения свойств были обусловлены реакциями гидрирования и гидрокрекинга [29, 30].

Состав исходной тяжелой нефти (HCO) определяли с помощью SARA-анализа (табл. 4). Результаты показали высокое содержание смол, за которыми следуют асфальтены, ароматические соединения и, в меньшей степени, соединения типа насыщенных углеводородов. При проведении реакций каталитического обогащения тяжелой нефти в присутствии различных катализаторов было за-

мечено, что количество ароматических и насыщенных углеводородов увеличилось, а асфальтенов и смол уменьшилось. При использовании NiMoP, CoMoP и NiCoMoP конверсия смол и асфальтенов составила 49.66 и 72%, присутствие насыщенных и ароматических соединений повышалось на 30, 40 и 46%, соответственно.

Наибольшее количество ароматических соединений (51.1 мас. %) было получено на триметаллическом катализаторе, а наименьшее – на катализаторе NiMoP (46.5 мас. %). Важно отметить, что количество металла не прямо пропорционально количеству продуктов переработки, однако, нельзя не учитывать связь между содержанием металла и каталитической активностью [28]. Кроме того, если учитывать цену металла, то стоимость катализатора вряд ли можно компенсировать содержанием ароматических соединений в продукте.

Сопоставляя каталитическую активность с определенной методом TPR способностью металлов в их оксидной и сульфидной форме к химическому восстановлению, было обнаружено, что в случае восстановления металлов при более низких температурах активность гидрообессеривания возрастает [32], а при снижении способности к химическому восстановлению взаимодействие между металлом и носителем снижается, что может способствовать более глубокому течению этого процесса [26, 27].

При помощи высокотемпературной имитированной дистилляции (метод ASTM-D7169), была проведена оценка качества продуктов, полученных в результате реакции с различными катализаторами (табл. 5). Наилучший выход по бензину и легкому газойлю был достигнут на триметаллическом катализаторе; наблюдалось увеличение с 7 и 22 об. % в

Таблица 5. Высокотемпературная имитированная дистилляция сырья и продуктов каталитического обогащения

Сырье	НСО	Селективность, об. %		
		NiMoP/ γ -Al ₂ O ₃	CoMoP/ γ -Al ₂ O ₃	NiCoMoP/ γ -Al ₂ O ₃
Бензин	7	10	11	16
Легкий газойль	22	30	35	39
Тяжелый газойль + остатки	71	60	54	45
Всего	100	100	100	100

исходном сырье до 16 и 39 об. % в продукте соответственно. При этом на катализаторе NiMoP была достигнута наименьшая активность: 10 и 30 об. % по бензину и легкому газойлю соответственно.

ВЫВОДЫ

Показана возможность использования трех катализаторов гидроочистки, содержащих различные металлы: NiMoP/ γ -Al₂O₃, CoMoP/ γ -Al₂O₃ и NiCoMoP/ γ -Al₂O₃, для повышения качества тяжелой нефти. Методом TPR (способность к химическому восстановлению) установлено, что одновременное действие трех металлов, в сочетании с их высоким содержанием способствует наибольшему повышению активности в удалении соединений серы и азота, преобразованию асфальтенов и смол в ароматические и насыщенные соединения, снижению плотности в градусах API и вязкости. Среди биметаллических катализаторов, по сравнению с образцом CoMoP, несколько лучшие характеристики показал NiMoP. Присутствие фосфора не рассматривалось, поскольку все три катализатора содержали почти одинаковое количество этого вещества (2 мас. %). Несмотря на то, что фосфор повышает активность гидроочистки из-за повышенной кислотности катализатора, фосфорсодержащий триметаллический катализатор был более активным, чем фосфорсодержащие биметаллические. Повышенная активность зависела не только от присутствия фосфора. Лучшие характеристики триметаллического катализатора по сравнению с биметаллическими можно объяснить тем фактом, что способность металла к восстановлению играет ключевую роль в каталитической активности образцов; меньшая восстанавливаемость, меньшее взаимодействие металл-носитель и более высокая каталитическая активность также способствовали

ожидаемому увеличению активности. Площадь поверхности и объем пор не оказывали никакого влияния из-за их незначительных различий в образцах.

