

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio



LIKAT

**Promotierender Effekt des Niobs auf die Aktivität und Regenerierbarkeit
von Mo/HZSM-5-Katalysatoren für die Methandehydroaromatisierung**

Dissertation

in kumulativer Form

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

M.Sc. Stefan Peters

geb. am 25. November 1992 in Norden

Rostock, 15. April 2024

Gutachter:

1. Dr. Sebastian Wohlrab

Leibniz-Institut für Katalyse e.V. Rostock

2. Prof. Dr. Jürgen Behm

Universität Ulm

Tag der Einreichung: 15.04.2024

Tag der Verteidigung: 05.11.2024

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2020 bis April 2024 unter der Leitung und Betreuung von Dr. Sebastian Wohlrab in der Arbeitsgruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ am Leibniz-Institut für Katalyse e.V. in Rostock.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich eines Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu wurden ausschließlich die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet. Inhaltlich und wörtlich zitierte Stellen habe ich als solche gekennzeichnet.

Rostock, 15.04.2024

Stefan Peters

Danksagung / Acknowledgments

Ich möchte an erster Stelle Herrn *Dr. Sebastian Wohlrab* herzlichst für die Möglichkeit zur Anfertigung dieser Arbeit und die Aufnahme in seine Themengruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ danken. Du hast mir in meiner Forschung stets freie Hand gelassen, mich allerdings auch hin und wieder auf den Boden der Tatsachen zurückgeholt. Ebenfalls danke ich Dir für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen sowie für die Mitarbeit in mehreren öffentlich-geförderten Forschungsprojekten, durch welche ich mich als Wissenschaftler weiterentwickeln durfte. Dein Vertrauen in meine Fähigkeiten, aber auch das Aufzeigen meiner Schwächen, waren mir stets eine große Hilfe.

Ebenso möchte ich allen derzeitigen und ehemaligen Mitarbeitern der Themengruppe „Anorganische Funktionsmaterialien“ sowie des Themenbereichs „Heterogen-katalytische Verfahren“ für die familiäre Arbeitsatmosphäre und die tolle Zusammenarbeit danken. *Dr. Ali Mohamed Abdel-Mageed* danke ich herzlichst für die tatkräftige Unterstützung beim Verfassen von Manuskripten, Planung und Durchführung von Forschungsreisen sowie für seine unermüdliche und stete Diskussionsbereitschaft. Ein besonderer Dank gilt auch *Sebastian Löbner* und *Julia Schröder* für die schöne gemeinsame Zeit in und außerhalb des Instituts. Weiterhin sei an dieser Stelle *Dr. Mykola Polyakov* gedankt, der bedauerlicherweise viel zu früh von unserer Welt ging und ohne den ich heute nicht der Mensch wäre, der ich bin. Du wirst mir stets in Erinnerung bleiben.

Dem Service-Bereich Analytik des LIKAT möchte ich für die Ermöglichung vieler der in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse danken. Allen voran danke ich *Dr. Stephan Bartling* für die zahlreichen XPS-Analysen und deren Diskussion sowie für die *in situ* Charakterisierung meiner Proben. Ebenso bin ich dankbar für die XRD-Untersuchungen von *Dr. Henrik Lund* und *Kathleen Schubert* sowie ICP-OES Messungen von *Anja Simmula*. An dieser Stelle sei gleichermaßen meinen netten Kollegen *Dr. Hanan Atia* für H₂-TPR und NH₃-TPD, *Reinhard Eckelt* für N₂-Physisorption und *Alexander Wotzka* für die TG/DSC-Experimente herzlich gedankt.

Des Weiteren möchte ich meinen Dank an den Service-Bereich Technik des LIKAT aussprechen. Hierbei seien besonders *Andreas Hutter* für die Unterstützung bei infrastrukturellen, technischen und elektronischen Problemen, *Matthias Auer* für die Herstellung und Reparatur von (Quarz-)Glasgeräten und *Dipl. Ing. Andreas Koch* für die Hilfe bei Betrieb und Wartung des GC-MS erwähnt.

Da gute Wissenschaft nicht alleine funktioniert, gilt mein Dank ebenfalls allen Kooperationspartnern, welche an der vorliegenden Arbeit mitgewirkt haben. *Dr. Ana Guilherme Buzanich* von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Berlin danke ich herzlich für die Röntgenabsorptionsexperimente am Synchrotron BESSY II und die enge Zusammenarbeit an den gemeinsamen Publikationen. *Carolin Rieg* und *Dr. Michael Dyballa* von der Universität Stuttgart danke ich ebenso für die interessanten Beobachtungen, die wir

während der MAS NMR Experimente machen durften. I would also like to thank *Dr. Magdalena Parlinska-Wojtan* of the Institute of Nuclear Physics at the Polish Academy of Sciences in Krakow for the numerous STEM and EDS measurements.

Die Finanzierung dieser Arbeit wurde größtenteils durch Forschungsprojekte des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) ermöglicht, wofür ich mich herzlich bedanken möchte. Die Arbeit in den beiden Projekten "ECO2" und „CAMPFIRE05“ hat mir viel Freude bereitet und mich der Kooperation mit anderen Forschungsinstitutionen und Industriepartnern nähergebracht.

An dieser Stelle möchte ich auch meinen Freunden außerhalb des LIKAT danken, die mich auf meinem Weg begleitet haben. *Wilko Gorre* und *Tjado Campen* danke ich ganz besonders für mehr als ein Vierteljahrhundert gemeinsamer Zeit, welche trotz der weiten Entfernung nach Ostfriesland alles andere als abrisst. *Dr. Jens-Henning Bölte* möchte ich gleichermaßen für die langjährige Freundschaft während des Studiums in Oldenburg und danach danken. Weiterhin bin ich *Julia Dehm*, *Sarah Kirchen*, *Nino Krischer* und *Sean Reinhardt* für ihre Freundschaft und die Füllung vieler Abende und Wochenenden dankbar.

Zu guter Letzt gilt mein herzlichster Dank meiner Familie, allen voran meinen Eltern *Dorothea* und *Gerhard*. Anfangs klang es wohl eher nach einer Verirrung, ein Chemiestudium zu absolvieren. Dennoch habt ihr mich stets ermutigt, meinem Forschungsdrang nachzugehen. Ihr wart und seid stets für mich da und steht bedingungslos hinter mir. Ihr habt immer ein offenes Ohr und eine offene, helfende Hand. Auch wenn uns nach meinem Umzug nach Rostock über sechs Stunden Fahrt voneinander trennen, wurde unser Band dadurch nicht schwächer. Ohne euch hätte ich dies alles nicht geschafft. Ich hätte mir keine bessere Familie wünschen können.

Kurzzusammenfassung

Diese Arbeit befasst sich mit der direkten Produktbildung aus Methan mittels der Methandehydroaromatisierung (MDA) am Katalysatorsystem Mo/HZSM-5, sowie der Verbesserung der Benzolproduktivität und Stabilität durch Promotierung mit Niob. Viele Studien beschreiben einen bifunktionellen Mechanismus für die MDA, bei dem das Methan zunächst an Mo-Zentren zu Ethylen dimerisiert wird. Die gebildeten C₂-Spezies werden daraufhin via Brønsted-Säurekatalyse zu aromatischen Kohlenwasserstoffen umgesetzt. Aus den Ergebnissen von MAS NMR Experimenten nach unterschiedlichen Reaktionszeiten konnte geschlossen werden, dass eine Blockierung freier Säurezentren durch zusätzliche Dispersion des Molybdäns während des ersten Reaktionsabschnittes (Aktivierungsperiode) stattfand. Die Konzentration freier Brønsted-Säurezentren des Zeolithen korrelierte nicht mit der beobachteten zeitlichen Veränderung der Benzolausbeute oder der Desaktivierung des Katalysators. Diese Effekte konnten der Bildung von Kohlenstoffablagerungen (Koks) auf den Aktivzentren und dem Sintern von tiefreduziertem Mo₂C zugeordnet werden. Somit sollte ein bifunktionaler Reaktionsmechanismus für die Aromatenproduktion in der MDA eine untergeordnete Rolle spielen. Hieraus resultiert eine hohe Relevanz teilreduzierter Molybdänspezies, die sich während der Reaktion dynamisch veränderten. Durch Einbringen anderer Elemente könnten deren physikochemische und katalytische Eigenschaften modifiziert werden. In einer systematischen Studie zu Übergangsmetallpromotoren (Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb) wurden deren Effekte auf das Katalysatorsystem im Experiment und durch Charakterisierung mittels N₂-Physisorption, NH₃-TPD, H₂-TPR, TG/DSC, XRD, STEM und XPS untersucht. Dabei wurde Niob als geeignetes Additiv identifiziert, welches sowohl die Benzolproduktivität wie auch die Stabilität des Katalysators im Vergleich zur unmodifizierten Probe steigerte. Im Anschluss wurden Parametervariationen (Raumgeschwindigkeit und Temperatur) sowie Regenerationsversuche unternommen, die diese Beobachtungen weiter bestätigten. Unter den getesteten Bedingungen konnte das Nb₂O₅ nur in Anwesenheit von Molybdän zur Reaktion gebracht werden. Der direkte Einfluss auf das Katalysatorsystem wurde unter Einsatz weiterer Analytik (XPS sowie *in situ* NAP-XPS und *in situ* XAS) auf eine Redox-Wechselwirkung des Niobs mit teilreduzierten MoC_xO_y-Spezies während der Reaktion zurückgeführt. Hierdurch wurde das Molybdän in intermediären Oxidationsstufen stabilisiert und legte die Bildung eines MoC/NbC-Mischcarbids nahe. Dieses bimetallische System ermöglichte eine bessere Interaktion mit aktiven Kohlenstoffspezies, verringerte die Inhomogenität der Mo-Zustände *in situ* und hemmte die irreversible Desaktivierung des Katalysators nach oxidativer Regeneration.

Abstract

The topic of this thesis is the direct product formation from methane by means of methane dehydroaromatization (MDA) over the catalyst system Mo/HZSM-5, as well as the improvement of benzene productivity and stability by niobium doping. Many studies describe a bifunctional mechanism for MDA in which the methane is first dimerized to ethylene on Mo sites. The C₂ species formed are then converted to aromatic hydrocarbons via Brønsted acid catalysis. From the results of MAS NMR experiments it could be concluded that blocking of free acid sites by additional dispersion of molybdenum took place during the first reaction step (activation period). The concentration of free Brønsted acid centers of the zeolite did not correlate with the observed change of the benzene yield or the deactivation of the catalyst on stream. These effects could be attributed to the formation of carbon deposits (coke) on the active centers and the sintering of deeply reduced Mo₂C. Thus, a bifunctional reaction mechanism should play a minor role for aromatics production in MDA. This results in a high relevance of partially reduced molybdenum species, which change dynamically during the reaction. By introducing other elements, their physicochemical and catalytic properties could possibly be modified. In a systematic study of transition metal promoters (Sc, Ti, V, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Nb), their effects on the catalyst system were investigated experimentally and by characterization using N₂-physisorption, NH₃-TPD, H₂-TPR, TG/DSC, XRD, STEM and XPS. Niobium was identified as a suitable additive, which increased both the benzene productivity and the stability of the catalyst compared to the unmodified sample. Subsequently, parameter variations (space velocity and temperature) and regeneration tests were carried out to further confirm these observations. Under the conditions tested, the Nb₂O₅ only exhibited reactivity in the presence of molybdenum. Via additional analytic methods (XPS as well as *in situ* NAP-XPS and *in situ* XAS) the direct influence on the catalyst system was attributed to a redox interaction of the niobium with partially reduced MoC_xO_y species during the reaction. This stabilized the molybdenum in intermediate oxidation states and suggested the formation of a MoC/NbC mixed carbide. The bimetallic system enabled a better interaction with active carbon species, reduced the inhomogeneity of the Mo states *in situ* and inhibited the irreversible deactivation of the catalyst after oxidative regeneration.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
1.1	Das Methan – Industrierohstoff und chemische Herausforderung.....	1
1.2	Methandehydroaromatisierung (MDA) – C ₁ -Kupplung ohne Sauerstoff.....	2
1.2.1	Das Katalysatorsystem Mo/HZSM-5 im Detail	3
1.2.2	Veränderung der Mo-Spezies unter MDA-Bedingungen.....	5
1.2.3	Das Reaktionsnetzwerk der Mo-katalysierten MDA	6
1.2.4	MDA-Katalysatordeaktivierung und -regeneration	9
1.2.5	Promotoren und weitere aktive Metalle für die MDA.....	12
2.	Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit	14
3.	Zusammenfassung der publizierten wissenschaftlichen Ergebnisse	15
3.1	MDA über monometallischen Mo/HZSM-5-Katalysatoren	15
3.1.1	Optimierung der Mo-Beladung für die Raumzeitausbeute von Benzol (Publikation 2).....	15
3.1.2	Charakterisierung des Katalysators zur Aufklärung möglicher Desaktivierungs- mechanismen (Publikation 1 und 2).....	19
3.2	MDA über bimetallicchen 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren.....	23
3.2.1	Einfluss von Übergangsmetallpromotoren auf die MDA über 6Mo1M/HZSM-5 (Publikation 4).....	24
3.2.2	Variation von Reaktionsparametern in der MDA und Regenerationsexperimente über 6Mo1Nb/HZSM-5 (Publikation 4).....	26
3.2.3	Aufklärung möglicher Struktur-Wirkungsbeziehungen des 6Mo1Nb/HZSM-5- Katalysators im Vergleich (Publikationen 2, 3 und 4).....	29
4.	Zusammenfassung und Ausblick	39
5.	Literaturverzeichnis	41
6.	Anhang	55
7.	Ausgewählte Publikationen	91
7.1	Publikation 1	91
7.2	Publikation 2	113
7.3	Publikation 3	157
7.4	Publikation 4	171

Abkürzungsverzeichnis

a. u.	<i>arbitrary unit</i> (willkürliche Einheit)
BET	Brunauer-Emmett-Teller (Berechnungsmethode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche anhand von Gasphysisorption)
BF	<i>bright field</i> (Bildgebungsmethode in der Transmissionselektronenmikroskopie)
BJH	Barrett-Joyner-Halenda (Berechnungsmethode zur Bestimmung der Porenradienverteilung anhand von Gasphysisorption)
BTX	Benzol, Toluol und Xylole
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)
EDS / EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
EFAI	<i>extra-framework aluminium</i> (Aluminium außerhalb eines Kristallgitters)
ESR	Elektronenspinresonanzspektroskopie
FT-IR	Fourier-Transform-Infrarotspektroskopie
GC	Gaschromatograph
HAADF	<i>high-angle annular dark field</i> (Bildgebungsmethode in der Transmissionselektronenmikroskopie)
HCP	<i>hydrocarbon pool</i> (Kohlenwasserstoff-Pool)
ICP(-OES)	<i>inductively coupled plasma optical emission spectrometry</i> (optische Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas)
MAS NMR	<i>magic angle spinning nuclear magnetic resonance</i> (Technik bei der Festkörper-Kernresonanzspektroskopie)
MDA	Methandehydroaromatisierung
MFC	<i>mass flow controller</i> (Massendurchflussregler)
mL _s	Standardmilliliter (1 mL bei 25 °C und 1013.2 mbar)
MS	Massenspektrometer
SV	<i>space velocity</i> (Raumgeschwindigkeit; in dieser Arbeit stündlicher Volumenstrom geteilt durch Masse des Katalysators)
STEM	<i>scanning transmission electron microscopy</i> (Rastertransmissionselektronenmikroskopie)

TG	Thermogravimetrie
(NH ₃ -)TPD	Temperaturprogrammierte Desorption (beispielsweise von NH ₃)
(H ₂ -)TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion (beispielsweise mit H ₂)
TRAPDOR	<i>transfer of populations in double resonance</i> (Methode zur Entkopplung verschiedener Kerne in der NMR-Spektroskopie)
WHSV	<i>weight hourly space velocity</i> (gewichtsbasierte stündliche Raumgeschwindigkeit; in dieser Arbeit g _{CH₄} g _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹)
wt%	Gewichtsprozent
XAS	<i>X-ray absorption spectroscopy</i> (Röntgenabsorptionsspektroskopie)
XANES	<i>X-ray absorption near-edge structure spectroscopy</i> (Röntgen-Nahkantenstruktur-Absorptionsspektroskopie)
XPS	<i>X-ray photoelectron spectroscopy</i> (Röntgenphotoelektronenspektroskopie)
XRD	<i>X-ray diffractometry</i> (Röntgendiffraktometrie)

Verweise in den Anhang

Im Folgenden sind Abbildungs- und Tabellenverweise in den Anhang (Kapitel 6) zur Unterscheidung mit einem „A“ markiert.

Urheberrechtserklärung

Teile dieser Dissertation wurden bereits publiziert.

Die in Kapitel 7 beigefügte Publikation 1 wurde als folgender Artikel veröffentlicht:

C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, A. Kurtz, E. Kaya, S. Peters, B. Kunkel, M. Parlinska-Wojtan, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, M. Dyballa, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (31), 13213-13223.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04114>

Der Artikel sowie sein Inhalt wurden mit Erlaubnis verwendet.

Copyright © 2022 American Chemical Society.

Die in Kapitel 7 beigefügte Publikation 2 wurde als folgender Artikel veröffentlicht:

S. Peters, C. Rieg, S. Bartling, M. Parlinska-Wojtan, M. Dyballa, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, *ACS Catal.* **2023**, *13* (19), 13056-13070.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02385>

Der Artikel, sein Inhalt sowie reproduzierte und adaptierte Abbildungen wurden mit Erlaubnis verwendet.

Copyright © 2023 American Chemical Society.

Weiterhin wurden die in Kapitel 7 beigefügten Publikationen 3 und 4 als folgende Artikel veröffentlicht:

Publikation 3: Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy

S. Peters, B. Kunkel, C. T. Cakir, A. Kabelitz, S. Witte, T. Bernstein, S. Bartling, M. Radtke, F. Emmerling, A. M. Abdel-Mageed, S. Wohlrab, A. Guilherme Buzanich, *Chem. Commun.* **2023**, *59* (81), 12120-12123.

<https://doi.org/10.1039/d3cc03277a>

Zu Publikation 3 liegt eine Korrektur der Royal Society of Chemistry vor:

Correction: Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy

S. Peters, B. Kunkel, C. T. Cakir, A. Kabelitz, S. Witte, T. Bernstein, S. Bartling, M. Radtke, F. Emmerling, A. M. Abdel-Mageed, S. Wohlrab, A. Guilherme Buzanich, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 4618-4619.

<https://doi.org/10.1039/d4cc90122c>

Publikation 4: Stabilization of intermediate Mo oxidation states by Nb doping enhancing methane aromatization on Mo/HZSM-5 catalysts

S. Peters, S. Bartling, M. Parlinska-Wojtan, A. Wotzka, A. Guilherme Buzanich, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 8869-8884.

<https://doi.org/10.1039/d3ta07532j>

Die Publikationen 3 und 4 wurden unter den Bestimmungen der Creative Commons Attribution Unported License 3.0 (im Folgenden als CC BY 3.0 abgekürzt) veröffentlicht und sind somit zur Verwendung, Reproduktion, Distribution und Adaption freigegeben. Eine Kopie dieser Lizenz kann unter der folgenden Adresse gefunden werden:

<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/>

Laut den Publikationsrichtlinien der Royal Society of Chemistry (<https://www.rsc.org/journals-books-databases/open-access-publishing/how-to-publish-open-access/>) verbleibt das Copyright hierdurch bei den Autoren.

Diese Erklärung gilt stellvertretend für die Nennung von Titel und Urheber dieser Open Access Medien. Verwendung der publizierten Inhalte wird nachfolgend mit Verweis auf das Literaturverzeichnis (Kapitel 5) zitiert und die oben genannte Lizenz angegeben. Der Vollständigkeit halber erfolgt eine weitere Attribution in der Publikationsliste (Kapitel 7).

Weitere verwendete, bereits lizenzierte Medien wurden als solche gekennzeichnet sowie gegebenenfalls die Erlaubnisse zur Reproduktion und Adaption von den jeweiligen Copyright-Inhabern eingeholt.

1. Einleitung

1.1 Das Methan – Industrierohstoff und chemische Herausforderung

Das Methan (CH_4) ist der häufigste irdische Kohlenwasserstoff und in großen Mengen als Hauptbestandteil des Erdgases^[1] oder als sogenanntes Clathrat beispielsweise in Polarregionen verfügbar.^[2] Weiterhin fällt es bei einigen petrochemischen Prozessen (wie etwa dem Steamcracking^[3]) als Nebenprodukt an oder wird zur Energie- und Wasserstoffspeicherung gezielt erzeugt (*power-to-gas*^[4]). Es kann ebenso anteilig als sogenanntes Biogas aus dem mikrobiellen Abbau von Biomasse gewonnen werden.^[5] Allerdings ist die direkte Verwendung des Methans in der chemischen Industrie zur Synthese weiterer Produkte bisher sehr begrenzt. Dies liegt vorrangig an der Beschaffenheit des Methanmoleküls, welche mittels Valenzbindungstheorie und Molekülorbitalmodellen beschrieben werden kann.^[6-8] Es verfügt über vier identische σ -Bindungen in einer tetraedrischen Symmetrie (Punktgruppe T_d), wodurch das Methan kein Dipolmoment aufweist. Die ausgebildeten C-H-Bindungen sind sehr stabil ($l = 1.090 \text{ \AA}$, $\Delta_d H = 440 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[9] Aufgrund der geringen Partialladungen von Kohlenstoff und Wasserstoff ($\delta_C = -0.185$, $\delta_H = +0.046$)^[10] ist das Methan zudem schwer polarisierbar. All diese Eigenschaften kulminieren in einer generellen Reaktionsträgheit des Methans und erfordern für dessen Aktivierung harsche Reaktionsbedingungen oder die Bildung thermodynamisch stabilerer Produkte.^[11]

Rund 90 % des jährlich produzierten Methans wird in einer exothermen Reaktion mit Sauerstoff zur Energiegewinnung oder Kostenoptimierung (zum Beispiel bei Ölbohrungen) verbrannt (siehe Gleichung A.1 in Tabelle A1).^[9,12-14] Das übrige Methan wird in der chemischen Industrie in wenigen Großprozessen als direkter Reaktant eingesetzt: einerseits zur Herstellung von Cyanwasserstoff^[15,16] (siehe Gleichungen A.2 und A.3), andererseits zur Produktion von Synthesegas ($\text{CO} + \text{H}_2$) mittels Dampfreformierung^[17] (Gleichung A.4). Trockenreformierung^[18] (Gleichung A.5) sowie Partialoxidation^[19,20] (Gleichung A.6) werden ebenfalls zu diesem Zweck durchgeführt. Synthesegas dient zur Herstellung von Methanol^[21] (Gleichung A.7) oder höheren Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Prozess, *gas-to-liquids*^[22]; siehe Gleichung A.8). Reiner Wasserstoff (etwa für den Haber-Bosch-Prozess zur Produktion von Ammoniak) kann aus Synthesegas durch Kopplung von Reformierungsreaktionen mit der Wassergas-Shift-Reaktion^[23] (siehe Gleichung A.9) erzeugt werden.

