



Universiteit
Leiden
The Netherlands

Atomic insights into hydrodesulfurization

Prabhu, M.K.

Citation

Prabhu, M. K. (2021, June 3). *Atomic insights into hydrodesulfurization*. Retrieved from <https://hdl.handle.net/1887/3182531>

Version: Publisher's Version

License: [Licence agreement concerning inclusion of doctoral thesis in the Institutional Repository of the University of Leiden](#)

Downloaded from: <https://hdl.handle.net/1887/3182531>

Note: To cite this publication please use the final published version (if applicable).

Cover Page



Universiteit Leiden



The handle <https://hdl.handle.net/1887/3182531> holds various files of this Leiden University dissertation.

Author: Prabhu, M.K.

Title: Atomic insights into hydrodesulfurization

Issue Date: 2021-06-03

Samenvatting

De wens om de wereld te begrijpen is de basis voor fundamenteel experimenteel onderzoek. Doorgaans helpt dit begrip ons bij het ontwerpen van betere technologie om ons leven te verbeteren. In de afgelopen honderd jaar heeft experimenteel onderzoek op het gebied van katalyse geleid tot de vooruitgang in de chemische technologie die onze levensstijl drastisch heeft veranderd van overleven naar comfort. Dit heeft het milieu echter zo erg beschadigd dat we een betere chemische technologie nodig hebben die ook de planeet bewaart voor toekomstige generaties en de soorten na ons. Om dergelijke chemische processen te ontwikkelen, moeten we eerst begrijpen hoe de bestaande processen werken met behulp van experimenten op een zeer fundamenteel niveau, namelijk op atomaire schaal, zodat we deze informatie kunnen gebruiken om betere katalysatoren te ontwerpen.

In dit proefschrift gaan we in op deze uitdaging voor een specifiek chemisch proces genaamd hydro-ontzwaveling (HDS) dat wordt gebruikt voor het produceren van brandstoffen en aardolieproducten die voldoen aan de strenge emissienormen van de lokale overheden. Ondanks dat het een veel gebruikt proces is, begrijpen we nog steeds niet volledig hoe het werkt. In dit proefschrift doen we een poging om dit probleem systematisch te benaderen, ten eerste door te proberen de atomaire structuur te begrijpen van de hydro-ontzwavelingskatalysator gevormd door verschillende syntheseprocedures en ten tweede door de katalysator te observeren terwijl de HDS-reactie plaatsvindt. Voor dit doel maken we gebruik van een ultramoderne experimentele opstelling genaamd de ReactorSTM, een op zichzelf staande machine die speciaal is ontworpen om de atomaire structuur van katalysatoren tijdens de chemische reacties zichtbaar te maken. In de volgende paragrafen worden de bevindingen van de vier wetenschappelijke hoofdstukken van dit proefschrift samengevat.

Overgangsmetaaldichalcogeniden (TMDC's) zijn een soort twee-dimensionale (2D) materialen die op grote schaal worden onderzocht door zowel experimentatoren als theoretici, vanwege hun unieke eigenschappen. In het geval van kobaltsulfide suggereren berekeningen met behulp van dichtheidsfunctionaaltheorie (DFT) op vrijstaande S-Co-S-platen dat er geen stabiele vormen van 2D-kobaltsulfide zijn, terwijl experimentele waarnemingen duidelijk TMDC-achtige structuren op Au(111) laten zien. In hoofdstuk 3 lossen we dit meningsverschil op door een combinatie van experimentele technieken en DFT-berekeningen te gebruiken, waarbij we het goud oppervlak expliciet beschouwen. We vinden een laag van een 2D CoS(0001)-achtige structuur op Au(111) dat een uitstekende overeenkomst geeft tussen theorie en experiment. Uniek is dat deze structuur een metaalachtig karakter vertoont, in tegenstelling tot de meeste TMDC's, en bestaat vanwege de stabiliserende interacties met het Au(111)-substraat.

