

Ni-MoS₂ supported on carbon nanofibers as catalysts for the hydroprocessing of heavy oil fractions

Catalizadores basados en Ni-MoS₂ soportados en nanofibras de carbono para el hidroprocesado de fracciones pesadas de petróleo

J.L. Pinilla^{a,b,*}, H. Purón^b, D. Torres^a, M. Millan^b, I. Suelves^a

^a Instituto de Carboquímica. CSIC. Miguel Luesma 4, Zaragoza 50018, Spain.

^b Department of Chemical Engineering, Imperial College London, London SW7 2AZ, UK.

*Corresponding author: jlpinilla@icb.csic.es

Abstract

In this work, fishbone carbon nanofibers (CNF) were functionalised in acidic media obtaining CNF with different surface chemistry, and subsequently used as support for NiMo catalysts. Resulting catalysts were composed by CNF coaxially coated by Ni-decorated MoS₂ slabs with different length and stacking degree as a function of the functionalisation treatment. Catalysts were evaluated in the hydroprocessing of a vacuum residue. Catalysts prepared with the support functionalised with the least severe treatment, showing short and less stacked MoS₂ slabs, yielded the best asphaltenes conversion. CNF supported catalysts presented low tendency to coke formation and relatively high heteroatoms (sulfur and metals) removal efficiency, comparable to a NiMo/Al₂O₃ catalyst used for benchmarking purposes. This was attributed to the low acidity and the higher hydrogenation activity of the CNF-supported catalysts.

Resumen

En este trabajo se funcionalizaron nanofibras de carbono (CNF) de tipo *fishbone* en medio ácido obteniendo materiales con distinta química superficial que posteriormente fueron utilizadas como soporte de catalizadores de NiMo. Los catalizadores resultantes estaban compuestos por CNF recubiertas coaxialmente por láminas de sulfuro de molibdeno decoradas con Ni. Los catalizadores fueron evaluados en el hidroprocesado de un residuo de vacío. El catalizador preparado con las CNF sometidas al tratamiento de funcionalización menos severo, formado por láminas de MoS₂ más cortas y con menor grado de apilamiento, presentó el mejor rendimiento en la conversión de asfaltenos. Los catalizadores preparados con CNF presentaron baja tendencia a la formación de coque y conversiones de heteroátomos (azufre y metales) comparables a un catalizador de referencia (NiMo/Al₂O₃). Esto fue atribuido a la baja acidez y a la mayor capacidad de hidrogenación de los catalizadores soportados en CNF.

1. Introducción

Los crudos pesados se caracterizan por una baja relación hidrogeno/carbono, alta viscosidad, alta concentración de heteroátomos, y por generar una gran cantidad de fracciones pesadas tales como residuos atmosféricos y de vacío [1]. Se estima que la producción de crudos pesados alcanzará un máximo de 12.3 millones de barriles por día en el año 2020 [2], motivado principalmente por el progresivo agotamiento de los crudos convencionales y por el avance en el desarrollo de tecnologías de extracción y procesado de crudos pesados. Por lo tanto,

existe un gran interés industrial en maximizar el rendimiento en las refinerías mediante la conversión de estos residuos pesados en hidrocarburos más ligeros y de mayor valor añadido, los cuales pueden ser usados como precursores de productos químicos y/o combustibles líquidos. El hidroprocesado se usa frecuentemente para mejorar las características físico-químicas de las fracciones pesadas de petróleo [3]. Sin embargo, este proceso conlleva numerosos desafíos relacionados principalmente con la actividad y resistencia a la desactivación de los catalizadores utilizados, debido a las peculiares características de la composición de estas fracciones pesadas [4].

Los agregados de nanofilamentos de carbono (NC), como por ejemplo nanofibras y nanotubos de carbono (CNF y CNT por sus siglas en inglés), se consideran soportes catalíticos muy prometedores para reacciones en fase líquida debido a sus excelentes propiedades texturales [5]. La morfología de los NC se corresponde con una réplica inversa de un soporte catalítico convencional, en el que los poros están constituidos por el espacio entre las fibras, y el área superficial específica corresponde con el área externa de los filamentos de carbono [6]. Otras características interesantes de los NC son la baja tendencia a la sinterización, su baja reactividad química y la posibilidad de recuperar la fase activa mediante combustión del soporte carbonoso [7].