Neben den genannten kommerziell genutzten Prozessen werden weitere mögliche Reaktionen des Methans in der chemischen Forschung behandelt. Die partielle Oxidation von Methan zu Methanol und Formaldehyd (siehe Gleichungen A.10 und A.11) ist hierbei von Interesse.^[12,24] Die höhere Reaktivität der Zielprodukte im Vergleich zum Edukt Methan stellt eine große Herausforderung dieser Prozesse dar. Durch die mögliche Überoxidation zu Kohlenstoffoxiden muss in der Regel ein Kompromiss zwischen Umsatz und Selektivität hingenommen werden.^[14] Unter geeigneten Reaktionsbedingungen beobachteten Keller und Bhasin^[25] als erste eine

Bildung von C₂-Produkten (Ethylen und Ethan) bei der Reaktion von Methan mit molekularem Sauerstoff an verschiedenen Al₂O₃-geträgerten Katalysatoren. Diese oxidative Kupplung des Methans (OCM, siehe Gleichungen A.12 und A.13) ist aufgrund des hohen industriellen Bedarfs an Ethylen (beispielsweise für die Herstellung von Polyethylen oder Ethylenoxid)^[26] ein wichtiges Forschungsgebiet der Methanchemie.^[27] Siluria Technologies (jetzt gehörend zu Lummus Technology) konstruierten im Jahr 2015 eine aufskalierte Demonstrationsanlage für diese Reaktion.^[27]

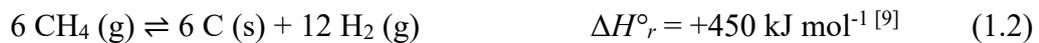
1.2 Methandehydroaromatisierung (MDA) – C₁-Kupplung ohne Sauerstoff

Das Produktspektrum der OCM endet für gewöhnlich bei C₂-Produkten, wobei durch die radikalischen Gasphasenreaktionen auch geringe Mengen längerkettiger Kohlenwasserstoffe wie Propen entstehen.^[12,28] Höherkondensierte Produkte wie Aromaten wären ebenfalls von großem Interesse, sind allerdings normalerweise nur über fossile Rohstoffe wie Erdöl und Kohle zugänglich.^[29] Der zunehmende Ersatz von Naphtha zugunsten von Schieferölen als Rohstoff für Cracking-Prozesse führte zudem in den letzten Jahren zu einer relativen Knappheit der BTX-Aromaten („Aromatenlücke“).^[30,31] Shepelev und Ione^[32] beobachteten bei der Reaktion von Methan mit Sauerstoff über HZSM-5 die Bildung geringer Mengen Benzols. Sie vermuteten eine katalytische Dehydratisierung von Oxygenaten zu Kohlenwasserstoffen auf der Oberfläche des sauren Zeolithen. Dies belegte die grundlegende Möglichkeit der Methankupplung zu Aromaten. Die C–C-Aufbaureaktionen zum Benzol wurden jedoch durch Reaktion der Intermediate mit Sauerstoff größtenteils unterdrückt. Weitere Untersuchungen und Optimierungen zur oxidativen Aromatisierung von Methan in getrennten und kombinierten Reaktoren wurden von Bao und Xu et al.^[33,34] sowie Taniewski et al.^[35,36] publiziert.

Im Gegensatz hierzu berichteten Wang et al.^[37] über eine direkte Kupplungsreaktion des Methans, welche ohne ein Oxidationsmittel ablief. In ihrer Arbeit demonstrierten sie die Aktivität und Benzolselektivität von MoO₃/HZSM-5 bei Temperaturen von 700–800 °C. Die Abwesenheit von Sauerstoff und Oxygenaten bei dieser sogenannten Methandehydroaromatisierung (MDA) führte zur Bezeichnung als „nichtoxidativer“ Prozess im Kontrast zur OCM. Daher ist ebenso der Begriff NOCM^[38] geläufig, welcher allerdings eher bei der gezielten Herstellung von C₂-Produkten durch eine einzelne Kupplungsreaktion verwendet wird.^[39] An dieser Stelle sei auf die exzellenten Reviews von Spivey und Hutchings^[40], Kee et al.^[28], Kondratenko und Wohlrab et al.^[12], Pan und Bao et al.^[41], Kosinov et al.^[42] sowie Zhang^[38] hingewiesen, welche die relevantesten wissenschaftlichen Ergebnisse zusammenfassen.

Im Allgemeinen wird in der MDA Methan als einziger Reaktant an zeolithischen Mo-Katalysatoren zu höherkondensierten Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff umgesetzt. Die Hauptprodukte in der Gasphase sind hierbei basierend auf ihrer Selektivität Benzol, Naphthalin, Ethylen, Toluol und Ethan in absteigender Reihenfolge. Bei Reaktionstemperaturen von 700 °C

werden im Allgemeinen Methanumsätze von 11-12 % (vor Desaktivierung) und Benzolselektivitäten von 60-80 % erreicht. Die Bildung von Spuren weiterer hochkondensierter Produkte wie Anthracen, Pyren, Tetracen und deren Derivate wurde ebenfalls berichtet.^[43] All diese Produkte werden in stark endothermen Reaktionen gebildet (vgl. Gleichung 1.1). Aufgrund der hohen benötigten Temperaturen (≥ 600 °C), findet zusätzlich eine Teilpyrolyse der Produkte sowie des Methans statt, welche zur Bildung von kohlenstoffhaltigen Ablagerungen auf dem Katalysator führt. Dieser Koks stellt das thermodynamisch bevorzugte Reaktionsprodukt dar (siehe Gleichung 1.2 und Abbildung A1) und ist für die schnelle Desaktivierung der Katalysatoren verantwortlich.^[41]



1.2.1 Das Katalysatorsystem Mo/HZSM-5 im Detail

Für die MDA ist die Interaktion zwischen Molybdän und Zeolith essenziell. Schon in den ersten Arbeiten von Wang et al.^[37] stellte sich der saure MFI-Zeolith HZSM-5 als exzellentes Trägermaterial zur Synthese von Benzol heraus. Ungeträgertes MoO₃ sowie Na-ZSM-5 zeigten keinerlei Aktivität. Ebenso beobachteten Bao et al.^[44] keine Bildung von Benzol an Mo/TiO₂. Bei der Verwendung von Zirconiumoxid als Träger produzierten Mo-Katalysatoren von Spivey et al.^[45] hauptsächlich hochkondensierte Produkte wie Naphthalin und Koks statt des Benzols.

HZSM-5 und ähnliche Zeolithe verfügen über Brønsted-saure Aluminiumzentren, welche sich größtenteils innerhalb des Porensystems befinden.^[46] Die signifikante Wechselwirkung dieser Zentren mit dem Molybdänoxid stabilisiert hierbei die MoO_x-Strukturen (siehe Abbildung 1).^[47] So wird von einer monomeren bidentaten (MoO₂)²⁺-Spezies (M1) oder einer dimeren (Mo₂O₅)²⁺-Spezies (M2) ausgegangen, welche jeweils durch zwei Al-Zentren stabilisiert werden.^[48,49] Wachs und Podkolzin et al.^[50] schlugen zudem eine monodentate MoO₂(OH)⁺-Struktur (M3) vor. Bei höheren Beladungen liegt sowohl fein verteiltes Mo an Säurezentren in den Poren als auch kristallines MoO₃ an der Oberfläche vor.^[51,52] Molybdän, welches nicht mittels Al-Zentren stabilisiert wird, ist ähnlich wie bei Silica-Trägern über Si-O-Gruppen schwach gebunden.^[50] In diesem Kontext konnte eine mangelnde Stabilisierung der Mo-Zentren ohne die Anwesenheit von Säurezentren nachgewiesen werden.^[53] Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Ramsurn et al.^[54] beim Vergleich von Mo/HZSM-5 und Mo/SiO₂ in einem Methan-Rezirkulationsreaktor. Studien verschiedener Autoren^[55,56] berichteten eine direkte Korrelation der Brønsted-Konzentration zur Bildung von aromatischen Produkten.

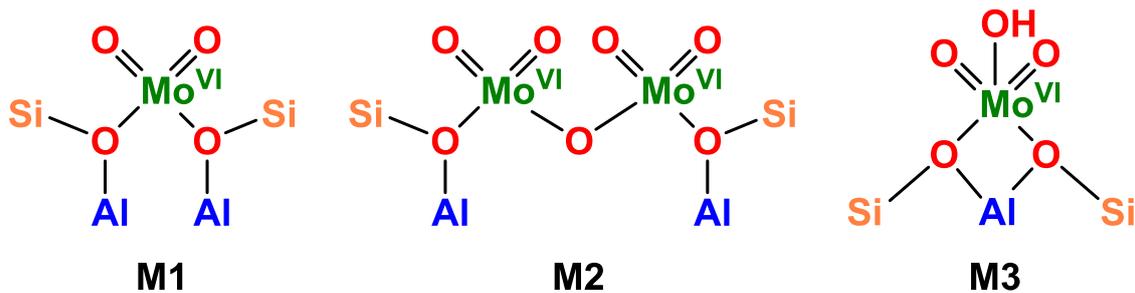


Abbildung 1: Mögliche Strukturen stabilisierter Molybdänspezies an zeolithischen Säurezentren: bidentate (M1), dimere (M2) und monodentate (M3) Spezies. Strukturvorschläge adaptiert aus Kosinov et al.^[42].

Xu et al.^[57] untersuchten die Zersetzung des allgemein verwendeten Mo-Präkursors Ammoniumheptamolybdat auf HZSM-5. Sie konnten unter Einsatz von FT-IR und thermischen Analysemethoden nachweisen, dass bei ausreichend hohen Calciniertemperaturen (500 °C) das gebildete Molybdänoxid in die Poren des zeolithischen Trägers diffundierte und dort hochdispers vorlag. Ein solcher Prozess konnte auch anhand von Röntgenabsorption belegt werden.^[58] Die Diffusion von Mo-Spezies wurde darüber hinaus bei mechanischen Mischungen von MoO₃ und HZSM-5 beobachtet, welche in Luft^[59,60] oder Methan^[61] behandelt wurden. Bei 700 °C hingegen wurden [MoO₄]²⁻-Spezies gebildet, welche die Aktivität der Katalysatoren deutlich verringerten. Dies wurde durch eine Dealuminierung des Zeolithgitters und die Bildung von Al₂(MoO₄)₃ verursacht und ist im Allgemeinen abhängig von der Molybdänbeladung des Katalysators.^[48,58,62]

Neben der Bereitstellung der Säurefunktionen zur Stabilisierung des Molybdäns und eventueller säurekatalysierter Prozesse ermöglichen HZSM-5 und vergleichbare Zeolithe eine Formselektivität durch ihre Porenstruktur.^[63] Die sinusoidalen und geraden 10M-Ringporenkanäle der MFI-Zeolithe (vgl. Abbildung A2) bilden ein dreidimensionales System im Größenbereich der kinetischen Durchmesser von Benzol und Toluol (0.585 nm) und erlauben so deren Diffusion und Desorption als Reaktionsprodukte während der MDA.^[64] Weitere Zeolithe mit 10M-Strukturen wurden ebenfalls für die MDA getestet und zeigten vergleichbar hohe Aromatenselektivitäten.^[65-68] Eine selektive Entfernung der äußeren Säurezentren mittels Behandlung mit Silanen^[69], Oxalsäure^[70] oder Tetraethylorthosilicat^[71] resultierte in höheren Benzol- und niedrigeren Koksselektivitäten, da so der Anteil der Mo-Spezies innerhalb der Poren erhöht werden konnte. Eine Variation der Porengröße hatte in Experimenten von Kosinov und Hensen et al.^[72] einen signifikanten Einfluss auf die Produktverteilung in der MDA. Mo-Katalysatoren auf Trägern mit kleineren (HSSZ-13, 8M) sowie größeren Poren (HMOR, 0.7 x 0.6 nm) produzierten hauptsächlich Koks. Ähnliche Neigung zur Koksbildung wurde für MCM-22 berichtet.^[73] Die Ablagerung von Koks innerhalb der Poren und die daraus folgende Verkleinerung der Porenvolumina beeinflusste ebenso die beobachtete Formselektivität von 10M-Porensystemen negativ.^[74] Dies führte zur Untersuchung sekundärer Mesoporenstrukturen, die die Erreichbarkeit der aktiven Zentren und den Massentransport hochkondensierter Produkte verbessern sollten.^[75-81] Des Weiteren wurden Katalysatoren auf Basis von Core-Shell-Strukturen vorgestellt, wobei aktive Mo-Al-Zentren in porösen, quasi-inerten Materialien verkapselt wurden.^[82-85]

1.2.2 Veränderung der Mo-Spezies unter MDA-Bedingungen

Durch die Reaktion bei hohen Temperaturen wird bei der MDA nicht nur das Methan, sondern auch das Molybdän chemisch verändert. Daher ist eine Aufklärung der aktiven Zentren von großer Wichtigkeit für ein rationales Katalysatordesign. Rosynek et al.^[86] und Xu et al.^[87,88] erkannten, dass Mo/HZSM-5 zu Beginn der Reaktion eine sogenannte „Induktionsperiode“ durchläuft, während derer ausschließlich CO_x und Wasser gebildet wurden. Zunächst wurde dies einer Reduktion von Mo⁶⁺ zu Mo⁵⁺ und Mo⁴⁺ zugeordnet, was mittels XPS-Untersuchungen bestätigt wurde.^[87-89] Mikhailov et al.^[90] stellten DFT-Berechnungen zur schrittweisen Carburisierung eines monomeren Molybdänzentrums bis zu Mo(CH₂)₂ vor. Röntgenabsorptionsexperimente *in situ* und *operando* wiesen die Anwesenheit von teilhydrierten MoC_xH_y-Spezies oder teiloxidierten MoC_xO_y-Spezies nach, die als aktive Zentren agieren könnten.^[59,91] Gascon et al.^[92] beobachteten via ¹³C MAS NMR nach Carburisierung von Mo/HZSM-5 mit ¹³CO sowohl Mo₂C als auch zwei verschiedene MoC_xO_y-Spezies. Weckhuysen und Beale et al.^[93] konnten durch *operando* XANES an Mo/HZSM-5 ebenfalls einen Zusammenhang zwischen der Mo-Koordinationssphäre und dem Verlauf der Reaktion feststellen. Dabei wurde angenommen, dass zunächst oxidische Mo-Zentren schrittweise über oxycarbidische Zwischenstufen carburisiert werden, bis sie sich von den Brønsted-Säurezentren lösen und als Mo₂C agglomerieren (vgl. Abbildung 2). Allerdings konnten experimentell Mo⁴⁺-Spezies nicht eindeutig belegt werden. Hensen und Kosinov et al.^[58] bestimmten anhand von *operando* XANES und ESR bei der CH₄-Reduktion von MoO₃ auf HZSM-5 einen vergleichbaren Mechanismus in zwei Schritten, wobei zudem intermediäre Mo⁵⁺-Spezies detektiert wurden. Basierend auf diesen Vorstellungen veröffentlichten Khan, Pant und Haider et al.^[94] DFT-Berechnungen zur Struktur eines aktiven, mehrkernigen Mo_xC_y-Clusters. Ähnliche Ergebnisse wurden mittels XAS und DFT von Miller, Wachs und Podkolzin et al.^[95] erhalten, die oxycarbidischen Mo-Zentren eine verlangsamte Agglomeration zu Nanopartikeln zuschrieben. Weiterhin gaben DFT-Berechnungen von Li und Pidko et al.^[96] Hinweise auf eine höhere Aktivität von binuklearen Molybdän-carbid-Spezies. Ebendiese [Mo₂C₂]²⁺-Kationen wurden auch von Paul und Pinard et al.^[97] als aktivste Zentren bestimmt. Zhou et al.^[98] stellten wiederum Modelle für ein aktives MoC_xH_y-Zentrum für die MDA-Reaktion auf und untersuchten diese mit DFT. Analog zu den stabilisierten Molybdänoxiden (siehe Abbildung 1) wurden binukleare oder mononuklear-bidentate Aktivzentren postuliert, welche mit carbenartigen CH₂-Gruppen koordinativ abgesättigt und über Al-O-Brücken gebunden sind. Der somit suggerierte Austausch von Kohlenstoff am Aktivzentrum und dessen Einbau in die gebildeten Produkte wurde mittels Isotopenmarkierung nachgewiesen.^[92]

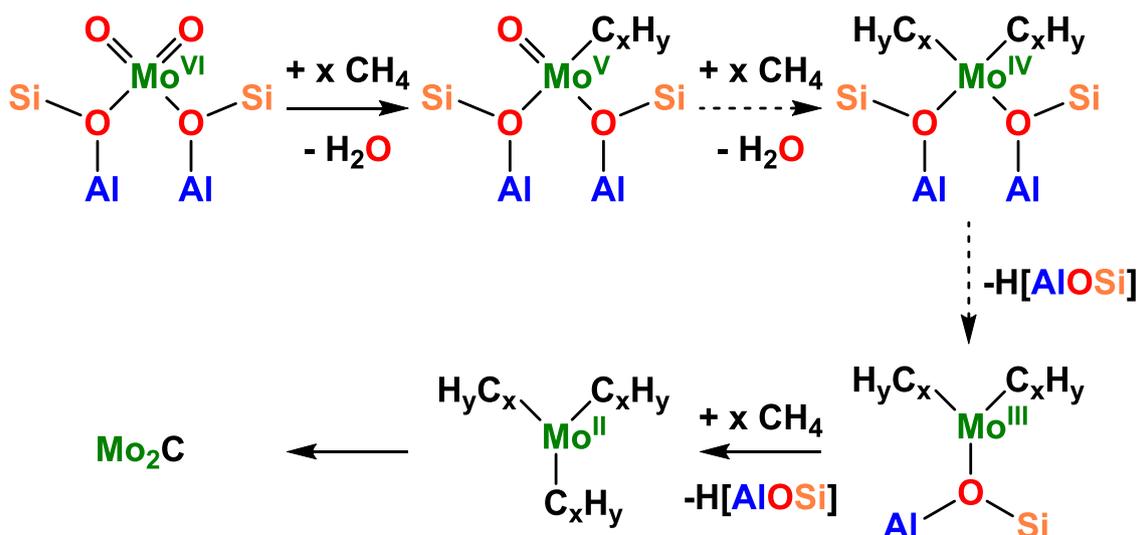


Abbildung 2: Anhand von XANES-Experimenten postulierte Entwicklung von Molybdänspezies während der MDA. Adaptiert aus Weckhuysen und Beale et al.^[93] unter den Bestimmungen der Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). Copyright © 2016 The Authors. Published by Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Im Laufe der MDA-Reaktion verändert sich der Zustand des Molybdäns demnach dynamisch vom Ausgangszustand Mo^{6+} (MoO_3) zum Mo^{2+} (Mo_2C). Intermediäre Oxidationszustände des Molybdäns (Mo^{5+} , Mo^{4+} , Mo^{3+}) sind wahrscheinlich für die Aktivität und Stabilität des Katalysators von großer Bedeutung, da C–C-Kupplung erst nach Reduktion von Mo^{6+} einsetzt. Auch carbidische Mo^{2+} -Nanocluster sollen die Bildung von Aromaten ermöglichen, verlieren allerdings ihre Brønsted-Bindung und können als Carbid agglomerieren.^[83,93,99,100] Durch dieses Sintern werden Aktivität und Selektivität des Katalysators negativ beeinflusst.

1.2.3 Das Reaktionsnetzwerk der Mo-katalysierten MDA

Die hohen Reaktionstemperaturen erschweren, ähnlich der Aufklärung der aktiven Zentren, eine tiefgehende Analytik der möglichen Produktintermediate. Die Mikrokinetik der MDA wird seit den ersten Berichten über diese Reaktion ausgiebig diskutiert, ist jedoch bis zum heutigen Tag nicht vollständig aufgeklärt. Daher sollen im Folgenden die prominentesten Erklärungsansätze kurz erläutert werden.

Angelehnt an Untersuchungen zur Reaktion höherer Alkane auf sauren Zeolithen schlussfolgerten Xu et al.^[101] für den Mechanismus der MDA die Dehydrierung von Methan zu einer $\text{Mo}=\text{CH}_2$ Carben-Spezies. Zwei dieser Carbene sollen zum Schlüsselintermediat Ethylen dimerisieren. Acetylen wurde ebenfalls als Hauptintermediat vorgeschlagen.^[102] Das Ethylen soll schließlich säurekatalysiert zu Aromaten oligomerisiert werden. Weitere Studien von Solymosi et al.^[103,104] zur Aktivierung des Methans postulierten die Bildung von reaktiven CH_3 - und CH_2 -Spezies auf der Oberfläche, aus welchen Ethan und Ethylen gebildet werden können. Die Dimerisierung des Methans zu Ethylen und dessen Folgereaktionen zu aromatischen

Produkten wurden mittels kinetischer Modelle von Thybaut et al.^[105] und Kee et al.^[106,107] beschrieben. Die Autoren stellten ein bifunktionelles Reaktionsnetzwerk in Elementarschritten dar, welches heute im Allgemeinen akzeptiert wird. Das Methan wird an aktivierten $\text{Mo}_2\text{C}_x\text{H}_y$ -Zentren adsorbiert und dimerisiert, woraufhin C_2 -Spezies entstehen und als Ethylen und Ethan in die Gasphase desorbieren können. Diese Spezies reagieren daraufhin an den Brønsted-Säurezentren zu oligomerisierten C_x -Verbindungen, welche nach Dehydrierungsreaktionen als Aromaten desorbieren (vgl. Abbildung 3). Weiterhin können Methylierungsreaktionen über aktivierte CH_3 -Spezies stattfinden. Die experimentell nachgewiesene Bildung kleinerer Mengen an Propen^[48] und methylierter Aromaten (beispielsweise Toluol und Xylole)^[82] suggeriert eine Signifikanz von solchen C_1 -Spezies während der Reaktion. Der Umsatz von C_2H_4 soll hierbei durch MoC_x begünstigt werden (vgl. Abbildung 2).^[93,108]

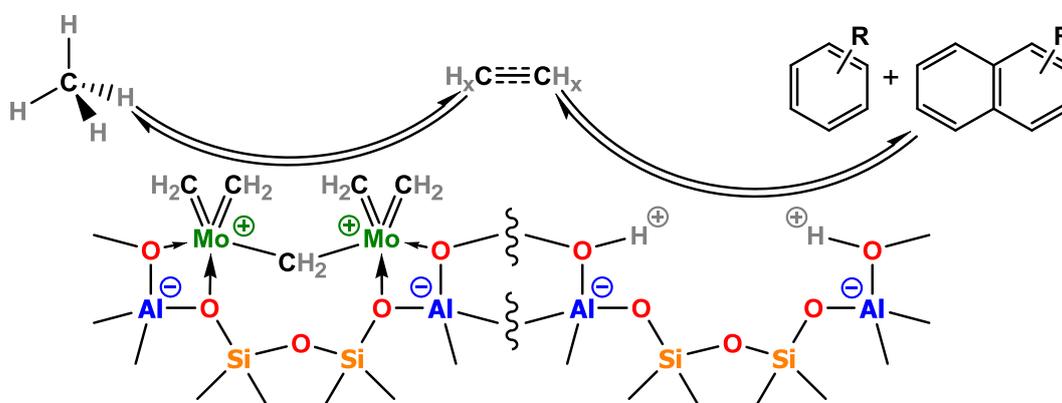


Abbildung 3: Schematischer Reaktionsablauf der bifunktionellen Methandehydroaromatisierung an einem aktiven Mo-Zentrum (links, Struktur vorgeschlagen von Zhou et al.^[98]) und einem Brønsted-Säurezentrum (rechts). Adaptiert und erweitert aus Referenz^[109], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Untersuchungen von Kosinov und Hensen et al.^[72] zur Aromatenproduktion über Mo geträgert auf Silicalit-1 (SiO_2 mit MFI-Struktur ohne die Anwesenheit von Brønsted-Säurezentren) belegten andererseits einen möglichen monofunktionellen Mechanismus der MDA. Razdan und Bhan^[102] bestimmten die Konzentrationen von Säurefunktionen auf Mo/HZSM-5-Katalysatoren bei unterschiedlichen Al/Mo-Verhältnissen sowie nach unterschiedlichen Reaktionslaufzeiten bei $700\text{ }^\circ\text{C}$ und konnten keinen Zusammenhang zwischen Brønsted-Zentren und den beobachteten Produktselektivitäten feststellen. Sie stuften somit die Säurefunktion des Trägers als kinetisch irrelevant ein. Louis et al.^[110,111] demonstrierten anhand von ^{27}Al MAS NMR sowie H/D-Austauschexperimenten, dass der positive Einfluss hoher Acidität auf die Produktivität von Mo/HZSM-5 nicht durch die Verfügbarkeit von Brønsted-Zentren verursacht wird. Stattdessen soll eine hohe Al-Konzentration im Zeolithen die Ausbildung monomerer Molybdänspezies (M1, siehe Abbildung 1) begünstigen. Wachs und Podkolzin et al.^[50,112] kamen mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie sowie DFT-Berechnungen zu ähnlichen Ergebnissen. Molybdänspezies, welche entweder monodentat oder bidentat via Al-Zentren stabilisiert sind, zeigten ähnliche Aktivierungsenergien für die C-H-Spaltung, während Si-gebundenes Molybdän eine signifikant höhere Energiebarriere aufwies. Die Säurezentren des Trägermaterials werden demnach hauptsächlich für die Dispersion und Stabilisierung von Mo benötigt.