Тем не менее, сопоставляя разницу в степени обогащения тяжелой нефти в зависимости от содержания металлов с ценой металлов, можно отметить, что использование биметаллического катализатора может оказаться более экономически выгодным. Применение катализаторов гидроочистки представляет собой интересную альтернативу для повышения качества тяжелой нефти.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны Мексиканскому нефтяному институту (Mexican Petroleum Institute) за предоставленное разрешение на публикацию этой работы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Авторы благодарны за финансовую поддержку Углеродного фонда SENER, предоставленную Национальным научным фондом Мексики (CONACYT).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Persi Schacht-Hernández, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6180-5484>

Patricia Pérez-Romo, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2383-5735>

Georgina C. Laredo, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1101-139X>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Owen N.A., Inderwildi O.R., King D.A. The status of conventional world oil reserves – Hype or cause for concern? // *Energy Policy*. 2010. V. 38. P. 4743–4749. <https://doi.org/10.1016/j.enpol.2010.02.026>
2. Hart A. A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines // *J. Petrol. Explor. Prod. Technol.* 2014. V. 4. P. 327–336. <https://doi.org/10.1007/s13202-013-0086-6>
3. Duyck C., Miekeley N., Porto da Silveira C.L., Aucélio R.Q., Campos R.C., Grinberg P., Brandão G.P. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry // *Spectrochim. Acta B*. 2007. V. 62. P. 939–951. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.04.013>
4. Speight J.G. Heavy and extra-heavy oil upgrading technologies. 1st ed. Gulf Professional Publishing, UK, 2013. ISBN:978-0-12-404570-5
5. Gawel I., Bociarska D., Biskupski P. Effect of asphaltenes on hydroprocessing of heavy oils and residua // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 295. P. 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>
6. Mukhamatdinov I.I., Khaidarova A.R., Zaripova R.D., Mukhamatdinova R.E., Sitnov S.A., Vakhin A.V. The composition and structure of ultra-dispersed mixed oxide(II, III) particles and their influence on in-situ conversion of heavy oil // *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 114–120. <https://doi.org/10.3390/catal10010114>
7. Leyva C., Rana M.S., Trejo F., Ancheyta J. On the use of acid-base-supported catalysts for hydroprocessing of heavy petroleum // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007. V. 46. P. 7448–7466. <https://doi.org/10.1021/ie070128q>
8. Leyva C., Rana M.S., Trejo F., Ancheyta J. NiMo supported acidic catalysts for heavy oil hydroprocessing // *Catal. Today*. 2009. V. 141. P. 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.03.030>
9. Ancheyta-Juarez J., Bentacourt-Rivera G., Marroquin-Sánchez G., Pérez-Arellano A.M., Maity S.K., Córdiz Ma.T., del Río-Soto R. An exploratory study for obtaining synthetic crudes from heavy crude oils via hydrotreating // *Energy Fuels*. 2001. V. 15. P. 120–127. <https://doi.org/10.1021/ef000141m>
10. Cáceres C., Fierro J.L.G., López Agudo A., Severino F., Laine J. Relation between hydrodesulfurization activity and the state of promoters in precursor calcined Ni–Co–Mo/Al₂O₃ // *J. Catal.* 1986. V. 97. P. 219–227. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90052-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(86)90052-7)
11. López-Agudo A., Fierro J.L.G., Cáceres C., Laine J., Severino F. Changes induced by calcination temperature of NiCo–Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalyst // *Appl. Catal.* 1987. V. 30. P. 185–188. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81024-6](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81024-6)
12. Homma T., Echard M., Leglise J. Investigation of NiCoMo/Al₂O₃ catalysts: Relationship between H₂S adsorption and HDS activity // *Catal. Today*. 2005. V. 106. P. 238–242. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.07.187>
13. Ninh T.K.T., Laurenti D., Leclerc E., Vrinat M. Support effect for CoMoS and CoNiMoS hydrodesulfurization catalysts prepared by controlled method // *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. V. 487. P. 210–218. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.042>
14. Lee D.K., Lee I.C., Woo S.I. Effects of transition metal addition to CoMo/γ-Al₂O₃ catalyst on the hydro-treating reactions of atmospheric residual oil // *Appl. Catal. A: Gen.* 1994. V. 109. P. 195–210. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(94\)80118-5](https://doi.org/10.1016/0926-860X(94)80118-5)
15. Mikhail S., Riad M. Hydro-treatment of middle lubricating base oil on sulfided promoted molybdenum catalyst // *Fuel Process. Technol.* 2014. V. 128. P. 482–489. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.07.044>
16. Klimov O.V., Nadeina K.A., Dik P.P., Koryakina G.I., Pereyma V.Yu., Kazakov M.O., Budukva S.V., Gerasimov E.Yu., Prosvirin I.P., Kochubey D.I., Noskov A.S. CoNiMo/Al₂O₃ catalysts for deep hydrotreatment of vacuum gasoil // *Catal. Today*. 2016. V. 271. P. 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.11.004>
17. Badoga S., Ganesan A., Dalai A.K., Chand S. Effect of synthesis technique on the activity of CoNiMo tri-metallic catalyst for hydrotreating of heavy gas oil // *Catal. Today*. 2017. V. 291. P. 160–171. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.005>
18. Mashayekhi M., Soltanali S., Mohaddecy S.R.S., Rashidzadeh M. Activity study of NiMoW, NiCoMo trimetallic catalysts for heavy gas oil hydrotreating // *Pet. Chem.* 2020. V. 60. P. 785–793. <https://doi.org/10.1134/S0965544120070099>
19. Sigurdson S., Sundaramuthy V., Dalai A.K., Adjaye J. Phosphorus promoted trimetallic NiMoW/γ-Al₂O₃ sulfide catalysts in gas oil hydrotreating // *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2008. V. 291. P. 30–37. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2008.05.011>
20. Ferreira S.L.C., Bezerra M.A., Santos A.S., dos Santos W.N.L., Novaes C.G., de Oliveira O.M.C., Oliveira M.L., García R.L. Atomic absorption spectrometry – A multi element technique // *Trends Anal. Chem.* 2018. V. 100. P. 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012>
21. Scholten J.J.F. Metal surface area and metal dispersion in catalysts // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1979. V. 3. P. 685–714. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(09\)60244-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(09)60244-5)
22. Topsøe H., Clausen B.S., Candia R., Wivel C., Mørup S. In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co–Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co–Mo–S