Existen numerosos estudios que evidencian la mayor actividad en el hidroprocesado de fracciones pesadas de petróleo de los catalizadores soportados en materiales de carbono, en comparación con los catalizadores homólogos soportados en Al₂O₃ [8]. La fase activa de los catalizadores usados en el hidroprocesado se basa típicamente en sulfuros de Mo (o W) dopados con Ni (o Co). El disulfuro de molibdeno (MoS₂) está formado por estructuras laminares en la forma S-Mo-S con los átomos de S en dos planos hexagonales separados por un plano de átomos de Mo, unidos mediante fuerzas de Van der Waals [9].

En un trabajo anterior, se determinó la importancia de las condiciones de preparación para obtener CNF con un recubrimiento homogéneo de láminas de MoS₂ [10]. El objetivo de este trabajo consiste en profundizar en el efecto de la química superficial de las CNF en la morfología de los apilamientos de MoS₂, y estudiar su posterior comportamiento en el hidroprocesado de un residuo de vacío (RV) proveniente de un crudo mexicano tipo Maya. Este residuo tiene un punto de ebullición mayor de 450 °C (450+), y un alto contenido en asfaltenos (33.6 %), así como azufre (7.2 %), Ni (93 ppm) y V (270 ppm).

2. Resultados y discusión

2.1. Funcionalización de las CNF

Las CNF se sintetizaron mediante descomposición de una mezcla $\text{CH}_4:\text{CO}_2$ (1:1) a 600 °C usando un catalizador $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en un reactor de lecho rotatorio [11]. La modificación de la química superficial de las CNF se llevó a cabo mediante distintos tratamientos de oxidación en fase líquida con HNO_3 a temperatura de ebullición durante 30 min o 120 min (CNF_{N30} y CNF_{N120} , respectivamente) o con una mezcla $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1, v/v) a temperatura de ebullición durante 30 min (CNF_{NS30}).

Las CNF aparecen como estructuras tubulares de unos 50 nm de diámetro y alta relación longitud/diámetro, tal y como revela las imágenes TEM mostradas en la Figura 1a. La forma de diamante de las partículas de Ni determina la formación de estructuras de tipo *fishbone*, que se caracterizan por la inclinación de los planos de grafeno con respecto al eje de la fibra. Las imágenes TEM muestran que se han eliminado con éxito las partículas metálicas usadas para crecer las fibras tras los tratamientos de funcionalización. También se observa que el

incremento en la severidad del tratamiento de funcionalización aumenta la rugosidad de la superficie externa de las fibras e induce un desenmarañamiento de los agregados (Figuras 1 b-d).

La distribución y la concentración relativa de grupos oxigenados superficiales (GOS) en las CNF funcionalizadas se determinó mediante Desorción a Temperatura Programada (DTP). Los GOS se desorben de la superficie en forma de CO o CO_2 cuando la muestra se calienta con una determinada rampa de temperatura bajo una corriente de gas inerte. Los experimentos DTP muestran una gran cantidad de GOS creados tras los tratamientos de funcionalización, tal y como se muestra en la Figura 2. De acuerdo con la cantidad de GOS creados, la severidad del tratamiento de funcionalización sigue este orden: $\text{NS30} > \text{N120} > \text{N30}$. Teniendo en cuenta que 1 mol de un grupo anhídrido se desorbe dando lugar a 1 mol de CO y 1 mol de CO_2 , la naturaleza de los GOS se puede determinar en función de la temperatura de desorción. Por orden ascendente de temperatura, los ácidos carboxílicos, anhídridos