Die zuvor beobachtete Induktionsperiode des Katalysators^[86-88] suggerierte die Notwendigkeit reduzierter oder carburisierter Molybdänzentren für die Bildung von Aromaten. Rosynek et al.^[113] sowie Bao et al.^[44] detektierten nach einer Vorbehandlung von Mo/HZSM-5 in CH₄/H₂ bei 700 °C einen Großteil des Molybdäns als Mo₂C (Mo²⁺). Diese Carburisierung reduzierte zwar die Dauer der Induktionsperiode signifikant, eliminierte sie jedoch nicht vollends. Die Autoren vermuteten, dass die Bildung einer passivierenden Kohlenstoffschicht auf den hochaktiven Mo-Zentren für die Produktion von Ethylen und Aromaten nötig ist. Hierdurch wurde auch die schrittweise Steigerung der Benzolselektivität auf ihr Maximum zu Beginn der Reaktion gedeutet. Xu et al.^[114] identifizierten ebenso Kohlenstoffablagerungen als möglichen organokatalytischen Bestandteil der MDA. Mithilfe von Puls- und Isotopenmarkierungsexperimenten gelang es Kosinov und Hensen et al.^[115,116] einige Jahre später, diese Beobachtungen anhand eines Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus tiefergehend zu erklären. Aufgrund dessen wurde zur besseren Beschreibung zwischen Aktivierungsperiode (Reduktion von Mo) und Induktionsperiode (Bildung des Kohlenwasserstoff-Pools) unterschieden.^[116] In diesem Mechanismus sollen polyaromatische Spezies in der Nähe der Aktivzentren innerhalb der Katalysatorporen radikalisch umgesetzt und zu niederkondensierten Aromaten hydriert werden. Dabei konnte die Hydrierung durch Erhöhung des Prozessdrucks intensiviert werden.^[117] Radikalische Reaktionsabläufe wurden schon früh von Lin et al.^[51] postuliert und konnten später mittels Elektronenspinresonanzspektroskopie (ESR) von Kosinov und Hensen et al.^[115,116] nachgewiesen werden. Ein ähnlicher Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismus ist bereits für die Reaktion von Methanol zu Kohlenwasserstoffen (*methanol-to-hydrocarbons*, MTH)^[118] an zeolithischen Katalysatoren bekannt. Dieser Prozess läuft hingegen strikt carbokationisch ab. Weitere Beispiele für das Auftreten eines Kohlenwasserstoff-Pools (HCP) in zeolith-katalysierten Prozessen sind die nahverwandte Ethanaromatisierung^[119], die Reaktionen von Olefinen (etwa Ethylen zu Propen^[120]) sowie die katalytische Pyrolyse von Biomasse.^[121] Kim et al.^[122] schlugen wenig später ein Reaktionsnetzwerk vor, das sowohl Brønsted-Säurekatalyse sowie Kohlenwasserstoff-Pool-Mechanismen einschließt (siehe Abbildung 4). Die Vermutung liegt nahe, dass beide postulierten Reaktionspfade basierend auf den verwendeten Katalysatoren und Reaktionsbedingungen stattfinden können.^[42]

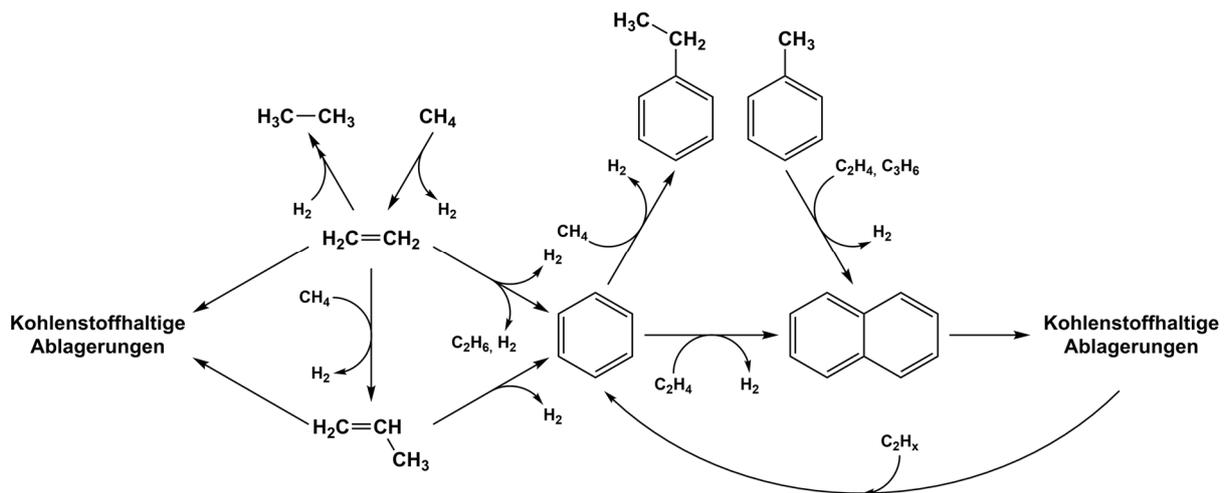


Abbildung 4: Schematische Darstellung des möglichen Reaktionsnetzwerks der MDA. Übersetzt und minimal adaptiert aus Kim et al.^[122] mit Erlaubnis von Elsevier. Copyright © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

1.2.4 MDA-Katalysatordeaktivierung und -regeneration

Aufgrund der „nichtoxidativen“ Natur der MDA kommt es bei den hohen Reaktionstemperaturen unweigerlich zur Ablagerung von Kohlenstoff am Katalysator, vergleichbar mit dem *fluid catalytic cracking* (FCC).^[123] Die Bildung von Kohlenstoff verläuft als einzige Reaktion im MDA-Temperaturbereich exergonisch (siehe Abbildung A1).^[41] Trotz der essenziellen Bedeutung eines Kohlenwasserstoff-Pools für die Reaktion ist die Bildung hochkondensierter Kohlenstoffablagerungen allgemein nachteilig, da sie aktive Zentren sowie das Porensystem blockieren können.^[85] Dies führt zu einer Verschlechterung der Erreichbarkeit der Aktivzentren durch das Edukt Methan und resultiert in verringertem Umsatz. Darüber hinaus wird die Produktzusammensetzung verändert, da mit zunehmender Verkokung aromatische Produkte in den nun verkleinerten Poren „gefangen“ und weiter umgesetzt werden, während kleinere Moleküle wie Ethylen noch immer hindurchdiffundieren können.^[72] Ein solcher Effekt tritt meist sofort mit oder nach der Induktionsperiode des Katalysators ein.

Die Untersuchung der Menge, Position und Natur der Kohlenstoffablagerungen gibt Aufschlüsse über Desaktivierungsmechanismen und Stabilität des verwendeten Katalysators. Dabei wird, oftmals anhand von oxidativen thermischen Methoden, zwischen zwei verschiedenen Arten von Koks unterschieden („soft“ und „hard“ coke, vgl. Abbildung 5).^[85,124] Zusätzlich muss eine Massenerhöhung aufgrund von Reoxidation reduzierter Mo-Spezies bedacht werden.^[71,125,126] Die exakte Zuordnung und der Ursprung dieser Kohlenstoffablagerungen wird jedoch bis heute diskutiert.^[85] Bei niedrigeren Temperaturen im Bereich von 400-500 °C wird generell der erste Massenverlust durch Koksoxidation sichtbar. Lunsford et al.^[127] analysierten den Oberflächenkohlenstoff von Mo/HZSM-5 nach der MDA unter Einsatz von XPS und berichteten von hauptsächlich graphitischem Koks mit niedrigem Wasserstoffanteil. Ähnliche Beobachtungen wurden von Zhang et al.^[128,129] mittels

temperaturprogrammierter Oxidation (TPO), XP- sowie UV-Raman-Spektroskopie gemacht. Hensen et al.^[130] schlossen aus ihren UV-Raman-Studien auch die Anwesenheit von polyaromatischen Kohlenwasserstoffen an der Oberfläche desaktivierter Mo/HZSM-5-Katalysatoren. Bei höheren Temperaturen findet ein zweiter Massenverlust statt, welcher oftmals wasserstoffreicherem, polyaromatischem Koks zugeordnet wird.^[130] Ismagilov et al.^[126,131] stellten eine Abhängigkeit des Wasserstoffgehalts in den Kohlenstoffablagerungen von der Beladung mit Molybdän fest. Sie testeten Mo/HZSM-5-Katalysatoren mit Metallgehalten von 1-10 wt% und leiteten aus den niedrigeren Oxidationstemperaturen bei höheren Beladungen ein reduziertes C/H-Verhältnis ab. Es wird vermutet, dass der höhere Wasserstoffpartialdruck bei höheren Umsätzen die Bildung wasserstoffreicherer Spezies begünstigt.^[129,132-134] Zudem beobachteten Ismagilov et al. eine vermehrte Bildung von Hochtemperaturkoks nach längeren Reaktionszeiten.^[135]

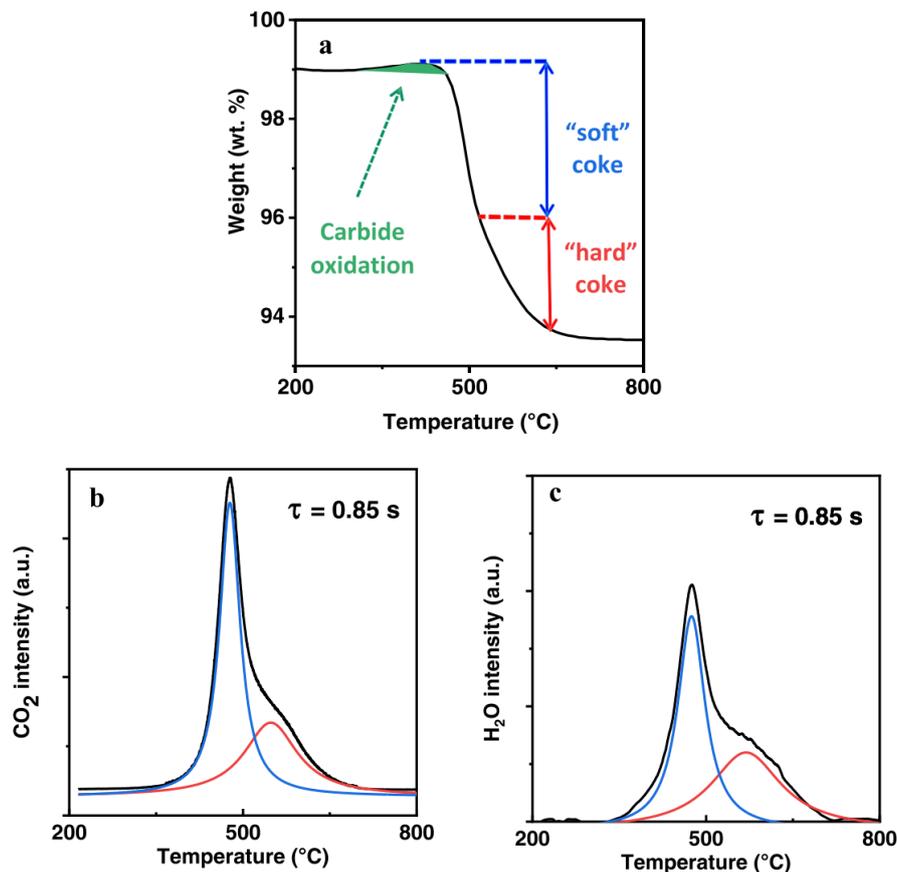


Abbildung 5: Beispielhafte thermogravimetrische Analyse eines verkokten 3.1 wt% Mo/HZSM-5-Katalysators in Luft (Heizrata 20 °C min^{-1}) nach einer MDA-Reaktion mit einer Methanverweilzeit $\tau = 0.85\text{ s}$; Massenverlust (a) sowie analysierte Bildungsprofile für CO_2 (b) und H_2O (c). Die Massenänderungen wurden eingeteilt in Carbidoxidation (grün), Niedertemperaturkoks („soft“ coke, blau) und Hochtemperaturkoks („hard“ coke, rot). Ohne Änderungen reproduziert aus Paul und Pinard et al.^[97] (<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2022.121274>) unter den Bestimmungen der Creative Commons Attribution-NonCommercial-NoDerivs 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>). Copyright © 2022 The Authors. Published by Elsevier B.V.

Neben dem Kondensationsgrad ist die Position der Kohlenstoffablagerungen ebenfalls entscheidend für deren Stabilität. Ichikawa et al.^[136] und weitere Autoren assoziieren den Niedertemperaturkoks grundsätzlich mit einer relativen Nähe zu Molybdänzentren, welche die

Oxidation katalysieren.^[44,115,124,137-140] Hinzu kommt, dass der Koks an Mo₂C-Partikeln anhand elektronenmikroskopischer Untersuchungen eine graphitische Struktur aufweist.^[135] Im Umkehrschluss soll der amorphe Hochtemperaturkoks hauptsächlich an den Säurezentren des Zeolithen gebildet werden.^[69,141,142] Durch die Ablagerung von Koks innerhalb der Poren des zeolithischen Trägers ist ebenso eine Diffusionslimitierung des Sauerstoffs bei der Verbrennung denkbar, welche die gemessene Oxidationstemperatur erhöht.^[115,117,128]

Weitere, eher grundsätzliche Mechanismen zur Katalysatordeaktivierung sind das Sintern von aktiven Zentren und die Zerstörung der Katalysatorstruktur. Im Kontext der MDA wird das Sintern zumeist mit der Bildung und Agglomeration von Mo₂C an der äußeren Katalysatoroberfläche in Verbindung gebracht, sodass weniger aktive Zentren innerhalb der Poren vorliegen.^[83,99,100] Eine strukturelle Zerstörung des Katalysators ist beispielsweise durch eine hohe thermische Belastung und ein Zusammenbrechen des Zeolithgitters möglich.^[48,58,62,143]

Aufgrund der diversen und teilweise simultan ablaufenden Desaktivierungsmechanismen sind dynamische Untersuchungen von Katalysatoren in Abhängigkeit ihrer Expositionszeit sowie Experimente zur Regeneration von tragender Bedeutung für die Weiterentwicklung der MDA. Grundsätzlich wird Koks als Hauptursache der Desaktivierung von molybdänhaltigen Zeolith-Katalysatoren in der MDA behandelt. Kohlenstoffhaltige Ablagerungen lassen sich mithilfe einer thermischen Behandlung mit Luft oder Sauerstoff entfernen. Erste Berichte zu einer solchen oxidativen Regeneration von Mo-Zeolithen wurden von Ismagilov et al.^[144] zusammengefasst. Zusätzlich zur Verbrennung von Koks findet eine Oxidation der carburisierten Mo-Zentren statt. Wachs und Podkolzin et al.^[50] erkannten via Raman-Spektroskopie dabei eine Redispersion von agglomeriertem Mo. Die Auswahl geeigneter Regenerationsparameter ist äußerst wichtig, da MoO₃ unter Einwirkung von Sauerstoff bei hohen Temperaturen sublimieren^[48,145] oder Al₂(MoO₄)₃ mit zeolithischem Aluminium bilden kann.^[146] So beobachteten Kim et al.^[122] bei der Regeneration von 5 wt% Mo/HZSM-5 bei 450 °C keine dauerhafte Desaktivierung, während bei höheren Temperaturen (550 °C, 700 °C und 850 °C) zunehmend irreversibler Aktivitätsverlust auftrat. Ismagilov et al.^[147] konnten mittels XRD eine Beschädigung der ZSM-5-Struktur durch Extraktion von Aluminium nach einer Regeneration von 10 wt% Mo/ZSM-5 bei 520 °C mit Sauerstoff nachweisen. Bei einer Beladung von 2 wt% trat dieser Effekt nicht auf.^[126] Auch in Versuchen von Kosinov und Hensen et al.^[62] erwiesen sich niedrige Mo-Beladungen als weitaus stabiler, selbst nach einer Behandlung mit Sauerstoff bei 700 °C (vgl. Abbildung 6). Eine Reaktionsführung mit kürzeren Reaktionszeiten (von 60 min^[62] bis 90 min^[148]) konnte die Lebenszeit des Katalysators signifikant verbessern. Eine Injektion geringer Mengen Sauerstoffs in regelmäßigen Intervallen steigerte ebenfalls die Produktivität eines Mo/HZSM-5-Katalysators.^[140] Durch die selektive Reaktion des Sauerstoffs mit dem Molybdäncarbid sowie mit „soft coke“ konnte jedoch eine Desaktivierung nicht dauerhaft vermieden werden.

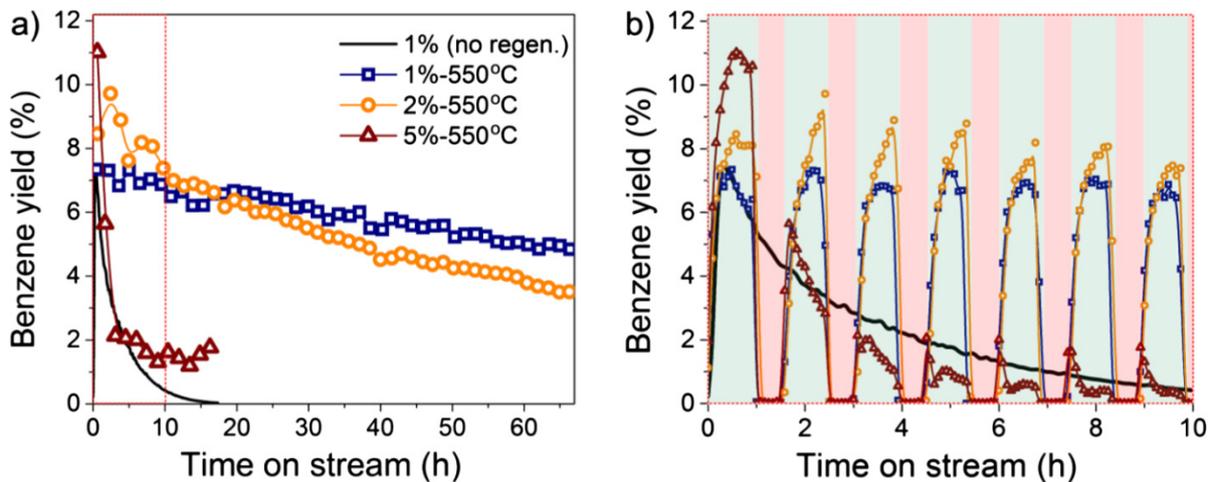


Abbildung 6: Maximale Benzolausbeuten unterschiedlich beladener Mo/HZSM-5-Katalysatoren während isothermer Reaktions-Regenerationszyklen bei 700 °C (a) und Benzolausbeuten in den ersten 10 h (b) bei WHSV 0.8 h⁻¹. Die schwarze Linie symbolisiert zum Vergleich eine kontinuierliche Reaktion mit CH₄. Ohne Änderungen reproduziert mit Erlaubnis aus Kosinov und Hensen et al.^[62] unter den Bestimmungen der Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>). Copyright © 2017 The Authors. Published by Elsevier Inc.

Neben einer Behandlung mit Sauerstoff eignet sich auch eine Hydrierung der Kohlenstoffablagerungen mit Wasserstoff zur Regeneration von MDA-Katalysatoren.^[149,150] Durch die Abwesenheit von Sauerstoff und Wasser werden mögliche Dealuminierung und MoO₃-Sublimationsverluste drastisch reduziert.^[116,139] Zhang et al.^[129,149-155] demonstrierten hierzu mittels periodischem Umschalten von Methan zu Wasserstoff eine Erhöhung der Langzeitstabilität von Mo/HZSM-5 bei einer Reaktionstemperatur von 800 °C. Beim direkten Vergleich zwischen oxidativer und reduktiver Regeneration zeigten Hensen und Kosinov et al.^[58] sowie Kim et al.^[122] die Limitierungen beider Regenerationsmethoden. Selbst bei isothermer reduktiver Behandlung bei 700 °C konnte die Effizienz einer oxidativen Regeneration nicht erreicht werden, da der Koks nicht vollständig entfernt werden konnte. Des Weiteren wurde die Oxidation von Kohlenstoff an MoO₃ bereits bei 450 °C thermodynamisch günstiger eingestuft als dessen Hydrierung bei 850 °C.^[122] Dennoch belässt eine reduktive Regeneration die Zeolithstruktur größtenteils intakt.^[139]

1.2.5 Promotoren und weitere aktive Metalle für die MDA

Zur Verbesserung der Aktivität und / oder Stabilität eines Katalysators können zusätzliche Elemente bei der Synthese eingebaut werden, welche als Promotoren agieren. Solche Promotoren können sowohl physikochemische wie auch elektronische Auswirkungen auf die Hauptkomponente haben. Weiterhin können solche Modifikationen eine Bifunktionalität hervorrufen, sodass Reaktionen oder Ad- und Desorptionsprozesse ermöglicht werden, welche mit dem unpromotierten aktiven Material nicht oder nur vermindert ablaufen können.^[156-158]

Für die MDA wurden bereits eine Vielzahl an Untersuchungen durchgeführt, um mögliche Effekte von Additiven auf das Mo/Zeolith Katalysatorsystem zu erforschen.^[159] Zu den getesteten Elementen gehören Alkali- und Erdalkalimetalle^[51,160-163], Bor^[164], Aluminium^[164], Phosphor^[164,165], Vanadium^[87], Chrom^[152,153,166-168], Mangan^[152,153,169], Eisen^[136,138,152,153,162-164,167,170-175], Cobalt^[136,152,153,164,167,169-171,176], Nickel^[171,176,177], Kupfer^[152,153,178-181], Zink^[152,153,172,180,182], Gallium^[125,164,167,183], Zirconium^[87,160], Niob^[184,185], Ruthenium^[88,152,153,186,187], Rhodium^[163,188], Palladium^[152,153,185,189], Silber^[190], Indium^[191], Zinn^[192,193], Lanthan^[87], Cer^[169,185], Wolfram^[87,194], Rhenium^[195], Iridium^[189] und Platin^[188,192,193,196]. Einige der oben genannten Metalle wurden ebenfalls als eigenständige Katalysatoren für die MDA unter Einsatz von zeolithischen Trägern getestet. Beispiele hierfür sind V^[197], Cr^[197,198], Mn^[199-201], Fe^[197,202,203], Co^[204,205], Ni^[101], Cu^[101], Zn^[37,101,206-209], Ga^[204,207,210-212], W^[197,213,214], Re^[215-217] und Pt^[101,218,219]. Diese sollen allerdings im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht weiter erläutert werden.