- phase // *J. Catal.* 1981. V. 68. P. 433–452. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(81\)90114-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(81)90114-7)
23. *Nikulshin P.A., Tomina N.N., Pimerzin A.A., Stakheev A.Yu., Mashkovsky I.S., Kogan V.M.* Effect of the second metal of Anderson type heteropolycompounds on hydrogenation and hydrodesulphurization properties of $\text{XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ni}_3\text{-XMo}_6(\text{S})/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 393. P. 146–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.11.033>
24. *Al-Dalama K., Stanislaus A.* Temperature programmed reduction of $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA // *Thermochim. Acta.* 2011. V. 520. P. 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.03.017>
25. *Arnoldy P., Franken M.C., Scheffer B., Moulijn J.A.* Temperature-programmed reduction of $\text{CoO-MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // *J. Catal.* 1985. V. 96. P. 381–395. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90308-2](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90308-2)
26. *Quincoces C.E., Perez de Vargas S.L., Gonzalez M.G., Diaz A., Montes M.* Morphological changes of Ca promoted Ni/ SiO_2 catalysts and carbon deposition during CO_2 reforming of methane // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998. V. 119. P. 837–842. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80536-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80536-3)
27. *Misono M.* Chapter 2 – Chemistry and catalysis of mixed oxides // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2013. V. 176. P. 25–65. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53833-8.00002-8>
28. *Pirola C., Galli F., Patience G.S.* Experimental methods in chemical engineering: Temperature programmed reduction – TPR // *Can. J. Chem. Eng.* 2018. V. 93. P. 2317–2320. <https://doi.org/10.1002/cjce.23317>
29. *Speight J.G.* Chapter 4 – Properties. In: Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands. 2009. P. 95–132. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-15525-0>; <https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-25-8.50009-2>
30. *Robinson P.* Tutorial on hydroprocessing: hydroprocessing catalysts and processes. Conference: 2012 AIChE Spring National Meeting. <https://www.researchgate.net/publication/267345317>
31. *Sánchez-Minero F., Sánchez-Reyna G., Ancheyta J., Marroquin G.* Comparison of correlations based on API gravity for predicting viscosity of crude oils // *Fuel.* 2014. V. 138. P. 193–199. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.022>
32. *Speight J.G.*, Chapter 8 – Upgrading heavy oil. In: Enhanced recovery methods for heavy oil and tar sands. 2009. P. 261–294. <https://doi.org/10.1016/B978-1-933762-25-8.50013-4>
33. *Scheffer B., Arnoldy P., Moulijn J.A.* Sulfidability and hydrodesulfurization activity of Mo catalysts supported on alumina, silica, and carbon // *J. Catal.* 1988. V. 112. P. 516–527. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(88\)90167-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(88)90167-4)