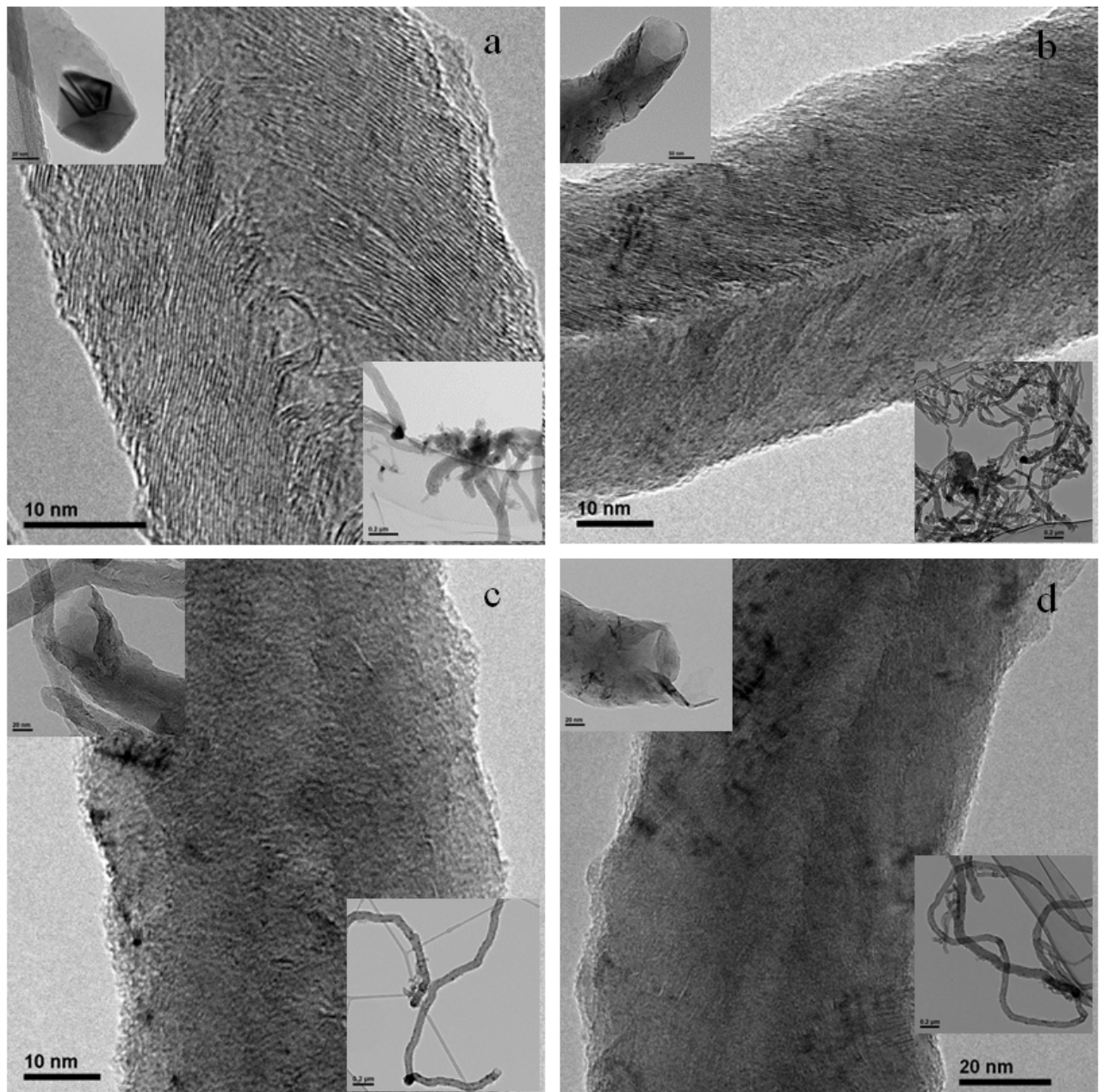


Figura 1. Imágenes TEM de las CNF sin tratar (a) y funcionalizadas: CNF_{N30} (b); CNF_{N120} (c); CNF_{NS30} (d).

Figure 1. TEM micrographs of as-prepared CNF (a) and functionalized CNF: CNF_{N30} (b); CNF_{N120} (c); CNF_{NS30} (d).

y lactonas se descomponen en forma de CO_2 . Los grupos anhídridos, fenoles y carbonilos/quinonas lo hacen en forma de CO [12]. En el detalle de la Figura 2 se muestra un ejemplo de la deconvolución de los perfiles de CO y CO_2 , donde se identifica la naturaleza de los GOS.

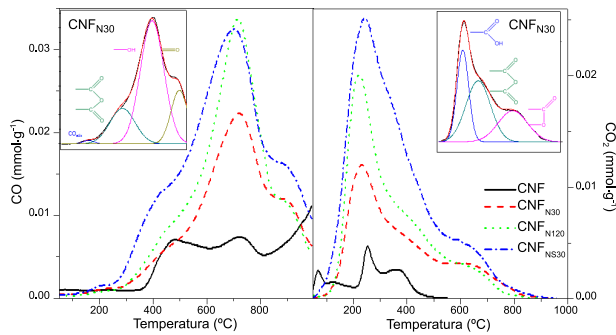


Figura 2. Perfiles de CO y CO_2 de las CNF sin tratar y funcionalizadas obtenidos mediante DTP. El detalle muestra un ejemplo de la deconvolución de dichos perfiles.

Figure 2. CO and CO_2 DTP profiles of as prepared and functionalized CNF. Insets show an example of the deconvolution of CO and CO_2 profiles.