Die häufigsten eingesetzten Promotoren für die MDA sind Eisen, Cobalt und Zink. Diese Metalle zeigen bei den hohen Reaktionstemperaturen eine eigenständige Aktivität gegenüber Methan und können so die Umsätze und Produktselektivitäten ändern.^[184] Andererseits können die Promotoren ebenso Partikelgröße^[167] oder Reduzierbarkeit^[173,185] des Molybdäns sowie die Säure-Base-Eigenschaften^[138] des Katalysators beeinflussen. Die Erkennung von klaren Trends gestaltet sich jedoch aufgrund der verschiedenen Synthesemethoden und Reaktionsbedingungen in der Literatur als problematisch.^[220,221] Daher sind systematische Studien sowie tiefgehende analytische Charakterisierungsmethoden notwendig, um die promotierenden Effekte der Begleitelemente auf das Katalysatorsystem Mo/Zeolith aufzuklären.

2. Motivation und Zielsetzung dieser Arbeit

Die stoffliche Nutzung des nachhaltig verfügbaren Methans ist in der heutigen Zeit, besonders in Anbetracht der Wasserstoffwirtschaft und der zukünftigen Verknappung fossiler Ressourcen, von großem Interesse. Insbesondere die Erzeugung von Benzol zur möglichen Schließung der fortschreitenden Aromatenlücke wäre ein signifikanter Schritt zu einer potenziellen Alternative für die derzeitige Petrochemie. Darüber hinaus ist Benzol ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung weiterer Plattform- und Spezialchemikalien (beispielsweise Phenol und Styrol), welche im großen Maßstab benötigt werden. Diese Aspekte, zusammen mit der Abwesenheit eines Oxidationsmittels, machen die Methandehydroaromatisierung zu einem äußerst reizvollen Prozess, der jedoch noch eingehender erforscht werden muss.

Daher war die Hauptaufgabe dieser Arbeit die Untersuchung des Katalysatorsystems Mo/HZSM-5 für die MDA und dessen mögliche Verbesserung durch den Zusatz von Promotoren. Hierzu wurde eine Testanlage mit vollständiger Online-Analytik konzipiert und aufgebaut (siehe Abbildung A3), welche gleichzeitig eine tiefergehende qualitative Erfassung der Produkte erlaubte (vgl. Abbildung A4). Aufgrund der Vielfalt von eingesetzten Materialien und Reaktionsbedingungen in publizierter Literatur war ein systematischer Vergleich unabdingbar. Die physikochemischen Eigenschaften der erfolgsversprechenden Niob-promotierten Probe sollten mittels verschiedener analytischer Methoden *ex situ* und *in situ* charakterisiert werden. Anhand des Vergleichs mit dem unmodifizierten monometallischen Katalysator sollten mögliche Struktur-Wirkungsbeziehungen aufgestellt werden. Aus der Veränderung der Reaktionsparameter sowie Durchführung von oxidativen Regenerationsexperimenten sollten ebenso Rückschlüsse auf Reaktions- und Desaktivierungsmechanismen gezogen werden, welche die Möglichkeiten rationaler Katalysatorentwicklung erweitern könnten.

3. Zusammenfassung der publizierten wissenschaftlichen Ergebnisse

3.1 MDA über monometallischen Mo/HZSM-5-Katalysatoren

Die Verwendung des günstigen und nachhaltig verfügbaren Methans als C₁-Baustein für die Herstellung höherer Kohlenwasserstoffe ist in Anbetracht schwindender fossiler Ressourcen äußerst reizvoll, allerdings aufgrund der hohen Stabilität des Methans stark eingeschränkt. Die Methandehydroaromatisierung (MDA)^[37] bietet eine Alternative zu oxidativen Prozessen, da hierbei ausschließlich Methan thermokatalytisch umgesetzt wird. Durch die ablaufenden Aufbaureaktionen entstehen Wasserstoff, Olefine sowie begehrte aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol. Jedoch werden gleichzeitig auch Kohlenstoffablagerungen (Koks) erzeugt, welche den Katalysator zunehmend desaktivieren.^[85] Für die vorliegende Arbeit wurde das Katalysatorsystem Mo/HZSM-5 als Basis ausgewählt, da es das am besten erforschte und am meisten getestete Katalysatorsystem in der Literatur darstellt und somit eine breite Grundlage für den Vergleich und die Interpretation von Beobachtungen liefert.^[42] Im Folgenden werden die Ergebnisse der Publikationen, die dieser kumulativen Arbeit zugrunde liegen, im Kontext zusammengefasst.

3.1.1 Optimierung der Mo-Beladung für die Raumzeitausbeute von Benzol (Publikation 2)

Zunächst wurde ein Katalysator-Screening mit verschiedenen Mo-Gehalten durchgeführt. Die optimale Mo-Beladung ist nicht universell festlegbar, da sie stets von den physikochemischen Eigenschaften des Trägermaterials sowie den gewählten Synthese- und Reaktionsbedingungen abhängig ist.^[62,221-223] Die Beladung des Katalysators mit Molybdän kann unter zwei Gesichtspunkten optimiert werden. Einerseits wäre eine Maximierung der intrinsischen Aktivität des Mo möglich, welche bei geringen Beladungen erreicht werden kann. Andererseits ist die Raumzeitausbeute für das Hauptprodukt Benzol ein wichtiger Parameter für die Bewertung der Katalysatoren, besonders in Anbetracht einer möglichen Aufskalierung.

Zur Herstellung der Katalysatoren wurde kommerziell erhältlicher NH₄-ZSM-5 mittels Nassimprägnierung mit unterschiedlichen Mengen (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O beladen und anschließend bei 550 °C in Luft calciniert. Anhand von ICP-OES-Analysen wurden Beladungen von 3.6 wt% bis 15.1 wt% Mo erreicht (siehe Tabelle A2). Eine Vortrocknung des Zeolithen wurde bewusst unterlassen, um Abweichungen aufgrund der Readsorption von Wasser während der Einwaagen zu vermeiden und so eine erhöhte Reproduzierbarkeit der Synthesen zu gewährleisten. Hierdurch lagen die tatsächlichen Metallgehalte über den Erwartungswerten.

Zusätzlich wurde Analytik in Form von XRD und Stickstoffphysisorption für diese Proben durchgeführt. Die Röntgendiffraktogramme der Proben (siehe Abbildung A5) demonstrierten die hohe Dispersion von Mo bei Beladungen unterhalb von 5 wt%, da hier keinerlei charakteristische Reflexe von α -MoO₃ beobachtbar waren. Bei den Proben 5Mo und 6Mo konnten erste Anzeichen einer Fernordnung von Molybdän(VI)-oxid ($27.3^\circ 2\theta$) vermutet werden, allerdings fehlten auch hier andere charakteristische Reflexe. Schließlich wurde bei Beladungen über 8 wt% α -MoO₃ klar sichtbar.^[145,179] Weiterhin konnte eine Abnahme der Gesamtintensität der Diffraktogramme bei höheren Molybdänbeladungen festgestellt werden, was auf eine Verringerung der Kristallinität hindeutet.^[101,135,224]

Stickstoffphysisorptionsexperimente ergaben Adsorptionsisothermen des Typs I (nach IUPAC^[225] charakteristisch für mikroporöse Zeolithe), während bei hohen Relativdrücken und der Desorption das Verhalten mesoporöser Materialien erkannt werden konnte (siehe Abbildung A6 und Tabelle A3). Dies wurde von Kostyniuk et al.^[226] für den verwendeten HZSM-5 (CBV3024E) ebenfalls beobachtet und durch interkristalline Mesoporosität erklärt. Grundsätzlich verringerte sich die nach der BET-Methode berechnete spezifische Oberfläche sowie das Mikroporenvolumen der Katalysatoren bei Erhöhung der Molybdänbeladung.

Die hergestellten Katalysatoren wurden mit einem Reaktionsgas aus 90 % Methan und 10 % Stickstoff bei atmosphärischem Druck auf ihre Produktivität für Benzol untersucht. Sowohl das Gasgemisch als auch der Reaktionsdruck gelten für alle in dieser Arbeit präsentierten MDA-Experimente, sofern nicht anders angegeben. Die nach 360 min in einer Kühlfalle aufgefangenen Massen an Benzol (siehe Abbildung 7 a) zeigten einen Anstieg der Ausbeute bis zu einem Maximum bei nomineller Beladung von 6 wt%. Eine höhere Beladung mit Mo hatte eine Stagnation (8 wt%) oder eine Verringerung (10-15 wt%) der Ausbeute zur Folge.^[227] Grundsätzlich wird durch Steigerung der Beladung die theoretische Anzahl der möglichen Mo-Aktivzentren erhöht, jedoch auch deren Koordination an den Brønsted-Säurezentren potenziell beeinflusst (siehe Abbildung 1).^[42] Mittels Normierung der Benzolausbeuten auf die Beladungen des Molybdäns konnte die höchste intrinsische Aktivität bei den geringsten untersuchten Beladungen (3.5Mo und 4Mo) festgestellt werden. In Anbetracht des Aluminiumgehalts des Trägermaterials ($\text{Si} / \text{Al}_{\text{theor}} = 15$; $\text{Si} / \text{Al}_{\text{exp}} = 13.6$ bestimmt via ICP) und der tatsächlichen Molybdängehalte der Katalysatoren (siehe Tabelle A2) haben diese beiden Proben Al / Mo-Verhältnisse, welche über dem theoretischen Optimum für die Dispersion von Molybdän liegen.^[50,112,228] Eine Erhöhung der Beladung resultierte in geringerer Mo-normalisierter Produktivität. Der Katalysator 6Mo mit einem Al / Mo-Verhältnis von ~ 1.3 zeigte die höchste Raumzeitausbeute. Stabilisierte monodentate Spezies (analog zu Strukturen M2 und M3 in Abbildung 1) und multinukleare Carbid-Cluster können ebenso als Aktivzentren fungieren.^[96,98] Die geringere Mo-normalisierte Aktivität weist auf die Ausbildung dieser mehrkernigen Zentren in Abhängigkeit von der Beladung hin. Bei 8Mo wird das kritische Al / Mo-Verhältnis von 1 erreicht; höhere Beladungen wiesen demnach selbst bei optimaler Dispersion unstabilisierte oder agglomerierte Mo-Spezies auf. Der geringe Produktivitätsunterschied zwischen den Proben 6Mo und 8Mo lässt die Vermutung zu, dass

schon bei höheren Al/Mo-Verhältnissen keine homogene Dispersion des Mo an den Säurezentren vorliegt. Die signifikante Verringerung der Benzolbildung ab 10 wt% im Vergleich zu 8 wt% war reproduzierbar und ist auf die Anwesenheit von kristallinem MoO_3 ^[51,52] zurückzuführen (siehe Abbildung A5), welches bei Kontakt mit Methan nicht ausreichend dispergiert werden kann.^[61]

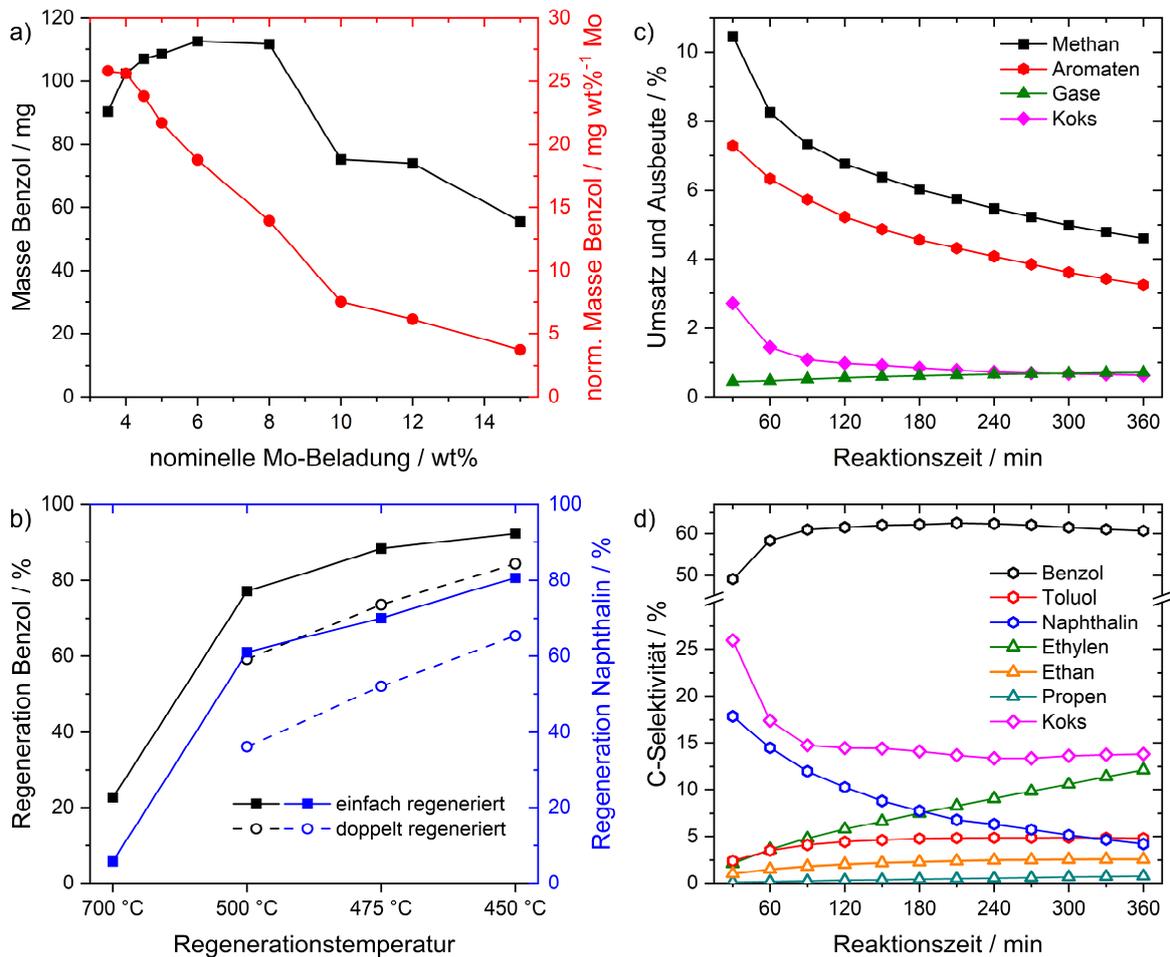


Abbildung 7: MDA über Mo/HZSM-5-Katalysatoren: a) aufgefangene absolute und Mo-massennormierte Mengen an Benzol nach 360 min MDA-Reaktion abhängig von der nominellen Mo-Beladung; b) Regeneration der Benzol- und Naphthalinausbeuten des 6Mo/HZSM-5 nach 120 min Reaktion und 45 min Regeneration in Luft ($1100 \text{ mL}_s \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) bei unterschiedlichen Temperaturen; c) zeitaufgelöste Methanumsätze sowie Ausbeuten zu Aromaten (C_{6+}), Gasen (CO , C_{2-3}) und Koks für 6Mo/HZSM-5; d) Selektivitäten auf Kohlenstoffbasis zu einzelnen Produkten. Reaktionsbedingungen: $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $3200 \text{ mL}_s \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 90 % CH_4 / 10 % N_2 . Adaptiert, erweitert und übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

Anhand der maximierten Raumzeitausbeute wurden weitere Versuche mit der Probe 6Mo/HZSM-5 durchgeführt. Bei der thermogravimetrischen Analyse des verbrauchten Katalysators (siehe Abbildung A7) wurde ein starker Massenverlust bei $\sim 450 \text{ }^\circ\text{C}$ sowie ein geringerer Massenverlust bei $\sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ festgestellt, welche zur literaturbekannten Einteilung von „soft coke“ und „hard coke“ passen (vgl. Abbildung 5).^[97] Zur Untersuchung der Auswirkung einer oxidativen Regeneration wurden 6Mo/HZSM-5-Katalysatoren nach 2 h Reaktion ($700 \text{ }^\circ\text{C}$, $3200 \text{ mL}_s \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) in Stickstoff auf verschiedene Temperaturen abgekühlt

und für 45 min im Luftstrom ($1100 \text{ mL}_s \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$) behandelt. Die Dauer der Regeneration wurde anhand der Katalysatorbetttemperatur gewählt, die nach 45 min in allen Experimenten ihren jeweiligen Ausgangswert erreicht hatte. Dabei konnte beobachtet werden, dass abhängig von der Temperatur eine Wiederherstellung von bis zu 92 % der Benzolproduktivität des frischen Katalysators möglich war (siehe Abbildung 7 b).^[227] Vollständige Regeneration (vgl. Abbildung 6) konnte nicht erreicht werden, sodass an diesem Katalysatorsystem mindestens ein weiterer, irreversibler Desaktivierungsprozess stattfand. Höhere Temperaturen führten zu stärkerer Verringerung der Ausbeute in nachfolgenden Reaktionen, wobei ein zunehmender Austrag des Mo durch Sublimation von MoO_3 erkannt werden konnte (siehe Abbildung A8).^[62,122,229] Bei isothermer Regeneration ($700 \text{ }^\circ\text{C}$) brach, vermutlich aufgrund der Reaktion von MoO_3 mit Gitteraluminium zu $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, die Struktur des Zeolithen zusammen.^[146] Eine Beschädigung des HZSM-5 nach oxidativer Behandlung bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ konnte mittels Röntgendiffraktometrie und Stickstoffphysisorption bestätigt werden (siehe Abbildungen A9 und A10).^[227]

An einer neu konzipierten Versuchsanlage (siehe Abbildung A3) wurde das kinetische Experiment mit vollständiger Produktanalytik wiederholt (siehe Abbildung 7 c und d sowie Tabelle A4). Der zeitliche Verlauf des Methanumsatzes zeigte einen exponentiellen Aktivitätsverlust. Nach 360 min wurden noch 44 % des ursprünglichen Umsatzes detektiert. Produktausbeuten waren ebenfalls dynamisch. Während die Bildung von Aromaten und Koks analog zum Umsatz über die Zeit abnahm, erhöhte sich die Ausbeute an gasförmigen Produkten. Die bestimmten Selektivitäten für die jeweiligen Produkte spiegelten dies ebenfalls wider (siehe Abbildung 7 d). Zu Beginn der Reaktion ist die bekannte Induktionsperiode sichtbar, während der die Selektivitäten zu Benzol, Toluol, Ethan und Propen innerhalb von 90 min auf ihre relativ stabilen Werte anstiegen. Die Koksselektivität verfolgte den gleichen Trend, wohingegen sie sich jedoch zu Beginn verringerte. Ab 120 min blieben diese Selektivitäten annähernd konstant. Hierbei wurde eine Benzolselektivität von über 60 % erreicht. Im Gegensatz hierzu standen die Produkte Naphthalin und Ethylen, deren Selektivitäten sich im Verlauf der Reaktion kontinuierlich veränderten. Dies kann mit einer zunehmenden Füllung der zeolithischen Poren mit Koks erklärt werden, durch welche ihre formselektiven Eigenschaften mit der Zeit beeinflusst werden und höherkondensierte Produkte nicht mehr vom Katalysator desorbieren können.^[72] Die stabilen Selektivitäten der anderen Produkte weisen darauf hin, dass Ethylen und Naphthalin eine enge Verknüpfung im Reaktionsnetzwerk der MDA aufweisen. Daher könnte das Ethylen ein wichtiges Intermediat zur Bildung von Naphthalin darstellen (vgl. Abbildung 4).^[51,101,230] Insgesamt stimmten absolute Werte und zeitliche Änderungen von Umsatz, Ausbeuten und Selektivitäten in Anbetracht der Reaktionsbedingungen mit Literaturberichten gut überein.^[72,83,161] Wiederholungsversuche bestätigten die Reproduzierbarkeit der Messungen, wobei Abweichungen von $\pm 1 \%$ für Methanumsatz und Benzolausbeute bestimmt wurden (siehe Abbildung A11).^[231] Weitere experimentelle Untersuchungen des Katalysators 6Mo folgen in Kapitel 3.2.2.

3.1.2 Charakterisierung des Katalysators zur Aufklärung möglicher Desaktivierungsmechanismen (Publikationen 1 und 2)

Die irreversible Desaktivierung von Mo/HZSM-5-Katalysatoren während der Reaktions-Regenerationszyklen (siehe Abbildung 7 b) kann anhand der vorgestellten Ergebnisse nicht allein auf die Verkokung der Aktivzentren und des Porensystems des Zeolithen zurückgeführt werden. Die hohen Reaktionstemperaturen sowie die chemische Umwandlung der Mo-Spezies mit Methan oder Sauerstoff können strukturelle Veränderungen des Katalysators bewirken. Die Partikelmorphologie von 6Mo/HZSM-5 wurde mithilfe von Rastertransmissionselektronenmikroskopie (STEM) in verschiedenen Reaktionsstadien untersucht (siehe Abbildung 8). Im frischen Zustand (im Folgenden auch als *fresh* bezeichnet) konnten fein verteilte Molybdänpartikel mit einem mittleren Durchmesser von 1.6 ± 0.8 nm gefunden werden (vgl. Abbildung A12). Größere Partikel befanden sich außerhalb der zeolithischen Mikroporen. Hochauflösende Aufnahmen zeigten ebenfalls eine Vielzahl subnanometergroßer Cluster sowie mono- und dimerer Spezies, welche sich innerhalb der Poren befinden sollten (siehe Abbildung 8).^[227] Energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDS) machte eine Verteilung des Mo über die gesamten Katalysatorpartikel deutlich, sodass eine hohe Dispersion innerhalb der Poren zu erwarten ist. Diesbezüglich konnte mittels NH₃-TPD eine selektive Absättigung stark saurer Brønsted-Zentren durch die Beladung mit Molybdän nachgewiesen werden (siehe Abbildung A13). Nach 15 min Reaktion bei 700 °C ($3200 \text{ mL}_s \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ 90 % CH₄ + 10 % N₂), während der Aktivierungs- und Induktionsperiode, konnte bereits ein signifikantes Partikelwachstum beobachtet werden (siehe Abbildung A14). Dieses setzte sich in geringerem Maße fort, sodass nach 360 min Reaktionszeit (im Folgenden auch als verbraucht oder *spent* bezeichnet) Oberflächenpartikel mit durchschnittlich 5.8 ± 2.7 nm erkennbar waren (siehe Abbildung A12). Die Partikel waren teilweise von einer etwa 1 nm dicken Koksschicht umgeben und besaßen unregelmäßige Gitterabstände, sodass von einem Oxycarbid ohne feste Struktur ausgegangen werden kann.^[227] Trotz merklicher Agglomeration wurden noch immer subnanometergroße Mo-Zentren gefunden, welche vermutlich an den Säurezentren des Zeolithen stabilisiert waren. Nach vier Zyklen bestehend aus Reaktion für 2 h und anschließender Regeneration in Luft bei 450 °C für 45 min (*regenerated*) konnte ein vermindertes Partikelwachstum bzw. eine leichte Redispersion des Molybdäns festgestellt werden (4.8 ± 2.6 nm). Kohlenstoffablagerungen auf den Partikeln waren nicht mehr sichtbar.