In hoofdstuk 4 presenteren we de resultaten van een studie die is uitgevoerd om de gelijktijdige sulfidering van Co- en Mo-oxide-nanodeeltjes op Au(111) te onderzoeken als een synthestrategie om een modelkatalysator voor hydro-ontzwaveling (HDS) te maken. We maken gebruik van rastertunnel microscopie en röntgen fotoelektronenspectroscopie om de veranderingen in chemie en morfologie te volgen tijdens de synthese van een gemengde Mo en Co oxide precursor en de sulfidering naar de respectievelijke sulfiden. We onderzoeken de effecten van temperatuur en de duur van sulfidering op de volledigheid van het sulfideringsproces. Onze studie toont aan dat de vorming van MoS₂ met de

CoMoS-rand niet wordt beïnvloed door de tijd of de temperatuur van sulfidering. De opbrengst van de Co-gepromote MoS₂ katalysatoren wordt echter beperkt door de vorming van grote clusters als gevolg van de verspreiding van Mo- en Co-oxidefasen na sulfidering. Volledige sulfidering van de gemengde oxide precursor tot MoS₂ met Co promoter atomen kan worden versneld door de sulfideringstemperatuur te verhogen tot 730 K vanwege de thermisch geactiveerde aard van Mo oxide sulfidering. We tonen dus aan dat het gebruik van een gemengde Mo- en Co-oxide-precursor als uitgangspunt voor de MoS₂-fase met Co promoter atomen voor fundamentele katalytische studies een haalbare strategie is.

MoS₂ ondersteund op oxiden zoals TiO₂ heeft een breed scala aan toepassingen. Het is daarom erg nuttig om de atomaire structuur van dit systeem te bestuderen. Eerder onderzoek op dit gebied heeft gebruik gemaakt van synthesesmethoden bij hoge temperatuur, terwijl het maken van een MoS₂/TiO₂ in zeer belangrijke toepassingen zoals katalyse gebruik maakt van een synthesesmethode bij lage temperatuur. In hoofdstuk 5 onderzoeken we een lage-temperatuursynthesestrategie voor MoS₂ katalysatoren ondersteund op rutiel TiO₂(110). Met behulp van rastertunnel microscopie en röntgen fotoelektronenspectroscopie laten we zien dat niet alleen vlakke MoS₂-lagen met onregelmatige vormen maar ook MoS_x-strepen met een groot aantal coördinatief onverzadigde Mo-atomen worden gevormd. In het bijzonder wordt het duidelijk dat voor structurele karakterisering op atomair niveau van MoS₂/TiO₂ en vergelijkbare oxide-ondersteunde systemen gegroeid met lage temperatuur synthesesmethoden, de oppervlaktestructuur van de drager zeer relevant wordt.

In hoofdstuk 6 worden de eerste directe waarnemingen van een MoS₂ katalysator met Co promoter atomen (CoMoS) onder industrieel relevante HDS-omstandigheden met behulp van de ReactorSTM gepresenteerd. Er is een modelkatalysator gebruikt die de MoS₂-lagen met Co promoter atomen bevat die worden gedragen op een Au(111) substraat. Aanvankelijk beelden we de CoMoS katalysatoren afzonderlijk af onder 100% H₂- en 100% CH₃SH-atmosferen. We rapporteren een verscheidenheid aan nieuwe randstructuren voor de Co-gesubstitueerde randen van de CoMoS katalysatoren. Bovendien zien we tijdens de ontzwaveling van CH₃SH een dynamische randstructuur op de Co-gesubstitueerde rand. We nemen waar dat de ontzwaveling hexagonale CoMoS-lagen transformeert in afgeronde CoMoS-lagen met randen met een hogere index. Bovendien observeren we ook massatransport van de grotere CoMoS-lagen langs de Co-gesubstitueerde randen, waardoor ze een onregelmatige rand vertonen, waarschijnlijk met voorheen onbekende randafsluitingen. Onze experimentele waarnemingen benadrukken het belang van het bestuderen van een complexe katalysator zoals MoS₂ met Co promoter atomen tijdens het katalyseproces. De resultaten die in dit werk worden gepresenteerd, openen wegen voor meer fundamenteel onderzoek naar HDS en theoretische modellering met DFT-berekeningen.