La comparación entre los resultados de la deconvolución de los perfiles de CO/CO_2 (Tabla 1) muestra que las CNF sin tratar presentan contribuciones de GOS estables desorbidos como CO a alta temperatura, principalmente fenoles y quinonas/carbonilos. También se detectó la presencia de grupos carboxílicos y anhídridos, aunque en menor cantidad. Los tratamientos de funcionalización modificaron la distribución y la cantidad relativa de GOS. Así, el tratamiento N30 reduce de forma considerable la proporción de quinonas/carbonilos a expensas del incremento en la formación de ácidos carboxílicos, anhídridos, fenoles, y la formación de grupos lactonas no detectados en la muestra sin tratar. El incremento del tiempo de tratamiento con HNO_3 (N120) aumenta la cantidad de ácidos carboxílicos, anhídridos y fenoles mientras que se observa la reducción en el contenido en lactonas y quinonas/carbonilos. Esto indica que estos grupos son menos estables cuando son sometidos a mayores tiempos de tratamiento. La comparación entre las muestras CNF_{N30} y CNF_{NS30} muestra que el tratamiento con mezclas nítrico/sulfúrico genera mucha más cantidad de ácidos carboxílicos y anhídridos, mientras que se observa una reducción en el contenido en lactonas, fenoles y quinonas/carbonilos.

2.2. Caracterización de los catalizadores NiMo/CNF

Las CNF funcionalizadas se impregnaron con una disolución acuosa de tetratimolbidoato de amonio (TMA) y nitrato de níquel, y posteriormente fueron sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera inerte a 450°C con el objetivo de obtener la fase activa sobre las CNF (Ni: 2.4 % m/m y Mo: 9.3 %

m/m). Las imágenes TEM de los catalizadores preparados muestran que los filamentos están coaxialmente recubiertos de franjas negras con un espaciado interlamina de 0.62 nm, característico del espaciado observado en los cristales de MoS_2 , y mayor que el espaciado observado entre los planos grafiticos que componen las CNF (0.34 nm). La naturaleza de los recubrimientos fue confirmada por difracción de rayos X y espectroscopía Raman [10].

Las imágenes TEM de los catalizadores preparados con las fibras funcionalizadas revelan que el tamaño y el grado de apilamiento de las láminas de MoS_2 se incrementa con el aumento en el contenido de GOS. El catalizador $\text{NiMo}/\text{CNF}_{\text{N30}}$ (Figura 2a) muestra la presencia de CNF recubiertas homogéneamente con láminas de MoS_2 de 10-20 nm de longitud y apilamientos de 2-4 láminas. Por otra parte, en el catalizador $\text{NiMo}/\text{CNF}_{\text{N120}}$ (Figura 2b), la longitud de las láminas es de 20 nm, con apilamientos de 4 a 6 láminas. Por último, el catalizador preparado con las fibras sometidas al tratamiento de funcionalización más severo, $\text{NiMo}/\text{CNF}_{\text{NS30}}$ (Figura 2c) estaba formado por láminas de MoS_2 de más de 20 nm con apilamientos de entre 6 y 10 nm. En estos dos últimos catalizadores se observó la presencia de zonas sin recubrir en los nanofilamentos.

La distinta interacción de los grupos funcionales con los iones de $(\text{MoS}_4)^{2-}$ formados a partir de la disolución acuosa de TMA determina la morfología de las láminas de MoS_2 . Los grupos ácidos carboxílicos y anhídridos desorbidos en forma de CO_2 a baja temperatura están relacionados con la adsorción de los iones $(\text{MoS}_4)^{2-}$. Tal y como se mostró en la Tabla 1, la cantidad de estos grupos aumenta con la severidad del tratamiento de funcionalización. Debido a su baja estabilidad térmica, estos GOS son susceptibles de ser eliminados de la superficie de las CNF durante el tratamiento térmico realizado a 450°C . La eliminación de estos grupos durante el tratamiento térmico podría favorecer la movilidad de las especies de Mo, provocando el crecimiento lateral de las especies de Mo por polimerización y dando lugar a estructuras de MoS_2 más largas y con mayor grado de apilamiento. Esto explicaría la relación observada entre los tratamientos de funcionalización y la morfología de las láminas de MoS_2 .