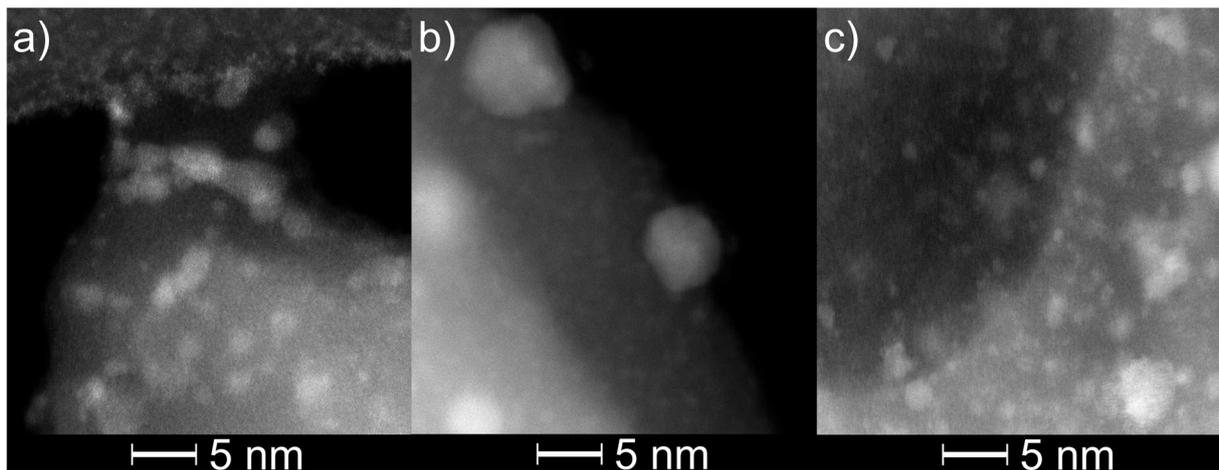


Abbildung 8: High-angle annular dark field (HAADF) STEM-Aufnahmen des Katalysators 6Mo: a) vor der Reaktion; b) nach 360 min Reaktion (700 °C und 3200 mL_s g_{katal}⁻¹ h⁻¹); c) nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (Gesamtreaktionszeit 480 min, Regeneration bei 450 °C). Teilabbildungen a und c adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz [227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

Sowohl Verkokung als auch Agglomeration / Sintern von Molybdänzentren wurden als Desaktivierungsmechanismen identifiziert. Um die Relevanz der beiden Prozesse für die beobachteten Aktivitätsänderungen des 6Mo/HZSM-5 im Zuge von Reaktion und Regeneration zu untersuchen, wurden in Kooperation mit der Universität Stuttgart verschiedene Experimente zur Festkörperkernresonanzspektroskopie (MAS NMR) durchgeführt. Bei dieser Methode wird die Probe in einem Winkel von 54°44'8'' (dem sogenannten *magic angle*) zum angelegten Magnetfeld rotiert, was in einer Aufhebung der anisotropen Signalverbreiterung resultiert.^[232] ²⁷Al MAS NMR erlaubte die qualitative Analyse der Aluminiumzentren des Zeolithen, jedoch ist eine Quantifizierung aufgrund der Modifikation mit Molybdän oder der Ablagerung von Koks grundsätzlich problematisch.^[130,233,234] Im frischen und regenerierten Zustand konnten Peaks von tetraedrisch koordiniertem Gitteraluminium ($\delta_{27\text{Al}} = 52$ ppm), oktaedrisch koordiniertem Aluminium außerhalb des Gitters (*extra-framework aluminium*, EFAI, $\delta_{27\text{Al}} = -2$ ppm) und Mo-modifiziertem Aluminium ($\delta_{27\text{Al}} = 13$ und -14 ppm) gefunden werden, wobei letztere durch Reaktion mit Methan verschwanden (siehe Abbildung 9). Dies kann mit der Reduktion des MoO₃ zu aktivem MoC_xO_y erklärt werden. Trotz der signifikanten Unterschiede in den Peakintensitäten des Gitteraluminiums war der Katalysator nach mehrmaliger Regeneration noch ausreichend aktiv. Somit ist keine direkte Korrelation der ²⁷Al Spektren zur Desaktivierung des 6Mo/HZSM-5 möglich, da die Katalysatoreigenschaften nach der Regeneration *in situ* vermutlich dem unbehandelten Katalysator ähneln.^[227] Kosinov und Hensen et al.^[62] berichteten ähnliche Ergebnisse zur Regeneration eines 1 wt% Mo/HZSM-5-Katalysators.

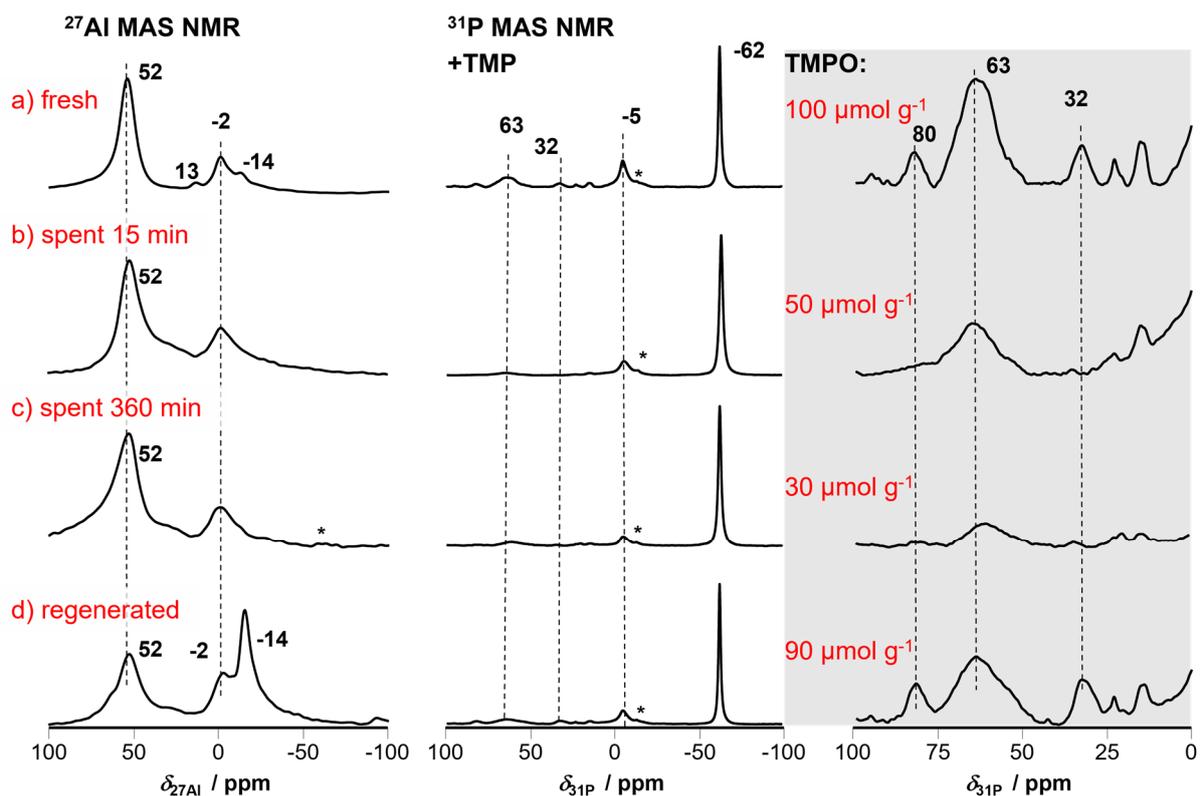


Abbildung 9: ^{27}Al MAS NMR Spektren von hydratisierten Proben (links) sowie ^{31}P MAS NMR Spektren nach Beladung mit Trimethylphosphin (mittig, Vergrößerung rechts): a) frischer 6Mo/HZSM-5; b) 6Mo/HZSM-5 nach 15 min Reaktion; c) 6Mo/HZSM-5 nach 360 min Reaktion; d) 6Mo/HZSM-5 nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (Gesamtreaktionszeit 480 min, Regeneration bei 450 °C in Luft, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹). Intensitäten wurden zur besseren Sichtbarkeit auf ähnliche Maxima normalisiert. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz [227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

Anhand von ^1H MAS NMR konnte weiterhin eine irreversible Blockierung freier Säurezentren des 6Mo/HZSM-5 schon nach kurzer Reaktionszeit nachgewiesen werden (siehe Abbildung A15). Zur Aufklärung dieses Effekts wurden Experimente durchgeführt, bei denen Spin-Echos unter gleichzeitiger ^{27}Al -Anregung aufgenommen wurden und so ^1H -Resonanzen in direkter Nähe zum Aluminium unterdrückt wurden ($^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR).^[235] Hiermit konnte auf eine Dispersion von Molybdän durch Reaktion mit Methan geschlossen werden, da keinerlei C-H-Spezies (beispielsweise Koks) nahe der Säurezentren detektiert werden konnten (siehe Abbildung A16).^[227] Eine solche reduktive Verteilung von Mo wurde auch von Xu et al.^[61] mittels EPR beobachtet. Vergleicht man dies mit den elektronenmikroskopischen Aufnahmen, laufen Agglomeration und Dispersion der Molybdänzentren parallel ab (siehe Abbildung A14). Eine Blockierung von Säurezentren mit Koks wurde erst bei längeren Reaktionszeiten über die Wechselwirkung zwischen aliphatischen Protonen und den Aluminiumzentren festgestellt, sodass die Hochtemperaturschulter in der TG/DSC (siehe Abbildung A7) dieser Art von Koks zugeordnet werden kann. Die gewonnenen Erkenntnisse unterstreichen erneut die drastischen physikochemische Veränderungen des Katalysators unter Reaktionsbedingungen, welche die Aufstellung von Struktur-Wirkungsbeziehungen anhand von *ex situ* Untersuchungen erschwert. Allerdings kann hieraus dennoch geschlossen werden, dass ein Teil des Molybdäns während der Aktivierungsperiode der MDA an den noch verfügbaren Säurezentren stabilisiert

wird und dort auch nach der Regeneration unter geeigneten Bedingungen verbleibt. Ebenso ist eine signifikante Beteiligung von freien Brønsted-Zentren am Reaktionsnetzwerk der MDA unter den getesteten Reaktionsbedingungen entweder nicht gegeben oder selbst bei geringer Konzentration nicht limitierend. Daher kann die unmittelbare Nähe von Mo-Spezies zu Brønsted-Zentren in der MDA als äußerst wichtig bewertet werden. Diese Ergebnisse decken sich mit Berichten von Kosinov und Hensen et al. über die Rolle von Säurezentren im Katalysatorsystem Mo/HZSM-5.^[72] Da sich die meisten exponierten Al-Zentren innerhalb des Porennetzwerks des Zeolithen befinden, sollten die stabilsten Aktivzentren die im STEM sichtbaren Mo-Subnanometerspezies sein, während die unstabilisierten Zentren schnell carburisieren und auf der äußeren Oberfläche agglomerieren.

Neben ²⁷Al MAS NMR wurde zusätzlich ³¹P MAS NMR mit Trimethylphosphin (TMP) als Sondenmolekül durchgeführt. Das TMP reagiert mit oxidischen Metallzentren zu Trimethylphosphinoxid (TMPO), welches sich als Feststoff abscheidet. Hiermit konnte selektiv die Zugänglichkeit und Quantität oxidischer Molybdänzentren in verschiedenen Reaktionsstadien untersucht werden. Die gefundenen Peaks entsprechen physisorbiertem TMP ($\delta_{31P} = -62$ ppm), protoniertem TMPH^+ ($\delta_{31P} = -5$ ppm), physisorbiertem TMPO ($\delta_{31P} = 32$ ppm) und TMPO auf Lewis- und Brønsted-Zentren ($\delta_{31P} = 63$ und 80 ppm).^[236] Aufgrund der Reduktions- und Carburisierungsprozesse des Molybdäns nahm die Menge an gebildetem TMPO nach 15 min Reaktionszeit drastisch ab (siehe Abbildung 9, mittlere und rechte Spalte), wobei nur das Signal für Lewis-assoziiertes TMPO verblieb. Dieses wird im Allgemeinen EFAl zugeordnet, könnte jedoch auch durch die Stabilisierung von Mo an Aluminiumzentren oder die intrinsische Lewis-Acidität von MoO_x hervorgerufen werden.^[47,152,237] Die weitere Verringerung der TMPO-Konzentration nach 360 min Reaktionszeit war nicht mit dem Oxidationszustand des Molybdäns korrelierbar, da nach 15 min bereits ähnliche Mo-Spezies wie nach 360 min vorlagen (siehe Abbildung A17). Hieraus kann geschlossen werden, dass die Zugänglichkeit der Molybdänzentren zunehmend durch Koksablagerungen verringert wurde.^[227] Sowohl die Ergebnisse der XPS-Experimente als auch die Bildung von TMPO selbst nach 360 min Reaktionszeit lassen den Schluss zu, dass noch immer molybdängebundener Sauerstoff vorhanden war; demnach sollten in der Probe teilreduzierte Oxycarbide in der Form MoC_xO_y als stabile Aktivzentren fungieren.^[58,92,93] Molybdän-carbide wurden ebenfalls als aktive Spezies berichtet, verlieren allerdings bei zunehmender Carburisierung ihre Bindung zu den Säurezentren (vgl. Abbildung 2).^[93] Anhand der nahezu konstanten Benzolselektivität, der vergleichbar hohen spezifischen Oberfläche des verbrauchten Katalysators und der ähnlichen kinetischen Durchmesser von Benzol (0.585 nm^[64]) und TMP (0.55 nm^[238]) ist davon auszugehen, dass eine Blockierung der Poren durch Koks unter den gewählten Reaktionsbedingungen (700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min) nur eine untergeordnete Rolle in der Desaktivierung von 6Mo/HZSM-5 spielte. Nach der Regeneration des Katalysators wurde 10 % weniger TMPO detektiert, was mit dem beobachteten Partikelwachstum und der daraus resultierenden verringerten verfügbaren Mo-Oberfläche erklärt werden kann. Dies ist vermutlich ein Grund für die irreversible Desaktivierung des Katalysators nach der Regeneration in Luft (siehe Abbildung 7 b).

3.2 MDA über bimetallischen 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren

Zur Verbesserung des Mo/HZSM-5-Katalysatorsystems gilt es anhand der beschriebenen Erkenntnisse, die Koksablagerung an aktiven Zentren zu verringern und / oder die Konzentration stabilisierter Mo-Spezies, welche sich möglichst in intermediären Oxidationszuständen ($+2 < x < +6$) befinden sollten (vgl. Abbildung 2), zu erhöhen. Die Modifikation der katalytischen Eigenschaften des Mo/HZSM-5 Systems mit Promotoren wurden in der Literatur bereits für einige Übergangsmetalle untersucht (vgl. Kapitel 1.2.5). Die Ergebnisse dieser Studien sind jedoch aufgrund verschiedener Synthese- und Reaktionsparametern nur bedingt vergleichbar. Aufgrund dessen sollte als nächstes der Einfluss verschiedener Übergangsmetalle der vierten und fünften Periode systematisch getestet werden. Hierzu wurden einige literaturbekannte Elemente wie Eisen, Cobalt und Zink sowie bisher weitgehend unbekannte Metalle wie Scandium, Titan und Niob eingesetzt (siehe Tabelle A5). Die bimetallischen Katalysatoren wurden analog zum monometallischen 6Mo/HZSM-5 hergestellt, wobei eine Promotorbeladung von 1 wt% angestrebt wurde. Die Synthesen dieser Proben, welche im Folgenden auch als 6Mo1M (mit M = Promotorelement) bezeichnet werden, waren erfolgreich (siehe Tabelle A5).

Zur Analyse der physikochemischen Veränderungen bei Beladung mit Promotoren wurden NH₃-TPD, Stickstoffphysisorption sowie XRD durchgeführt. Ammoniakdesorptionsexperimente zeigten auch in Anwesenheit von Promotoren eine deutliche Verringerung der Konzentration stark saurer Brønsted-Zentren (siehe Abbildung A13) sowie erhöhte Desorption unterhalb von 300 °C, was allgemein der Ausbildung von zusätzlichen Lewis-Säurezentren durch disperses MoO₃^[47,152] oder die zugesetzten Metalle zugeordnet werden kann. Bis auf 6Mo1Nb verfügten alle bimetallischen Katalysatoren über ähnliche oder höhere Adsorptionskapazitäten für Ammoniak (siehe Tabelle A6). Die Anwesenheit von Cobalt, Nickel und Zink steigerte die Konzentration schwacher Säurezentren der Proben signifikant (um bis zu 20 % bei 6Mo1Co). Fan und Chen et al.^[173] berichteten ähnliche desorbierte Mengen an Ammoniak für ihre Katalysatoren basierend auf dem gleichen Zeolithen. Bei der Stickstoffphysisorption wiesen alle untersuchten bimetallischen Katalysatoren grundsätzlich ähnliche Isothermen wie die monometallische Probe 6Mo auf, zeigten aber vergleichsweise leicht verringerte spezifische Oberflächen sowie Mikroporenoberflächen (siehe Tabelle A3). Weiterhin wurden reduzierte Mikroporenvolumina beobachtet. Die Röntgenbeugungsmuster aller promotierten Proben waren sehr ähnlich zum monometallischen 6Mo (siehe Abbildung A18). Der schwach ausgeprägte Reflex bei 27.3 ° 2θ lag auch bei den promotierten Proben vor und kann erneut mit α-MoO₃ assoziiert werden. Charakteristische Reflexe der zugesetzten Übergangsmetalle waren nicht sichtbar.

3.2.1 Einfluss von Übergangsmetallpromotoren auf die MDA über 6Mo1M/HZSM-5 (Publikation 4)

Als nächstes wurden die promotierten Katalysatoren analog zum unmodifizierten 6Mo in der MDA getestet. Dabei zeigten alle untersuchten Übergangsmetalle höchstens einen moderaten Effekt auf die Reaktion (siehe Abbildung 10 und Tabelle A7).^[231] Die allgemein berichteten, positiven Auswirkungen von Fe auf Methanumsatz und Benzolausbeute^[170] konnten in den durchgeführten Experimenten nicht beobachtet werden. Besonders auffällig war die niedrige Selektivität zu Benzol bei Beginn der Reaktion, welche auf eine verlängerte Induktionsperiode hinweist.^[138] Die Selektivitäten zum Benzol und Naphthalin wurden insgesamt verringert, während die Selektivität zu Koks zunahm. Ähnliches wurde für das Nickel erkannt, wobei allerdings der Methanumsatz signifikant niedriger lag und zusätzlich vermehrt Ethylen gebildet wurde, vergleichbar mit Ergebnissen von Vosmerikov et al.^[177]. Die cobalt- und zinkhaltigen Katalysatoren wiesen leicht verringerte Methanumsätze und höhere Benzolselektivitäten gegenüber 6Mo auf, was im Falle des 6Mo1Zn in einer insgesamt verbesserten Raumzeitausbeute resultierte. Durch die harschen Reaktionsbedingungen fand eine Sublimation des Zinks statt.^[172] Eine ICP-Analyse des 6Mo1Zn nach der Reaktion ergab einen Zinkverlust von ~ 80 %, welcher für den größeren Ausbeuteverlust zu Beginn der Reaktion im Vergleich zu 6Mo verantwortlich sein könnte. Die Modifikation mit Niob hatte als einziger Promotor eine Erhöhung des Methanumsatzes bei annähernd gleichen Produktselektivitäten zur Folge, während Zirconium einen leicht negativen Effekt auf den Methanumsatz zeigte. Ebenso konnte in Anwesenheit von Niob eine verringerte relative Desaktivierungsrate auf Basis der Benzolausbeute bestimmt werden (siehe Abbildung A19). Bisher wurden für Niob-Dotierungen hauptsächlich negative Auswirkungen auf die molybdänkatalysierte MDA publiziert. Rodrigues et al.^[184] stellten eine starke Verringerung von Methanumsatz und Benzolselektivität mit einem Mo/NbC/HMCM-22 fest, während die Naphthalinselektivität drastisch anstieg. Pasupulety et al.^[185] konnten mit Nb-Mo₂C/HZSM-5 höhere Methanumsätze als mit dem monometallischen Katalysator erreichen, beschrieben jedoch ähnliche Selektivitätsänderungen und eine niedrigere Benzolausbeute. Dieses unterschiedliche Reaktionsverhalten im Vergleich zum hier untersuchten 6Mo1Nb lässt sich womöglich auf die abweichenden Syntheseabläufe und die Vorbehandlung der Katalysatoren mittels Carburisierung in H₂ / CH₄ zurückführen. Die restlichen getesteten Übergangsmetalle wiesen keine allgemein vorteilhaften Einflüsse auf die MDA auf. Katalysatoren mit Kupfer, Vanadium, Scandium und Titan setzten weniger Methan um und bildeten vergleichsweise mehr Ethylen. Dies war bei 6Mo1Cu und 6Mo1V besonders ausgeprägt, wobei auch eine geringe Koksselektivität beobachtet wurde (siehe Tabelle A7). Der Zusatz von Kupfer bewirkte hingegen eine vergleichbar hohe Benzolselektivität wie Cobalt und Zink. Die erhaltenen Ergebnisse unterschieden sich teils signifikant von den Berichten aus der Literatur (vgl. Kapitel 1.2.5) und verdeutlichen erneut die Tragweite von Synthese- und Reaktionsbedingungen für die MDA.

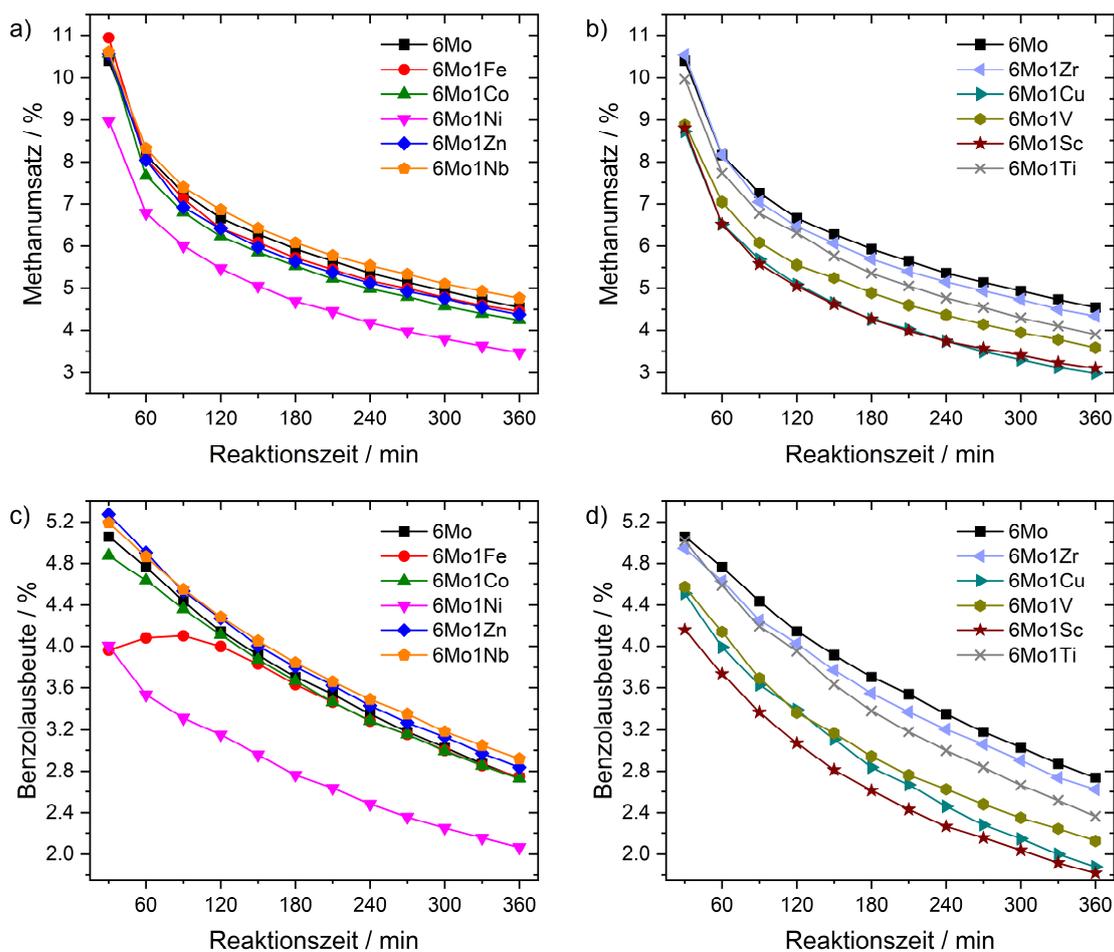


Abbildung 10: MDA über 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren: a, b) zeitaufgelöste Veränderung der Methanumsätze; c, d) zeitaufgelöste Veränderung der Benzolausbeuten. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Teilabbildung c übersetzt und erweitert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Zur Bewertung des Einflusses der Promotoren sollte deren intrinsische Aktivität für die MDA untersucht werden. Hierdurch kann zwischen synergistischen und additiven Effekten unterschieden werden. Monometallische Katalysatoren mit jeweils 1 wt% Beladung Fe, Co, Zn und Nb sowie das Trägermaterial HZSM-5 wurden analog zu den Mo-haltigen Proben in der Methandehydroaromatisierung getestet. Mit HZSM-5 konnten weder Methanumsatz noch Kupplungsprodukte nachgewiesen werden. Für die Übergangsmetalle der vierten Periode konnten geringe Umsätze und die Bildung kleiner Mengen Benzols festgestellt werden (siehe Abbildung A20). Die Aktivität von Fe^[202], Co^[205] und Zn^[208] für die MDA wurde bereits in der Literatur beschrieben. Der Nb-Katalysator hingegen zeigte sich inaktiv, es konnten hierbei keine Produkte gefunden werden. Das Niob(V)-oxid Nb₂O₅ besitzt gegenüber Wasserstoff und Methan eine hohe Reduktionsstabilität und konnte unter den gewählten Bedingungen nicht zur Reaktion gebracht werden.^[239-241] Somit kann geschlossen werden, dass Eisen, Cobalt und Zink neben einer möglichen physikochemischen Einflussnahme ebenso direkt mit dem Reaktionsnetzwerk der MDA interagieren können. Andererseits kann von einer synergistischen Wechselwirkung zwischen dem Nb₂O₅ und Mo-Spezies ausgegangen werden.

3.2.2 Variation von Reaktionsparametern in der MDA und Regenerationsexperimente über 6Mo1Nb/HZSM-5 (Publikation 4)

Zum besseren Verständnis der Einflüsse des ausgewählten Promotors Nb auf das Katalysatorsystem Mo/HZSM-5 ist eine Reaktionsführung bei festen Parametern nicht ausreichend. Aus diesem Grund wurden im Folgenden gezielt einzelne Reaktionsbedingungen verändert, um einen tieferen Einblick in das MDA-Reaktionsnetzwerk zu erhalten und die Effekte des Niobs auf das katalytische Verhalten näher zu beleuchten.

Die Raumgeschwindigkeit beeinflusst die Verweilzeit τ von Reaktanten und Produkten im Katalysatorbett. Demnach wird grundsätzlich bei höheren Verweilzeiten ein Umsatz näher am thermodynamischen Gleichgewicht erwartet, während dieser bei niedriger Verweilzeit in Relation zur dosierten Eduktmenge verringert wird. Um den Einfluss von Nb hierauf zu untersuchen, wurden zwei zusätzlichen Flussgeschwindigkeiten (1600 und 4800 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹) für die MDA getestet. Wie erwartet stiegen und sanken die Methanumsätze in Abhängigkeit von τ (siehe Abbildung 11). Eine Verdopplung der Verweilzeit hatte eine Umsatzsteigerung von durchschnittlich 30 % zur Folge, während eine Verringerung der Verweilzeit auf zwei Drittel den Umsatz um 20 % reduzierte (siehe Abbildung 11 a).^[231] Beide Katalysatoren zeigten hierbei ähnliche Methanumsätze. Dies ist in erster Linie auf die thermodynamische und kinetische Limitierung der Reaktion^[97,102] zurückzuführen, weist allerdings auch auf eine insignifikante Beeinflussung der Kinetik zur Methanaktivierung durch Niob hin. Die Variation von τ wirkte sich ebenfalls auf die Benzolausbeuten aus. Bei niedrigen Flussraten konnte so deutlicher die Induktionsperiode der MDA beobachtet werden (siehe Abbildung 11 b). Die relativen Desaktivierungsraten der Benzolproduktion waren annähernd linear abhängig von der Flussrate, wurden jedoch nur unwesentlich von der Anwesenheit des Niobs verändert (siehe Tabelle A8).

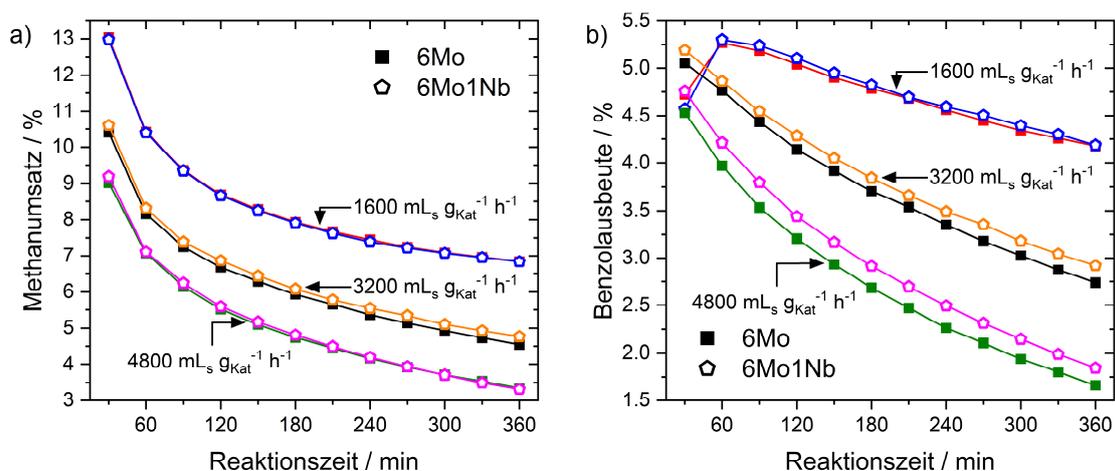


Abbildung 11: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb: Methanumsätze (a) und Benzolausbeuten (b) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Im Allgemeinen wurden die Produktselektivitäten durch Variation der Raumgeschwindigkeit ähnlich zu Beobachtungen von Paul und Pinard et al.^[97] beeinflusst (siehe Abbildung A21 und Tabelle A4). Je höher die Verweilzeit des Methans am Katalysator war, desto niedriger war die Selektivität zu gasförmigen Produkten (Ethylen, Ethan, Propen). Aromatische Produkte (Benzol bis Pyren) wurden bei 1600 und 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ mit ähnlichen Selektivitäten gebildet, während bei niedrigen Verweilzeiten die Aromatenselektivität zu Gunsten der Gase abnahm. Benzol und Toluol wiesen bei 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ ein Selektivitätsmaximum auf, während die berechnete Koksselektivität unter diesen Bedingungen am geringsten war. Es kann geschlussfolgert werden, dass bei niedrigen Flussraten die gebildeten Aromaten weiter zu höherkondensierten Produkten umgesetzt werden, bevor sie das Katalysatorbett verlassen. Im Gegenzug könnte bei hohen Flussraten die Bildung von Aromaten durch die geringere relative Konzentration von Wasserstoff und C_xH_y-Fragmenten verringert werden, was besonders im Falle des Naphthalins sichtbar war (siehe Abbildung A22 c). Diese Trends ließen sich in weiteren Versuchen im Allgemeinen auf andere Promotoren übertragen (siehe Tabelle A4).

Mit Niob konnte ein positiver Einfluss auf die Aromatenselektivität erkannt werden, der zwar bei hoher Verweilzeit unwesentlich war, allerdings bei niedrigeren Verweilzeiten deutlicher auftrat (siehe Abbildung A21 b und Abbildung A22 a). Bei 4800 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ wurde eine relative Steigerung der Benzolausbeute um 8.1 % im Vergleich zum 6Mo/HZSM-5 erreicht (siehe Abbildung A22 b).^[231] Hieraus kann geschlossen werden, dass die Anwesenheit von 1 wt% Nb die Bildung von Benzol kinetisch begünstigte oder dessen weitere Kondensation hemmte. Da im selben Zug die Koksselektivität verringert wurde, könnte auch eine verbesserte Hydrierung von Kokspräkursoren, beispielsweise des Kohlenwasserstoff-Pools (vgl. Kapitel 1.2.3 und 1.2.4), hierfür verantwortlich sein. Die Selektivitäten zu gasförmigen Produkten waren hingegen für beide Katalysatoren unter den getesteten Bedingungen ähnlich (siehe Abbildung A21 a und Abbildung A22 a). Die von Rodrigues et al.^[184] und Pasupulety et al.^[185] für Niob-Dotierung berichtete Erhöhung der Naphthalinselektivität bei gleichzeitiger Verringerung der Benzolselektivität wurde in den durchgeführten Experimenten nicht festgestellt. In Anbetracht der Diskussion von Schlüsselintermediaten in der MDA^[242] sprechen diese Ergebnisse bei 6Mo1Nb für eine verbesserte Bildung von Benzol aus dem HCP. Eine direkte Beteiligung von Ethylen an der Bildung von Naphthalin (vgl. Abbildung 4) kann anhand der direkt gegenläufigen Veränderungen ihrer Selektivitäten in Abhängigkeit von τ gefolgert werden.^[122]

Weiterhin wurde die MDA über beiden Katalysatoren bei niedrigeren Reaktionstemperaturen und gleichbleibender Flussrate (3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹) untersucht. Aufgrund der thermodynamischen Gegebenheiten verringerten sich die Methanumsätze, wobei insgesamt erneut kein signifikanter Effekt des Niobs auf die Methanaktivierung beobachtet werden konnte. Allerdings konnte bei der niedrigsten getesteten Temperatur (600 °C) im Vergleich zum unpromotierten Katalysator zunächst ein niedrigerer Umsatz bei 30 min gefolgt von einem leicht erhöhten Umsatz bis 120 min detektiert werden (siehe Abbildung 12 a). Diese Abweichung des 6Mo1Nb ging mit einer verlängerten Bildung von CO einher und könnte auf

eine Nebenreaktion hindeuten, die zu Beginn der Reaktion die Bildung der Mo-Aktivzentren beeinflusst (siehe Abbildung A23 a). Die Temperaturvariation hatte ebenso Selektivitäts- und Ausbeuteunterschiede zwischen dem promotierten 6Mo1Nb und dem 6Mo zur Folge. Bei 600 °C konnten im Vergleich zur unpromotierten Probe 10.4 % mehr Benzol und 22.0 % mehr Naphthalin erhalten werden, während die Ausbeuten aliphatischer Produkte weitestgehend gleichblieben (siehe Abbildung A24).^[231] Die Koksselektivitäten konnten in Anwesenheit von Niob bei niedrigeren Reaktionstemperaturen merklich reduziert werden (siehe Tabelle A9 und Abbildung A24 a), was erneut auf eine verbesserte Kinetik zur Aromatenproduktion über einen HCP-Mechanismus hinweist. Die Benzolselektivität verlief gegenläufig zur CO-Selektivität der Katalysatoren (siehe Abbildung A23 b), war jedoch bei 6Mo1Nb trotz verlängerter Bildung von CO signifikant erhöht. Dies suggeriert eine vollständigere Reduktion des Mo, welche allerdings nach bekannter Literatur eine verstärkte Destabilisierung von Aktivzentren zur Folge haben sollte.^[93]

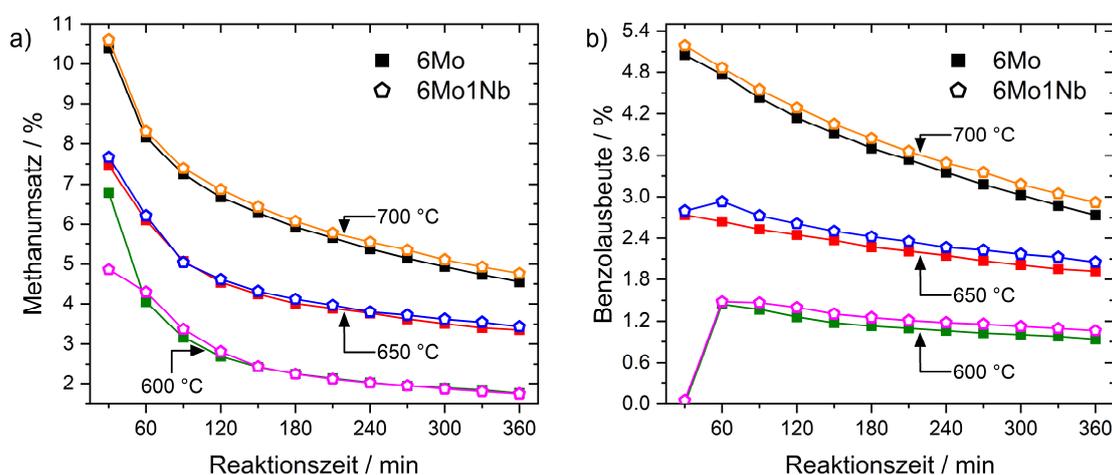


Abbildung 12: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb: Methanumsätze (a) und Benzolausbeuten (b) in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Schließlich wurden in Anknüpfung an vorherige Experimente oxidative Regenerationsversuche zur Wiederherstellung der Aktivität von 6Mo sowie 6Mo1Nb durchgeführt. Zur besseren Vergleichbarkeit mit den bereits präsentierten Untersuchungen wurde eine Reaktionszeit von 360 min bei 700 °C und 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ (90 % CH₄ / 10 % N₂) gewählt, nach der für jeweils 45 min im Luftstrom (1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹) bei 450 °C *in situ* regeneriert wurde. Dabei konnte für jeden Reaktions-Regenerationsschritt eine progressive, irreversible Desaktivierung der Katalysatoren relativ zur ursprünglichen Aktivität festgestellt werden. Diese konnte sowohl in Bezug auf Methanumsatz als auch Benzolausbeute durch Modifikation mit Nb verringert werden (siehe Abbildung 13). Somit konnte in der vierten sukzessiven Reaktion mit 6Mo1Nb noch 85 % der ursprünglichen Benzolproduktivität erreicht werden, was einer 18.2 % höheren Ausbeute im Vergleich zum 6Mo/HZSM-5 entsprach.^[231] Weiterhin konnte für jede Reaktion eine schrittweise Verringerung der Aromatenselektivität sowie Steigerungen der Aliphaten- und Koksselektivitäten beobachtet werden. Solche Effekte waren beim Niob-modifizierten

Katalysator vergleichsweise weniger ausgeprägt (siehe Abbildung A25). Schon bei kürzeren Reaktionszeiten (siehe Kapitel 3.1.2) konnte eine Diffusion und Agglomeration von Molybdänspezies unter Reaktions- und Regenerationsbedingungen nachgewiesen werden.^[227] Daher ist vermutlich die mangelnde Formselektivität von agglomerierten Oberflächenpartikeln, deren Konzentration mit der Reaktionszeit zunehmen sollte, für die fortschreitenden Änderungen der Produktverteilungen verantwortlich.

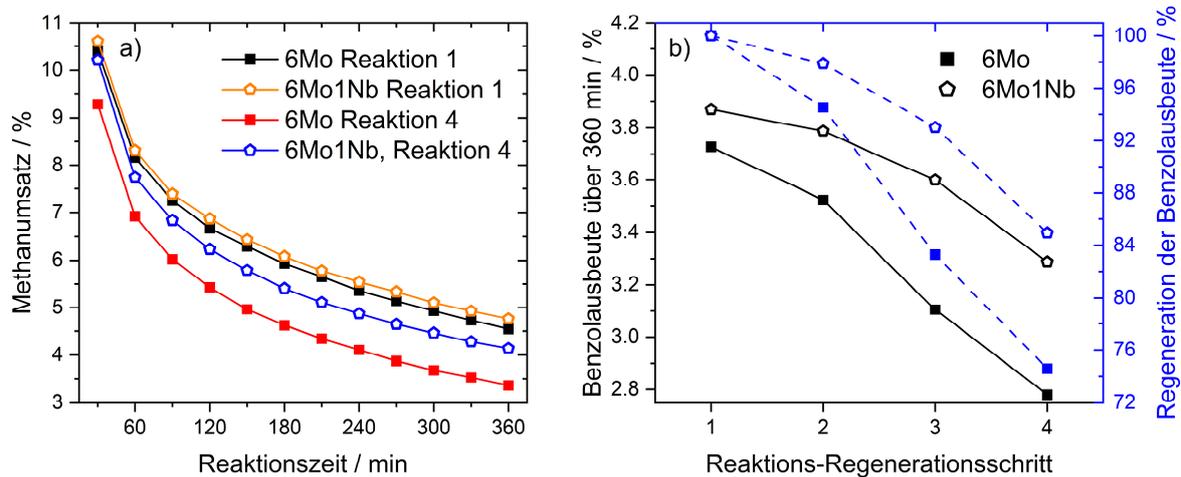


Abbildung 13: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb: zeitaufgelöste Methanumsätze (a) sowie mittlere Benzolansbeuten und Regenerationsgrade (b) in aufeinanderfolgenden Reaktionen mit anschließender Regeneration. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ 90 % CH₄ / 10 % N₂, 360 min; Regeneration: 450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ Luft, 45 min. Übersetzt und adaptiert aus Referenz^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

3.2.3 Aufklärung möglicher Struktur-Wirkungsbeziehungen des 6Mo1Nb/HZSM-5-Katalysators im Vergleich (Publikationen 2, 3 und 4)

Zur Beleuchtung der physikochemischen Effekte des Niobs auf das Katalysatorsystem Mo/HZSM-5 wurden vielfältige Charakterisierungsmethoden genutzt. Elektronenmikroskopische Untersuchungen gewährten einen tieferen Einblick in die Morphologie der Katalysatoren vor und nach der Reaktion (vgl. Abbildung A12 a und b). Hierbei konnte mittels EDS eine gute Durchmischung der eingesetzten Metalle ohne Segregation beobachtet werden (siehe Abbildung A26). Bei den frischen Katalysatoren lagen hauptsächlich subnanometergroße Cluster sowie kleine Nanopartikel im Bereich von 1-10 nm vor. Im Vergleich zu 6Mo fanden sich größere Partikel und Agglomerate auf der Oberfläche des 6Mo1Nb-Katalysators (siehe Abbildung 14 a und b sowie Abbildung A27). Nach 360 min Reaktion im Methanstrom zeigte sich ähnlich zum unpromotierten Katalysator eine Agglomeration / Sinterung der Partikel sowie die erwartete Ablagerung von Kohlenstoff (siehe Abbildung 14 c und d). Erneut konnten grundsätzlich höhere Durchmesser der Partikel und Cluster in Anwesenheit von Niob gefunden werden als beim unmodifizierten 6Mo/HZSM-5. Dies deutet darauf hin, dass die Größe der Partikel außerhalb des zeolithischen Porensystems (> 1 nm) für die katalytische Aktivität kein

entscheidender Parameter ist. Eine solche Folgerung deckt sich mit den bekannten Vorstellungen der Aktivzentren von Mo/HZSM-5 in der MDA (siehe Kapitel 1.2.2). Nach vier Reaktions-Regenerationsschritten wurde für beide Katalysatoren nur ein weniger ausgeprägtes Partikelwachstum via STEM beobachtet, wobei die Größenverteilung signifikant verbreitert war (siehe Abbildungen A28 und A29). Anhand der experimentellen Ergebnisse zur Regeneration ist davon auszugehen, dass Niob zur Stabilisierung der Aktivzentren innerhalb des HZSM-5-Porensystems beiträgt. Hierfür sprachen auch N₂-Physisorptionsversuche, welche eine höhere Wiederherstellung von spezifischer Oberfläche und Mikroporenvolumen nach mehrmaliger Regeneration für 6Mo1Nb zeigten (siehe Abbildung A30 und Tabelle A3). Eine Beschädigung des Zeolithen durch wiederholte Reaktion und Regeneration konnte anhand von XRD nicht erkannt werden (siehe Abbildung A31).^[231]

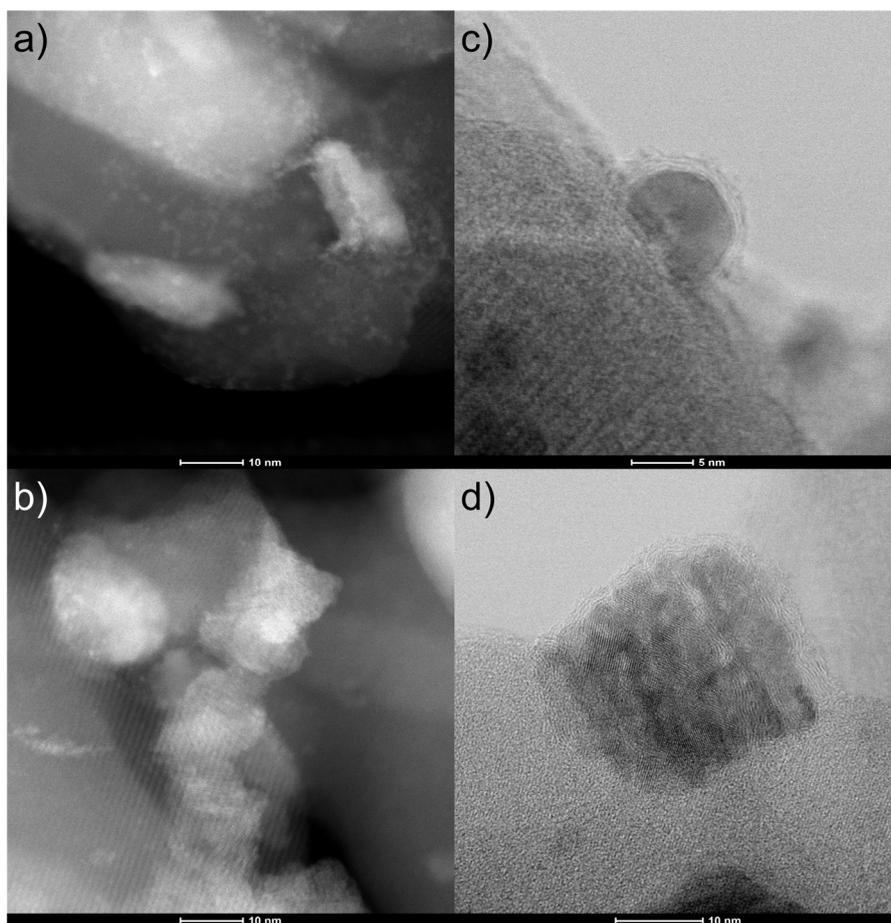


Abbildung 14: Elektronenmikroskopische Untersuchung der Katalysatoren 6Mo (oben) und 6Mo1Nb (unten): a, b) HAADF STEM-Aufnahmen der Katalysatoren vor der Reaktion; c, d) *bright field* (BF) STEM-Aufnahmen von Oberflächenpartikeln mit umgebender Kohlenstoffschicht nach 360 min Reaktion. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mLs g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Teilabbildung c adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society. Teilabbildung d adaptiert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Bei der Untersuchung der Reduzierbarkeit der Katalysatoren mittels temperaturprogrammierter Reduktion (H₂-TPR) waren grundsätzlich zwei Reduktionsprozesse sichtbar, welche sich in zwei Peaks bei 535 °C und 743 °C (für 6Mo) äußerten (siehe Abbildung A32).^[231] Diese entsprechen anhand publizierter Literatur respektive den Reduktionen von Mo⁶⁺ zu Mo⁴⁺ und

Mo⁴⁺ über Mo²⁺ zu Mo⁰.^[185,243,244] Der langsame Wasserstoffverbrauch ab etwa 200 °C wird von den Autoren der Reduktion von amorphen Polymolybdat-Spezies zugeordnet. Caballero et al.^[245] liefern eine andere Interpretation, wobei die Reduktionstemperaturen durch unterschiedliche Positionen im Zeolithen verursacht werden. Die Autoren assoziieren die Niedertemperaturreduktion mit Mo an der Oberfläche, während die Hochtemperaturspezies innerhalb der Poren stabilisiert sind. Khatib et al.^[233] demonstrierten zwei unterschiedliche Reduktionen im ersten beobachteten Peak, der der vollständigen Reduktion von amorphem Polymolybdat sowie der partiellen Reduktion von MoO₃-Kristalliten entspricht. Beim Vergleich des promotierten Katalysators mit der Probe 6Mo war das erste Maximum intensiver ausgeprägt und wurde zu leicht höheren Temperaturen (550 °C) verschoben. Hieraus kann auf eine Verringerung des amorphen Polymolybdat-Anteils oder eine Erhöhung der Kristallitgröße dieses Katalysators geschlossen werden.^[233] In Anwesenheit von Niob war hingegen das zweite Maximum nur sehr schwach ausgeprägt, was auf eine Stabilisierung der Mo⁴⁺-Spezies hindeutet (siehe Abbildung 15 a).^[231] Ein ähnlicher TPR-Verlauf wurde schon von Pasupulety et al.^[185] berichtet und weist auf einen ausgeprägten Effekt dieses Promotors auf die Redox-Eigenschaften des Molybdäns hin. Die unvollständige Reduktion der Katalysatoren bis 800 °C (siehe Tabelle A10) kann auf Al-assoziiertes (Mo₂O₅)²⁺ zurückgeführt werden, welches erst bei ~ 1000 °C reduziert werden kann.^[161,243] Eine Reduktion zu Nb²⁺ oder Nb⁰ sollte unter den gewählten Bedingungen nicht stattfinden, wodurch der niedrigere Reduktionsgrad der Probe 6Mo1Nb erklärt werden kann.^[239] Dies wird anhand der TPR-Kurve des 1Nb/HZSM-5 deutlich, welche keinen signifikanten Wasserstoffverbrauch aufwies (siehe Abbildung 15 a). Eine (partielle) Reduktion des Niobs ist jedoch nach Erkenntnissen von Jentoft et al.^[246] in Anwesenheit von Molybdän möglich.