2.3. Hidroprocesado de un residuo de vacío

2.3.1. Conversión de la fracción 450+ y asfaltenos

Los valores de conversión de la fracción con un punto de ebullición mayor de 450°C (X_{450+}) y asfaltenos (X_A) se muestran en la Figura 3. Ambas series de valores fueron ligeramente superiores para el catalizador $\text{NiMo}/\text{CNF}_{\text{N30}}$, mientras que las diferencias entre los catalizadores preparados con CNF_{N120} y CNF_{NS30} fueron muy pequeñas. El valor de X_{450+} obtenido en un experimento llevado a cabo en ausencia

Tabla 1. Resultados de la deconvolución de los perfiles TPD (mol %) de las CNF sin tratar y funcionalizadas.

Table 1. DTP deconvolution results (mol %) on as-prepared and functionalised CNF.

Muestra	CO adsorbido	Ácidos carboxílicos	Anhídridos	Lactonas	Fenoles	Quinonas/carbonilos
CNF	0.0	5.5	12.3	0.0	41.1	41.1
CNF_{N30}	0.7	10.6	14.7	9.0	49.7	15.4
CNF_{N120}	0.6	13.6	17.7	5.4	52.9	9.9
CNF_{NS30}	0.6	18.3	19.0	5.3	44.2	12.6

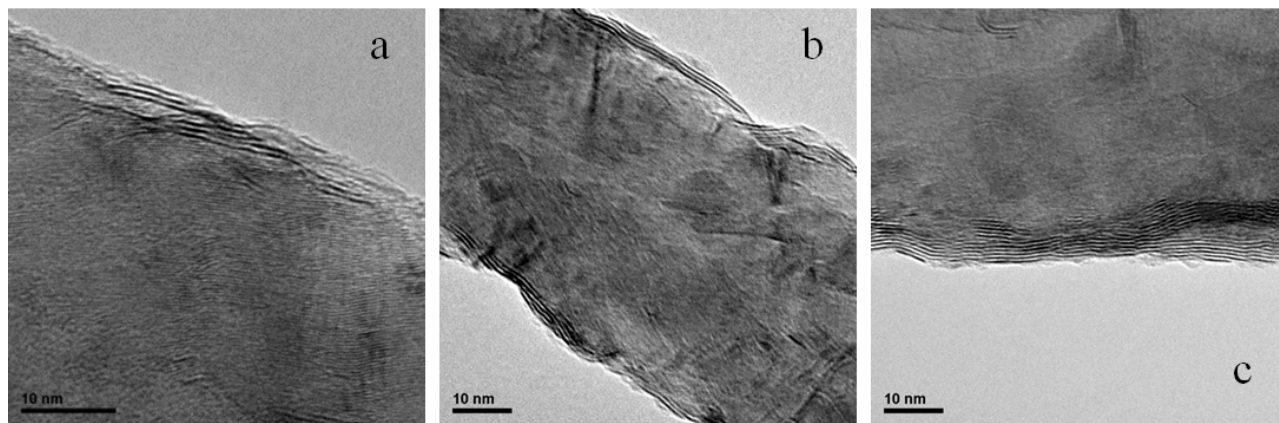


Figura 2. Imágenes TEM de los catalizadores NiMo soportados en CNF funcionalizadas. NiMo/CNF_{N30} (a); NiMo/CNF_{N120} (b); NiMo/CNF_{NS30} (c).

Figure 2. TEM micrographs of NiMo supported catalysts. NiMo/CNF_{N30} (a); NiMo/CNF_{N120} (b); NiMo/CNF_{NS30} (c).

de catalizador fue muy similar al obtenido con los catalizadores soportados en las CNF y al obtenido con un catalizador NiMo/Al₂O₃ utilizado como referencia. Este hecho indica que la conversión de las moléculas con un punto de ebullición superior a 450 °C se produce principalmente mediante craqueo térmico. Sin embargo, el mejor comportamiento del catalizador NiMo/CNF_{N30} indica que existe cierta contribución del craqueo catalítico.

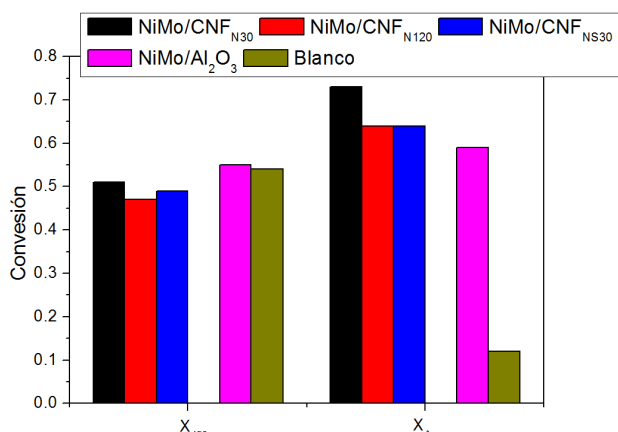


Figura 3. Valores de X₄₅₀₊ y X_A obtenidos con los catalizadores de NiMo soportados en CNF. Los datos de un catalizador de referencia y de un experimento blanco (sin catalizador) se han incluido en la Figura. Experimentos realizados en un reactor tipo batch, tiempo de reacción 60 min. T: 425 °C; Presión H₂: 15 MPa.