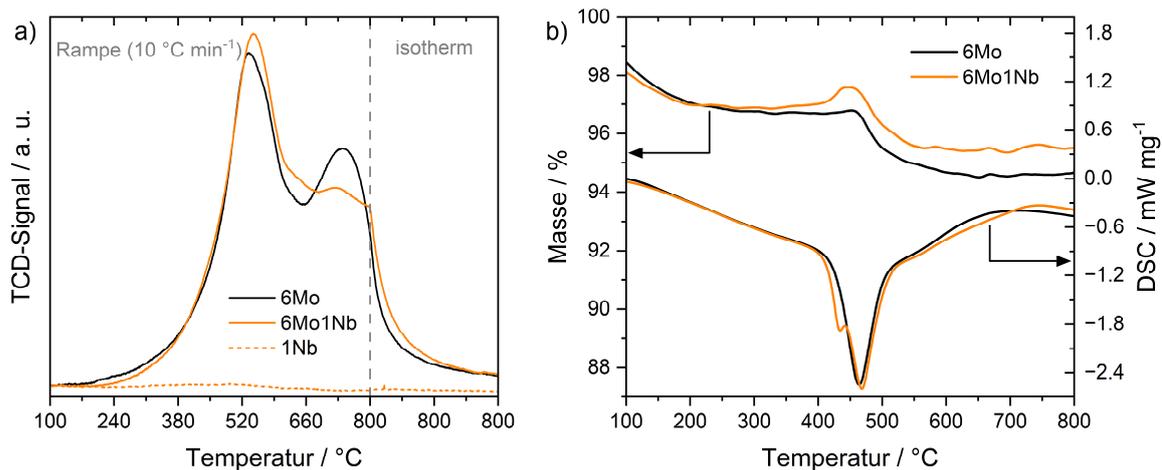


Abbildung 15: (a) H₂-TPR der frischen Katalysatoren 6Mo, 6Mo1Nb und 1Nb in 5 % H₂ / N₂ (10 °C min⁻¹ bis 800 °C); (b) repräsentative TG- (oben, linke y-Achse) und DSC-Kurven (unten, rechte y-Achse) nach 360 min MDA-Reaktion. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 1600 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Übersetzt und adaptiert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Mittels Thermogravimetrie in Luft wurden Oxidierbarkeit und Kohlenstoffgehalt der verbrauchten Katalysatoren analysiert. Die allgemeine Form der TG- und DSC-Verläufe war mit den vorherigen Experimenten vergleichbar (siehe Abbildung A7). Trotz der höheren Verweilzeit bei $1600 \text{ mL}_s \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ wurden meist vergleichbare Massenverluste in Relation zur dosierten Menge an Methan beobachtet (siehe Tabelle A11). Die absoluten Massenverluste nach Reaktion bei 3200 und $4800 \text{ mL}_s \text{ g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ waren hingegen ähnlich, was für das Erreichen einer sogenannten „Kokskapazität“ spricht. Diese ist abhängig von der Zusammensetzung und Morphologie des Katalysators.^[117,247] Bei niedrigeren Reaktionstemperaturen wurden die DSC-Peaks zu niedrigeren Temperaturen verschoben, womit ein geringerer Kondensationsgrad der produzierten Kohlenstoffablagerungen suggeriert wird.^[85] Dabei konnte die experimentell bestimmte verringerte Koksselektivität des $6\text{Mo}1\text{Nb}$ bestätigt werden. Ein drittes DSC-Signal wurde in Anwesenheit von Niob noch vor der Oxidation der Kohlenstoffspezies erkannt (siehe Abbildung 15 b). Zeitgleich war eine Erhöhung der Probenmasse bei allen verbrauchten $6\text{Mo}1\text{Nb}$ -Proben sichtbar (siehe Abbildung A33). Bei diesen Temperaturen ist eine Oxidation von Niobcarbid bereits möglich^[240], allerdings ist die ermittelte Massenzunahme selbst unter Annahme vollständiger Carburisierung des Niobs zu hoch.^[231] Des Weiteren dürfte die Stabilität von Nb_2O_5 nur zu einer partiellen Reduktion unter Reaktionsbedingungen führen.^[239,240,248,249] Somit weist dieser exotherme Prozess auf eine katalytische Oxidation von Mo mittels Nb hin.^[250] Ähnliche Beobachtungen wurden bereits von Rodrigues et al.^[184] und Pasupulety et al.^[185] gemacht. Die Oxidation von Molybdänspezies wird normalerweise vom Massenverlust durch Kohlenstoffoxidation überlagert, sodass eine Massenzunahme beim Katalysator 6Mo nicht gesondert detektiert werden konnte.

Zur Aufklärung der chemisch-elektronischen Natur der Oberflächenspezies vor und nach der Reaktion wurden Untersuchungen unter Einsatz von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) durchgeführt (siehe Abbildung 16 a und b). Analysen mit dieser Methode sind für das Molybdän^[89,130] oder abgeschiedenen Koks nach der Reaktion^[128] in der Literatur zu finden, jedoch sind die Beispiele für bimetallische Systeme sehr begrenzt.^[162,185] Im Falle des $6\text{Mo}/\text{HZSM}-5$ zeigte sich bei der Dekonvolvierung eine Überlagerung zweier Dubletts für das Mo 3d-Niveau (Mo $3d_{5/2}$ 233.0 eV und 231.8 eV , Unsicherheit $\pm 0.1 \text{ eV}$).^[227] Bei beiden Signalen beträgt der Abstand zum Mo $3d_{3/2}$ 3.2 eV . Diese Peaks können nach Román-Leshkov et al.^[251] respektive Mo^{6+} und Mo^{5+} zugeordnet werden. Hierbei muss bedacht werden, dass es sich vermutlich nicht um isoliertes Mo^{5+} handelt, sondern um eine Wechselwirkung des Mo mit den Brønsted-Säurezentren des Zeolithen.^[243] Solche stabilisierten Spezies sind mithilfe von ESR nachweisbar.^[89] Die Probe $6\text{Mo}1\text{Nb}$ wies beinahe identische Bindungsenergien für das Molybdän auf, wobei der relative Anteil des Mo^{5+} höher lag (siehe Tabelle A12).^[231]

Nach 360 min Reaktion bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ war eine deutliche, aber auch unvollständige Reduktion des Molybdäns bei beiden Katalysatoren sichtbar. Mittels Dekonvolvierung der Signale analog zu Román-Leshkov et al.^[251] wurden insgesamt sechs verschiedene Spezies gefunden. Mo^{6+} sowie Mo^{5+} lagen weiterhin in niedrigeren Oberflächenkonzentrationen in den Proben vor. Da die Analysen der Proben erst nach Kontakt mit Umgebungsluft bei Raumtemperatur stattfanden,

kann nicht ausgeschlossen werden, dass es hierbei zu einer Oberflächenoxidation kam. Im Falle der Metallspezies ist jedoch eine signifikante Oxidation unwahrscheinlich (siehe Abbildung 15 b). Durch die Reaktion mit Methan konnten jeweils zwei verschiedene Signale für Mo^{4+} und Mo^{2+} beobachtet werden (siehe Abbildung 16 b). Diese Aufspaltung der Peaks ist eine intrinsische Eigenschaft reduzierter Molybdänoxide (MoO_2) und -carbide (MoC , Mo_2C).^[56,251-254] Metallisches Mo^0 konnte in keiner Probe nachgewiesen werden. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen ist stattdessen die Bildung von Mo_2C thermodynamisch bevorzugt.^[86] Ein elektronischer Effekt auf das Mo war in Anwesenheit von Niob erkennbar, wobei sowohl Mo^{4+} wie auch Mo^{2+} im Vergleich zur Referenz eine niedrigere Bindungsenergie aufwiesen (siehe Abbildung 16 b).^[231] In beiden Katalysatoren lagen nach der Reaktion mit Methan hauptsächlich Mo^{6+} und Mo^{2+} vor, mit geringen Anteilen an Mo^{5+} sowie Mo^{4+} . Die Modifikation mit Niob resultierte im geringsten Anteil an Mo^{6+} und dem höchsten Anteil an Mo^{5+} (~ 60 % mehr als im 6Mo/HZSM-5). Nach mehrmaliger Reaktion und Regeneration zeigten beide Katalysatoren ähnliche Mo-Spezies wie in ihrem Ausgangszustand (siehe Abbildung A34).^[231] Die erhöhte Konzentration an Mo^{5+} im modifizierten 6Mo1Nb blieb dabei erhalten.

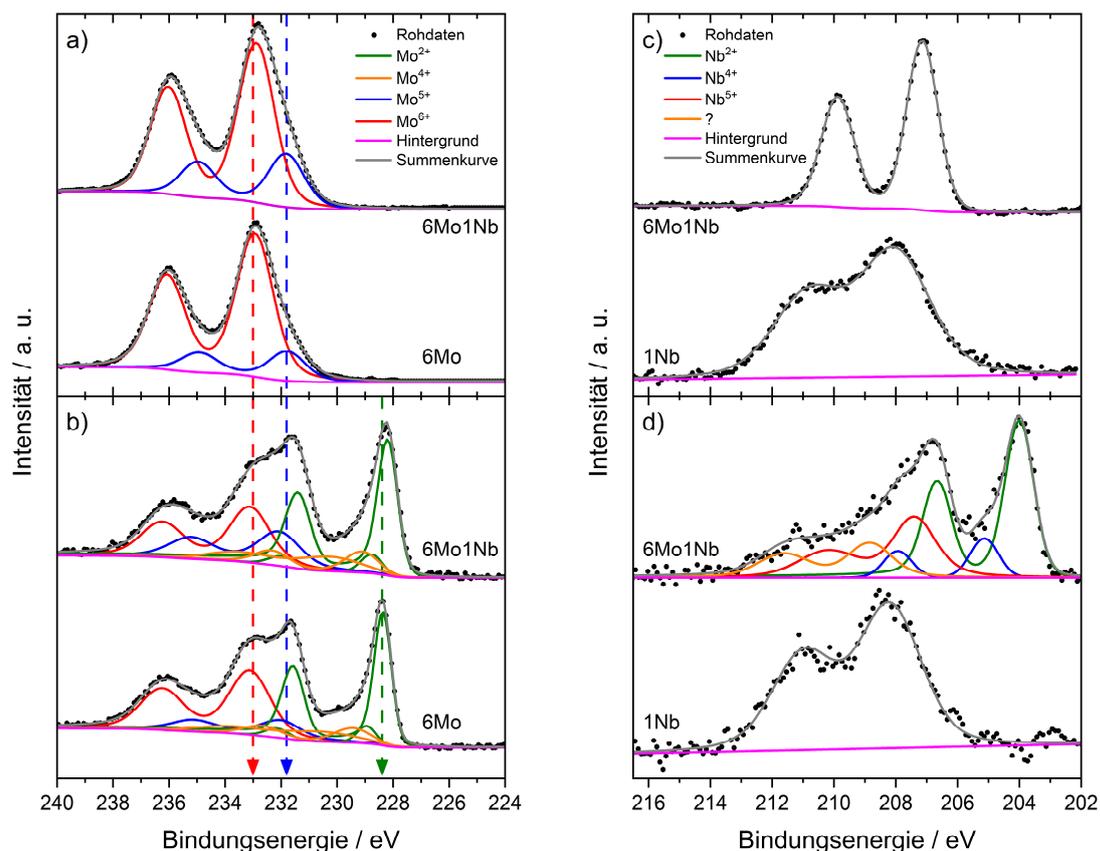


Abbildung 16: XP-Spektren des Mo 3d-Niveaus (links) und des Nb 3d-Niveaus (rechts) der Katalysatoren 6Mo und 6Mo1Nb in unterschiedlichen Reaktionsstadien: a, c) im frischen Zustand; b, d) nach MDA-Reaktion für 360 min ($700\text{ }^\circ\text{C}$, $3200\text{ mL}_s\text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$). Intensitäten wurden zur besseren Sichtbarkeit auf ähnliche Maxima normalisiert. Übersetzt und adaptiert aus Referenz^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Anhand der katalytischen Eigenschaften des modifizierten Katalysators kann vermutet werden, dass ein höherer Anteil an Mo^{5+} der Ausbildung stabiler Aktivzentren und somit der Produktion von Benzol zuträglich ist. Mo^{5+} -Spezies werden häufig mit einer Bindung zu Brønsted-Zentren assoziiert.^[243] Weiterhin könnte eine elektronische Interaktion des Niobs mit Mo^{4+} -Spezies während der MDA-Katalyse vorteilhaft sein. Analog zur H_2 -TPR kann im Falle von 6Mo1Nb eine teilweise Stabilisierung intermediärer Oxidationsstufen des Molybdäns geschlussfolgert werden. Allerdings muss bedacht werden, dass es sich bei XPS um eine oberflächen-sensitive^[255] Analysenmethode handelt, sodass die Spezies innerhalb des Zeolithenporennetzwerks vermutlich nicht sichtbar sind. Dennoch sollte laut Ergebnissen von Kosinov und Hensen et al.^[116] das Molybdän innerhalb der Poren ein ähnliches chemisches Verhalten wie das an der Oberfläche zeigen. Demnach sollte der via XPS ermittelte elektronische Einfluss des Nb auf das Mo repräsentativ für den gesamten Katalysator sein.

Neben dem Molybdän wurde auch das Niob mit XPS untersucht. In der Probe 6Mo1Nb wurde eine Reduktion des Niobs entdeckt, welche unter den gleichen Reaktionsbedingungen in Abwesenheit von Molybdän nicht stattfand (siehe Abbildung 16 c und d).^[231] Die Spezies bei niedrigeren Bindungsenergien wurden Nb^{4+} (NbO_2 und NbC_xO_y ^[256]) sowie Nb^{2+} (NbO ^[185]) zugeordnet. Die bestimmten $3d_{5/2}$ Bindungsenergien für NbC liegen nahe am NbO, im Bereich von 202.5 eV bis 203.7 eV.^[240,256] Der geringere Dublett-Abstand (2.67 eV) im Vergleich zu den anderen Signalen (2.80 eV) weist auf die Anwesenheit von NbC hin.^[240] Anhand der durchgeführten TPR-Versuche (siehe Abbildung 15 a) sowie Ergebnissen von Oyama et al.^[240] ist eine Reduktion des Nioboxids zu Nb^{2+} (204.0 eV) durch *in situ* gebildeten Wasserstoff unwahrscheinlich. Ebenso ist eine Carburisierung von Nb_2O_5 , NbO_2 oder NbO bei Temperaturen bis zu 700 °C nicht berichtet worden. Jentoft et al.^[246] stellten jedoch bei oxidischen Mischungen mit einem molaren Verhältnis $\text{Mo} / \text{Nb} = 6$ eine deutliche Verringerung der Carburisierungstemperatur für beide Komponenten fest. Nb_2O_5 allein konnte unter Atmosphären von CH_4 / H_2 oder $\text{C}_2\text{H}_6 / \text{H}_2$ unterhalb von 800 °C lediglich zum NbO_2 reduziert werden. Daher ist die erkannte Reduktion und eventuelle Carburisierung des Niobs in Anwesenheit von Molybdän in den Experimenten (siehe Abbildung 16 c und d) nicht auf die Reaktionsprodukte der MDA zurückzuführen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist stattdessen die Bildung reduzierter und carburisierter Molybdänspezies *in situ* und deren Wechselwirkung mit dem Nioboxid. Sauerstofftransfer vom Niob zum Molybdän^[250] könnte die beobachtete Stabilisierung von Mo^{5+} und Mo^{4+} hervorrufen, bis sich schließlich ein von Jentoft et al.^[246] nachgewiesenes kubisches MoC/NbC-Mischcarbid bilden könnte. Pasupulety et al.^[185] beschrieben ebenfalls die Bildung von Nb^{4+} und Nb^{2+} in ihrem MoNb/HZSM-5-Katalysator. Eine dynamische Reoxidation reduzierter Molybdänspezies (vgl. Abbildung A23) kann auch aus XPS-Untersuchungen der verbrauchten Katalysatoren bei niedrigeren Reaktionstemperaturen vermutet werden. Schon bei 600 °C konnten reduzierte Nb-Spezies (Nb^{4+} und Nb^{2+}) gefunden werden (siehe Abbildung A35 und Tabelle A12).

Aufgrund der signifikanten Verschiebung im Vergleich zum Nb^{5+} (+1.4 eV) wurde bei 208.8 eV eine zusätzliche Nb-Spezies in diesen Experimenten angenommen, bei der weniger Elektronendichte am Kern vorliegt.^[231] Molybdän besitzt zwar eine höhere Elektronegativität, allerdings wurden selbst in Mo-Nb-Kompositen keine solchen Verbindungen berichtet.^[257,258] Ähnlich hohe Bindungsenergien wurden bisher nur für eine C–Nb–F_x-Spezies^[259] gefunden. Die Bildung einer solchen Verbindung konnte angesichts der Abwesenheit von Fluor in Synthesen und Analytik in dieser Arbeit ausgeschlossen werden. Es kann jedoch geschlossen werden, dass eine partielle Reduktion oder Carburisierung des Mo entscheidend für diese Spezies ist, da sie erst nach der Reaktion mit Methan auftauchte.

Um die vorgeschlagene Redox-Wechselwirkung zwischen Molybdän und Niob zu bestätigen, wurden die Katalysatoren *in situ* charakterisiert. Mittels *near-ambient pressure* XPS (NAP-XPS) bei einem Druck von 2 mbar konnte der Zustand des Molybdäns während der Reaktion mit Methan dynamisch verfolgt werden. Hiermit konnte ebenfalls das generelle Reduktionsverhalten von Mo untersucht werden. Im Vergleich zu Versuchen bei Umgebungsdruck (siehe Abbildung A17) lief die Carburisierung des Molybdäns im Katalysator 6Mo bei 2 mbar merklich langsamer ab (siehe Abbildung 17 a und b).^[227] Parallele massenspektrometrische Analysen (*operando*) detektierten keine Aromatenbildung. Bei 127 °C unter Reaktionsgas war keine deutliche Veränderung der Mo-Spezies erkennbar. Erst bei Erreichen von 627 °C konnte eine Reduktion von Mo^{6+} zu Mo^{5+} und Mo^{4+} festgestellt werden, wobei aufgrund der hohen Temperatur eine Verschiebung aller Bindungsenergien um ~ 1 eV erkannt wurde. Mo^{2+} trat erst nach 5 h unter den experimentellen Bedingungen auf, was gut mit dem zweischrittigen Reduktionsprozess des Molybdäns übereinstimmt (siehe Abbildung 15 a).^[116] In diesem Kontext ist wichtig zu erwähnen, dass das zugeordnete Signal des Mo^{2+} sowohl Mo_2C als auch MoC umfassen kann.^[260] Folglich lagen im Katalysator 6Mo unter diesen Bedingungen hauptsächlich Oxycarbide vor, welche erst nach gewisser Zeit zu Carbiden umgesetzt wurden. Allerdings lässt sich die asymptotische Anreicherung von Mo^{4+} trotz des ähnlichen Verlaufes nicht direkt mit der Benzolselektivität des Katalysators unter Realbedingungen (siehe Abbildung 7 d) korrelieren, da schon nach 15 min ein Großteil des Molybdäns carburisiert war (siehe Abbildung A17).^[227] Des Weiteren sollte bedacht werden, dass die Analysentiefe von XPS grundsätzlich nur einige Nanometer umfasst.^[227,251] Stattdessen ist diese Beobachtung ein Hinweis auf die Stabilisierung intermediärer Oxidationszustände unter Reaktionsbedingungen, welche sich auf die Wechselwirkung mit den Säurezentren zurückführen lässt.^[93] Vollständig carburisiertes MoC_x verfügt ebenfalls über hohe MDA-Aktivität, muss jedoch mangels Brønsted-Stabilisierung an der Agglomeration gehindert werden.^[93] Dies ist beispielsweise durch Einschluss von Mo_2C in einer Zeolith-Matrix demonstriert worden.^[83]