Figure 3. X₄₅₀₊ and X_A values obtained with the NiMo/CNF catalysts. Data of a benchmark catalyst (NiMo/Al₂O₃) and a blank run carried out in the absence of catalysts are also displayed for comparison purposes. Tests carried out in a batch reactor. All reactions lasted 60 min at 425 °C with an initial 15 MPa H₂ pressure.

Por otro lado, se observa que el valor de X_A obtenido en el experimento sin catalizador (~10%) fue significativamente inferior a los obtenidos en presencia de catalizador (aprox. 60-70%). Es destacable que las X_A obtenidas con los catalizadores soportados en CNF fueron más altas que la del catalizador soportado en Al₂O₃, y en particular, el

catalizador NiMo/CNF_{N30} mostró la mayor X_A. Tal y como se mencionó anteriormente, este catalizador estaba formado por láminas de MoS₂ más cortas y con menor grado de apilamiento, lo que implica una mayor cantidad de grupos coordinados insaturados que actúan como centros activos catalíticos, tal y como predice el modelo *rim-slab* [13].

La Tabla 2 muestra la distribución de productos obtenida en los experimentos de hidroprocesado, donde se puede observar que la producción de gas fue similar en presencia de catalizador (ca. 18%) y significativamente inferior al valor obtenido en el experimento sin catalizador. Esto indica que la presencia de catalizador disminuye la formación de gas, debido a la hidrogenación de los radicales formados mediante craqueo térmico. La cantidad de coque generada con los catalizadores preparados con las CNF (ca. 1-2 %) fue notablemente inferior que con el catalizador NiMo/Al₂O₃ (7%). La menor tendencia a la formación de coque se explica por la menor acidez de los catalizadores soportados en las CNF [10]. La distribución de maltenos fue similar para los catalizadores preparados con CNF, obteniendo una relación de maltenos ligeros/pesados (M₄₅₀₋/M₄₅₀₊) maltenos con punto de ebullición menor o mayor a 450 °C, de 0.30-0.35. Con el catalizador de referencia NiMo/Al₂O₃ se obtiene un mayor valor de M₄₅₀₋/M₄₅₀₊ (0.53).

Las moléculas de asfaltenos constan de anillos aromáticos con cadenas alifáticas o heteroátomos que funcionan como puentes o cadenas laterales. Se han propuesto dos modelos para las moléculas de asfaltenos: "continental" y "archipiélago" [14]. Los asfaltenos de tipo "continental" consisten de núcleos de siete anillos aromáticos rodeados por cadenas alifáticas mientras que los asfaltenos de tipo "archipiélago" están compuestos por núcleos aromáticos más pequeños unidos entre sí por cadenas alifáticas. Los resultados obtenidos en este

Tabla 2. Distribución de productos obtenidos en los experimentos de hidroprocesado de RV.

Table 2. Product distribution obtained in the RV hydroprocessing tests.

Catalizador	Gas (wt %)	Maltenos ₄₅₀₋ (wt %)	Maltenos ₄₅₀₊ (wt %)	Asfaltenos (wt %)	Sólidos (wt %)
NiMo/CNF _{N30}	19.8	18.4	52.6	8.0	1.2
NiMo/CNF _{N120}	18.5	16.1	53.4	10.8	1.2
NiMo/CNF _{NS30}	18.3	18.3	51.3	10.0	2.1
NiMo/Al ₂ O ₃	18.1	23.7	44.5	6.5	7.2
Blanco	30.4	0	40.0	24.3	5.3

trabajo indican que el RV estudiado está compuesto por asfaltenos de tipo "archipiélago", donde el craqueo de cadenas alifáticas está controlado principalmente por efectos térmicos, lo que explica los resultados similares obtenidos en la conversión de la fracción 450 + con todos los catalizadores ensayados. Por lo tanto, la conversión del RV tiene lugar en una primera etapa térmicamente mediante la formación de compuestos intermedios inestables, principalmente radicales y olefinas, que, o bien puede ser estabilizados por hidrógeno o sufrir una recombinación que resulta en la formación de coque. El craqueo posterior de los productos obtenidos a partir del craqueo primario, principalmente núcleos aromáticos, está controlado catalíticamente y se puede relacionar con la acidez del catalizador. Esto explicaría la mayor fracción de productos más ligeros formados con catalizador NiMo/Al₂O₃, que favorece la ruptura de los enlaces C-C en los núcleos aromáticos, aunque con mayor deposición de coque. Por otro lado, los catalizadores basados en CNF resultan más eficaces en la conversión de la VR en un crudo sintético mejorado, ya que las pérdidas de material (coque + gas) son más bajas que con el catalizador de Al₂O₃.

2.2.2. Eliminación de heteroátomos

Los valores de eliminación de azufre (X_S), níquel (X_{Ni}), vanadio (X_V) y metales (X_M) obtenidos en los experimentos de hidroprocesado del RV se muestran en la Figura 4.

El catalizador preparado con Al₂O₃ muestra valores de X_S y X_M ligeramente superiores a los catalizadores basados en CNF. La distinta morfología de la fase activa MoS₂, modificada como consecuencia de los distintos tratamientos de funcionalización empleados, no afecta a los resultados obtenidos. Sin embargo, cabe destacar que la conversión de metales y S fue superior al 80%. También se observa que se obtiene una mayor eficiencia en la conversión de V que en la de Ni con los catalizadores soportados en CNF, mientras que con el catalizador de Al₂O₃ se obtienen valores altos para ambos metales. Este hecho puede estar relacionado con la naturaleza de los heteroátomos de Ni, que pueden estar localizados en el interior de los anillos aromáticos, por lo que la eliminación de este heteroátomo se facilita cuando el craqueo es mayor.

Los catalizadores usados en las reacciones de hidrogenación/hidrotratamiento son bifuncionales: los centros metálicos proporcionan la función de hidrogenación, mientras que el soporte, de naturaleza ácida como alúmina, sílice o zeolitas, proporciona la función de craqueo. Sin embargo, los resultados obtenidos con los catalizadores soportados en las CNF, en los que la función ácida está casi totalmente suprimida, muestran una actividad considerable en el hidroprocesado de VR. La eliminación de heteroátomos está directamente relacionada con la tendencia del catalizador para formar coque [15]. Por lo tanto, en el caso de catalizador NiMo/Al₂O₃, sería esperable una mayor conversión de S y metales presentes en el RV. Sin embargo, las pequeñas diferencias en la conversión de heteroátomos entre los dos tipos de catalizadores estudiados indican que otros factores pueden afectar a la actividad catalítica. La notable actividad catalítica en la eliminación de

heteroátomos de los catalizadores soportados en CNF puede estar relacionada con la capacidad del soporte carbonoso de adsorber hidrogeno, actuando como un reservorio desde el que puede migrar a los sitios activos de forma más eficiente, tal y como indican estudios recientes [16].

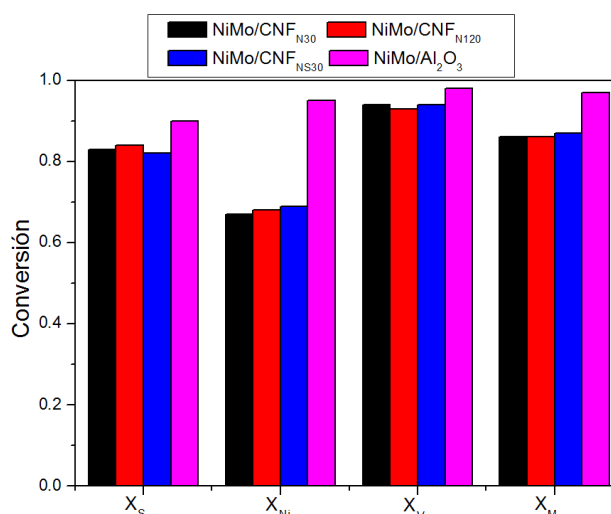


Figura 4. Conversión de azufre, níquel, vanadio y metales obtenida con los catalizadores NiMo/CNF y el catalizador NiMo/Al₂O₃.

Figure 4. Sulfur, nickel, vanadium and overall metal conversions obtained with the NiMo/CNF catalysts and NiMo/Al₂O₃.

3. Conclusiones

Los catalizadores preparados con las CNF funcionalizadas consistieron en estructuras compuestas por filamentos de carbono recubiertas de MoS₂ decoradas con Ni. El estudio TEM mostró que los catalizadores preparados con las CNF tratadas con el tratamiento menos severo (NiMo/CNF_{N30}) resultó en láminas de MoS₂ más cortas y con menor grado de apilamiento, obteniendo el mejor resultado en la conversión de asfaltenos. La conversión de la fracción 450 + se demostró estar gobernada por reacciones térmicas, mientras que la conversión de asfaltenos por el craqueo catalítico. La conversión de heteroátomos no se vio afectada por la química superficial del soporte carbonoso. Los catalizadores soportados en CNF tienen una menor tendencia a la formación de coque en comparación con un catalizador NiMo/Al₂O₃. La menor capacidad de craqueo de los catalizadores soportados en CNF se compensa con una mayor capacidad de hidrogenación, poniendo de manifiesto el alto potencial que tienen las CNF para ser utilizados como soporte catalítico en reacciones de hidroprocesado.

4. Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado parcialmente por el MINECO y fondos FEDER a través del proyecto ENE2011-28318-C03-01. DT agradece la concesión de una beca predoctoral en el marco de dicho proyecto. JLP agradece al MEC por la concesión de un contrato postdoctoral. HP y DT agradecen al CSIC por la financiación de estancias breves de investigación (Proyecto i-LINK ref.0439).

5. Referencias

- [1] Gray RM. Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils: 56 (Chemical Industries). 1 edition ed: CRC Press; 1994.
- [2] Atkins L, Warren M, Barnes C, Favela R, Higgins T.

Heavy crude oil: a global analysis and outlook to 2035. Hart energy consulting report 2011.

[3] Furimsky E. Selection of catalysts and reactors for hydroprocessing. *Appl Catal, A*. 1998;171(2):177-206.

[4] Rana MS, Sámano V, Ancheyta J, Diaz JAI. A review of recent advances on process technologies for upgrading of heavy oils and residua. *Fuel*. 2007;86(9 SPEC. ISS.):1216-31.

[5] Zhu J, Holmen A, Chen D. Carbon Nanomaterials in Catalysis: Proton Affinity, Chemical and Electronic Properties, and their Catalytic Consequences. *ChemCatChem*. 2013;5(2):378-401.

[6] Chinthaginjala JK, Seshan K, Lefferts L. Preparation and application of carbon-nanofiber based microstructured materials as catalyst supports. *Ind Eng Chem Res*. 2007;46(12):3968-78.

[7] Serp P, Figueiredo JL. *Carbon Materials for Catalysis*; 2008.

[8] Furimsky E. *Carbons and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing*; Royal Society of Chemistry; 2008.

[9] Afanasiev P. Synthetic approaches to the molybdenum sulfide materials. *C R Chim*. 2008;11(1-2):159-82.

[10] Pinilla JL, Purón H, Torres D, De Llobet S, Moliner R, Suelves I, et al. Carbon nanofibres coated with Ni decorated MoS₂ nanosheets as catalyst for vacuum residue hydroprocessing. *Appl Catal, B*. 2014;148-149:357-65.

[11] Pinilla JL, Utrilla R, Lázaro MJ, Suelves I, Moliner R, Palacios JM. A novel rotary reactor configuration for simultaneous production of hydrogen and carbon nanofibers. *Int J Hydrogen Energy*. 2009;34(19):8016-22.

[12] Figueiredo JL, Pereira MFR, Freitas MMA, Órfão JJM. Modification of the surface chemistry of activated carbons. *Carbon*. 1999;37(9):1379-89.

[13] Daage M, Chianelli RR. Structure-Function Relations in Molybdenum Sulfide Catalysts: The "Rim-Edge" Model. *J Catal*. 1994;149(2):414-27.

[14] Ancheyta J, Trejo F, Rana MS. *Asphaltenes: Chemical Transformation During Hydroprocessing of Heavy Oils*; Taylor & Francis Group; 2009.

[15] Absi-Halabi M, Stanislaus A, Trimm DL. Coke formation on catalysts during the hydroprocessing of heavy oils. *Applied Catalysis*. 1991;72(2):193-215.

[16] Nikulshin PA, Tomina NN, Pimerzin AA, Kucherov AV, Kogan VM. Investigation into the effect of the intermediate carbon carrier on the catalytic activity of the HDS catalysts prepared using heteropolycompounds. *Catal Today*. 2010;149(1-2):82-90.