Im direkten Vergleich hierzu zeigte der Katalysator 6Mo1Nb nach ähnlicher Reaktionszeit einen höheren Grad der Reduktion bzw. Carburisierung des Mo (siehe Abbildung 17 c und d). Hierbei wurden signifikant größere Anteile an carbidischem Mo (grün) zum Ende des Experimentes detektiert.^[231] Die Steigerung der Reduzierbarkeit von Mo^{6+} in Anwesenheit von Nb wurde bereits mittels TPR und *ex situ* XPS sowie in der Literatur von Jentoft et al.^[246]

beobachtet. Zusätzlich war die temperaturbedingte Verschiebung der Bindungsenergien für reduzierte Mo-Spezies (Mo^{2+} bis Mo^{5+}) weit weniger ausgeprägt, während Mo^{6+} wie im monometallischen Katalysator vorlag (siehe Abbildung A36).^[231] Dies weist auf eine elektronische Wechselwirkung ausschließlich reduzierter Mo-Spezies mit dem zugesetzten Niob hin. Zeitgleich zur Reduktion des Molybdäns konnten sowohl Nb^{4+} als auch die Spezies bei erhöhter Bindungsenergie nachgewiesen werden (siehe Abbildung A37), wodurch eine Redoxreaktion zwischen Mo und Nb plausibel ist. Ein weiterer Unterschied der beiden Proben bestand in den Oberflächenkonzentrationen des Mo. Bei beiden Proben konnte eine Oberflächenanreicherung festgestellt werden, welche auf den geringen Druck von 2 mbar zurückzuführen war.^[227] Jedoch war diese bei 6Mo1Nb um 22 % geringer als bei 6Mo, was auf eine bessere Stabilisierung von Mo innerhalb der Poren schließen lässt.^[231] Anhand der bestimmten Oberflächenkonzentrationen in den *ex situ* Experimenten nach der Reaktion (siehe Tabelle A12) kann ein solcher Effekt ebenfalls vermutet werden. Somit kann geschlossen werden, dass durch den Zusatz von Nb eine Tiefreduktion zu Mo(II)-carbid und somit Destabilisierung von Mo-Spezies abgeschwächt werden kann.^[93] Die gleichzeitige Carburisierung von Nb suggeriert die Bildung eines MoC/NbC-Mischcarbids.^[246]

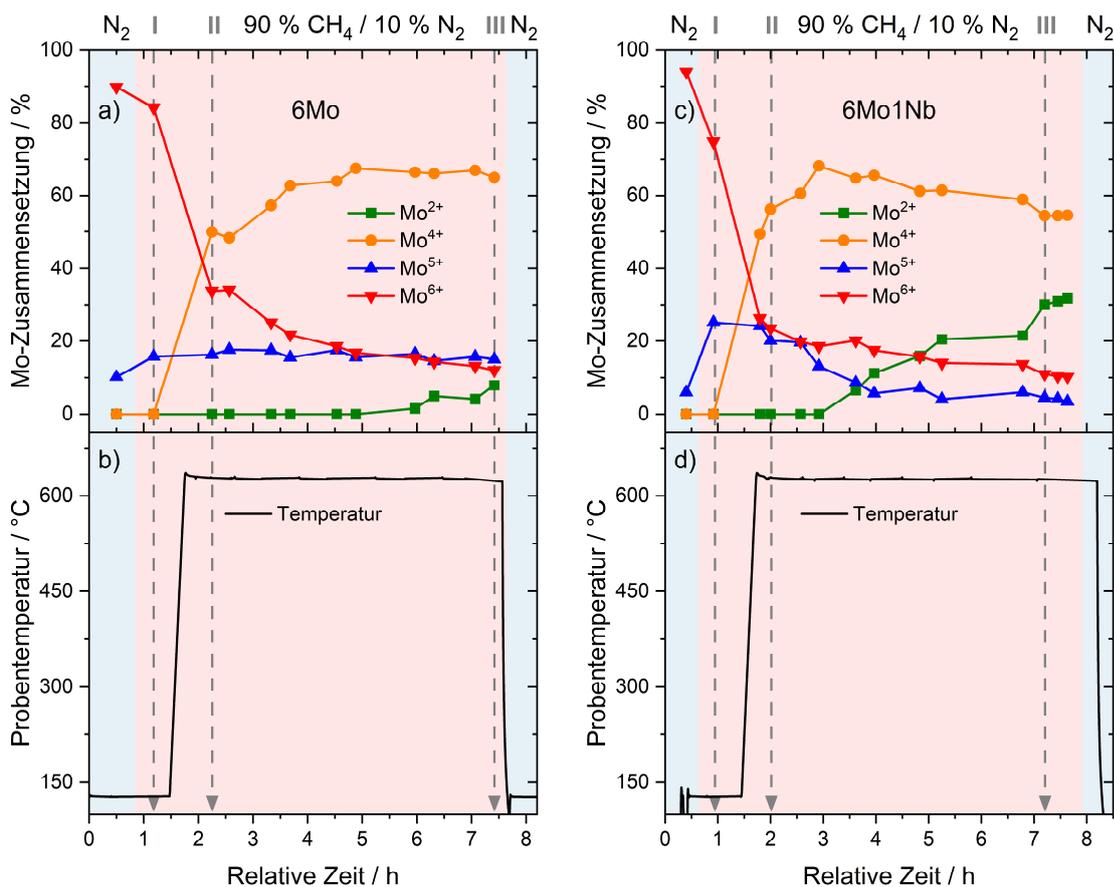


Abbildung 17: *In situ* aufgenommene zeitliche Veränderungen der Mo-Spezies (a, c) und Proben temperatur (b, d) der Katalysatoren 6Mo (links) und 6Mo1Nb (rechts) während des NAP-Experiments bei 2 mbar 90 % CH₄ / 10 % N₂. Abschnitte unter N₂ (blau) und Reaktionsgas (rot) sind farblich hervorgehoben. XP-Spektren der markierten Messpunkte I-III befinden sich im Anhang (siehe Abbildungen A36 und A37). Teilabbildungen a und b übersetzt und adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society. Teilabbildungen c und d übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Zur Aufklärung der Mo-Spezies über die Oberflächensensitivitäten und Druckverhältnisse der XPS hinaus wurden schließlich Bulk-Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie (HZB) durchgeführt. Hierzu wurde eine *in situ* Messzelle an der BAMline Beamline am Synchrotron BESSY II verwendet.^[261] Anhand der Absorption im Nahkantenbereich (XANES) des Molybdäns konnte so die Reduktion und Carburisierung nahe den Realbedingungen der MDA verfolgt werden. In diesen Experimenten wurden 6Mo und 6Mo1Nb in verdünntem Methan (20 % CH₄ / 80 % N₂) bei atmosphärischem Druck auf 600 °C aufgeheizt. Erneut konnte eine niedrigere Temperatur für die Reduktion des Mo in Anwesenheit von Nb festgestellt werden (490 °C gegenüber >520 °C ohne Nb).^[231] Weiterhin wurde eine deutlichere Verschiebung der Molybdänkante beim 6Mo1Nb beobachtet (siehe Abbildung A38). Bei Betrachtung der ersten Ableitung der Absorptionsspektren konnte zu Beginn erkannt werden, dass im Gegensatz zum 6Mo/HZSM-5 das Molybdän im 6Mo1Nb/HZSM-5 kaum in tetraedrischer Koordination (Maximum bei ≈ 19994 eV im 6Mo, siehe Abbildung 18) vorlag. Dies weist auf eine geringe Konzentration von Mo⁶⁺-Monomeren hin^[93,116,262] und suggeriert Mo-Nb-Mischoxidcluster. Bei Reaktion mit Methan bildete sich eine Vielzahl verschiedener reduzierter Mo-Spezies im 6Mo/HZSM-5, sichtbar als breites Maximum. Die somit angenommene Inhomogenität der Mo-Zustände war in Anwesenheit von Niob signifikant verringert. Aus der Breite und Position des Maximums bei 6Mo1Nb ließen sich geringere Konzentrationen an tiefreduziertem Mo bei niedriger Absorptionsenergie und oxidischem Mo bei hoher Absorptionsenergie ableiten. Diese Beobachtungen decken sich mit den bisherigen Erkenntnissen aus STEM, TPR und XPS, bei denen im bimetallicen Katalysator durch engen Kontakt von Mo mit Nb eine Erleichterung der Reduktion und Carburisierung des Mo ermöglicht wurde. Ebenso deutet dies erneut auf die Stabilisierung von Mo(IV)-carbid als MoC/NbC-Mischcarbid hin.^[231]

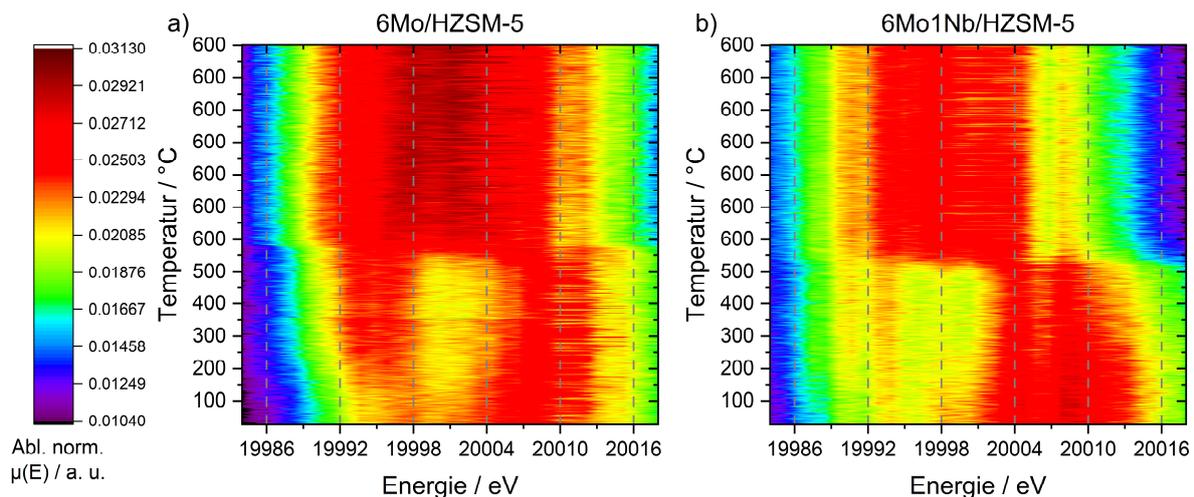


Abbildung 18: Projektion der ersten Ableitungen der *in situ* aufgenommenen XANES-Spektren: a) 6Mo/HZSM-5; b) 6Mo1Nb/HZSM-5. Reaktionsbedingungen: 50 mL min⁻¹ 20 % CH₄ / 80 % N₂, Heizrate 10 °C min⁻¹ bis 600 °C. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

In einer zusätzlichen Untersuchung, bei der eine Ortsauflösung während der Röntgenabsorptionsmessung erreicht werden konnte, wurde im 6Mo/HZSM-5 eine Abhängigkeit des Reduktions- und Carburisierungsgrades des Molybdäns von der Position innerhalb des Katalysatorbetts erkannt (siehe Abbildung 19). Dabei wurden am Eingang des Reaktors vorrangig oxidische Spezies gefunden, während der Anteil carbidischer Spezies über die Länge des Reaktors zunahm.^[109] Eine Erklärung hierfür sind die vorliegenden Konzentrationsgradienten und die höheren Reaktivitäten der MDA-Reaktionsprodukte gegenüber MoO_3 .^[72,161,173,263] Anhand der Absorptionsspektren des 6Mo1Nb/HZSM-5 ist davon auszugehen, dass die Anwesenheit des Niobs eine homogenere Reduktion und Carburisierung des Molybdäns über das gesamte Katalysatorbett ermöglicht.^[231] Diese Vermutung soll in zukünftigen Experimenten verifiziert werden.

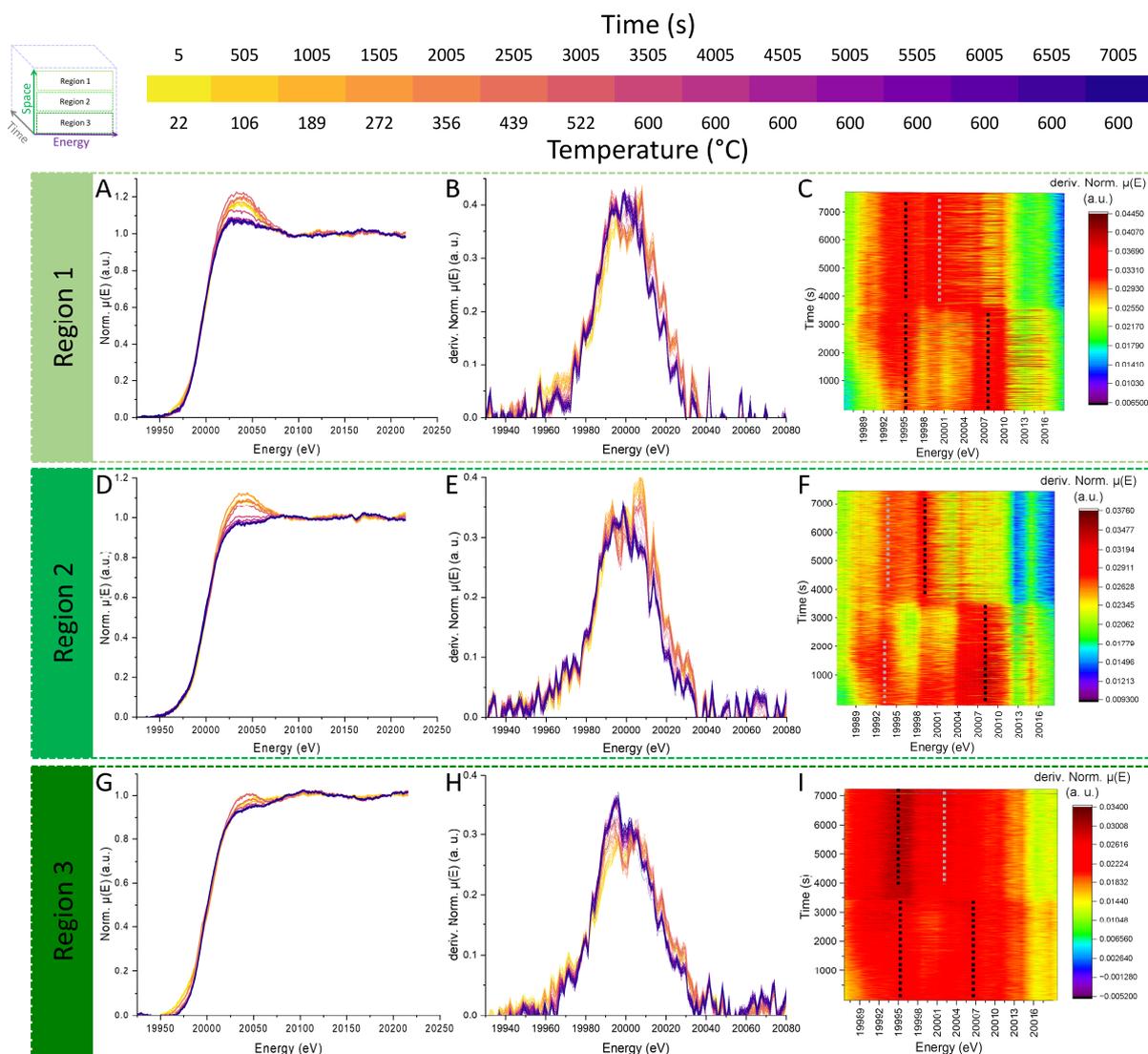


Abbildung 19: Zeit-, energie- und orts aufgelöste *in situ* Röntgenabsorption von 6Mo/HZSM-5 unter 20 % CH_4 / 80 % N_2 bis zu einer Temperatur von 600 °C. Das Katalysatorbett wurde in drei gleichgroße Bereiche (Region 1, 2 und 3) aufgeteilt. Gezeigt sind XANES-Spektren (A, D, G), über 60 s summierte erste Ableitungen der Spektren (B, E, H) sowie Projektionen aller Ableitungen mit einer Zeitauflösung von 5 s (C, F, I). Die Farbskala der ersten zwei Spalten ist am oberen Rand angegeben. Reproduziert aus der Korrektur^[264] zur Referenz^[109], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Der promotierende Effekt des Niobs auf das Katalysatorsystem Mo/HZSM-5 kann anhand der vorgestellten katalytischen und analytischen Ergebnisse auf eine Redox-Wechselwirkung zwischen Mo und Nb sowie die Bildung eines MoC/NbC-Mischcarbids zurückgeführt werden. Das Mischcarbid soll nach Untersuchungen von Jentoft et al.^[246] die Bildung von Kohlenstoffvakanz erleichtern, welches sie bei der Umsetzung von Toluol mit Wasserstoff testeten. Gascon et al.^[92] bewiesen einen Einbau des carbidischen Kohlenstoffs in die Reaktionsprodukte der MDA und vermuteten eine Ähnlichkeit zum Mars-Van-Krevelen-Mechanismus.^[265] Diese Erkenntnisse können die beobachtete verringerte Bildung von Koks sowie die höhere Aromatenausbeute während der Reaktion erklären, indem eine bessere Interaktion des Mo-Nb-Aktivzentrums mit dem Kohlenwasserstoffpool ermöglicht wird. Darüber hinaus wird durch den direkten Kontakt mit Niob die Diffusion von Mo aus den Poren des HZSM-5 zur Oberfläche gehemmt. Einerseits kann via dynamischer Reoxidation und Stabilisierung intermediärer Oxidationszustände des Molybdäns die Bindung zu den Brønsted-Säurezentren des Zeolithen besser aufrechterhalten werden. Für einen solchen Einfluss ist allerdings nicht allein eine Redox-Wechselwirkung entscheidend, da beispielsweise in der Probe 6Mo1Ti mit Titan(IV)-oxid als Promotor auch eine Teilreduktion zu Ti^{2+} ohne positive Auswirkung auf Umsatz oder Ausbeute nachgewiesen werden konnte (siehe Abbildung 10 c und d sowie Abbildung A39). Andererseits bietet die Bildung eines MoC/NbC-Mischcarbids eine Möglichkeit zur Stabilisierung carburisierter Mo^{4+} -Spezies. Die somit gesteigerte Konzentration von Mo innerhalb der Poren und die erleichterte Oxidierbarkeit von Mo in Anwesenheit von Nb verringerte den Grad irreversibler Desaktivierung, wodurch eine höhere Wiederherstellung der Katalysatoraktivität und -produktivität nach oxidativer Behandlung erreicht werden konnte.

4. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit konnten Einblicke in die Aktivität und Stabilität des Katalysatorsystems Mo/HZSM-5 für die Methandehydroaromatisierung gewonnen werden, welche ein tieferes Verständnis der Desaktivierungsprozesse ermöglichten. Eine hohe Dispersion des Molybdäns an den Brønsted-Säurezentren innerhalb der Poren, welche zum großen Teil bereits während des Calcinationsprozesses erreicht wird, ist für die Benzolproduktivität des Katalysators entscheidend.^[42,57] Mithilfe von MAS NMR konnte gezeigt werden, dass durch den ersten Kontakt mit Methan unter Reaktionsbedingungen eine zusätzliche Diffusion von (reduzierten) Molybdänspezies an die Säurezentren stattfindet. Im selben Zug konnte nachgewiesen werden, dass eine Blockierung von Säurezentren durch Koks nur in geringem Maße und nach bereits deutlicher Desaktivierung erfolgte. Folglich sollte der oftmals berichtete bifunktionelle Mechanismus^[107], bei dem Methan zunächst an Mo-Spezies dimerisiert und säurekatalytisch zu Aromaten oligomerisiert wird, keine tragende Rolle in der MDA spielen. Stattdessen sprachen die experimentellen Ergebnisse der Parametervariationen für den von Kosinov und Hensen et al. vorgeschlagenen Mechanismus auf Basis eines Kohlenwasserstoff-Pools (HCP).^[116]

Die beobachtete Desaktivierung konnte hauptsächlich der Blockierung aktiver Mo-Zentren mit Koks zugeordnet werden. Weiterhin konnte neben der reversiblen Verkokung eine irreversible Desaktivierung durch Destabilisierung und Agglomeration von Molybdän festgestellt werden. Aufgrund dessen ging der formselektive Effekt der zeolithischen Poren auf die Produktverteilung der MDA zunehmend verloren. Im Zuge dieser Arbeit konnte eine mögliche Methode erkannt werden, um diesem Prozess entgegenzuwirken. Durch den Zusatz von Nioboxid als Promotor, welches eigenständig keine Reaktivität unter den MDA-Reaktionsbedingungen zeigte, konnte eine Erhöhung der Benzolproduktivität und Regenerierbarkeit erreicht werden. Anhand von XPS und XAS wurde eine Redox-Wechselwirkung zwischen dem Molybdän und dem Niob nachgewiesen, welche zu einer Reduktion des Nb_2O_5 führte und die Carburisierung von Mo signifikant beschleunigte. Zudem wurde eine elektronische Wechselwirkung zwischen den beiden Elementen aufgedeckt, bei der eine bisher unbekannte Niobspezies auftrat. Es wurde geschlossen, dass das Molybdän mit dem Niob ein sauerstoffarmes Mischcarbid in intermediären Oxidationsstufen bildete, welches eine bessere Interaktion mit dem Kohlenwasserstoff-Pool der MDA ermöglichte. All dies hatte gleichzeitig eine geringere irreversible Desaktivierung zur Folge, welche auf eine höhere Stabilisierung von Molybdän innerhalb der Katalysatorporen zurückgeführt wurde.

Diese Erkenntnisse eröffnen neue Möglichkeiten für eine potenzielle Katalysatoroptimierung für die MDA. Durch die gezielte Synthese stabilisierter Mo^{4+} -Carbidstrukturen innerhalb der zeolithischen Poren mittels einer Vorbehandlung mit Methan oder Kohlenstoffmonoxid^[266] könnte so die Langzeitstabilität des Katalysatorsystems Mo/HZSM-5 deutlich verbessert werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein solcher Effekt für das Niob demonstriert, könnte jedoch ebenfalls mit anderen Elementen stattfinden. Mit einer Erhöhung der Resistenz gegenüber irreversibler Desaktivierung durch Reaktion und oxidativer Regeneration jenseits von geringen Mo-Beladungen könnten somit Fortschritte für eine mögliche Aufskalierung der MDA gemacht werden.^[267] Fluidbettreaktoren wurden bereits im Labormaßstab getestet, weisen aber zu diesem Zeitpunkt noch keine ausreichende Langzeitstabilität auf. Eine Reaktionsführung mit einer integrierten Regeneration, ähnlich des Riser-Reaktors im FCC-Prozess^[123], stellt eine mögliche Lösung dieses Problems dar. Hierzu sind weitere Untersuchungen zum Ablauf des Regenerationsprozesses nötig.

5. Literaturverzeichnis

- [1] A. Behr, U. Onken (2006), 'Teil V - Chemische Prozesse' in: M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 491-529.
- [2] A. V. Milkov, *Earth Sci. Rev.* **2004**, *66* (3), 183-197.
- [3] Z. Gholami, F. Gholami, Z. Tišler, M. Vakili, *Energies* **2021**, *14* (23), 8190.
- [4] S. Chen, A. M. Abdel-Mageed, *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48* (64), 24915-24935.
- [5] N. Yusuf, F. Almomani, *Energy* **2023**, *265*, 126163.
- [6] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53* (4), 1367-1400.
- [7] S. A. C. Clark, T. J. Reddish, C. E. Brion, E. R. Davidson, R. F. Frey, *Chem. Phys.* **1990**, *143* (1), 1-10.
- [8] J. M. Galbraith, S. Shaik, D. Danovich, B. Braïda, W. Wu, P. Hiberty, D. L. Cooper, P. B. Karadakov, T. H. Dunning, *J. Chem. Ed.* **2021**, *98* (12), 3617-3620.
- [9] R. Horn, R. Schlögl, *Catal. Lett.* **2015**, *145* (1), 23-39.
- [10] E. Brocławik (1998), 'Density Functional Theory in Catalysis: Activation and Reactivity of a Hydrocarbon Molecule on a Metallic Active site' in: P.-O. Löwdin, *Advances in Quantum Chemistry*, Academic Press, *33*, 349-367.
- [11] H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (43), 10096-10115.
- [12] E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin, S. Wohlrab, *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (2), 366-381.
- [13] J. A. Labinger, J. E. Bercaw, *Nature* **2002**, *417* (6888), 507-514.
- [14] A. A. Latimer, A. Kakekhani, A. R. Kulkarni, J. K. Nørskov, *ACS Catal.* **2018**, *8* (8), 6894-6907.
- [15] V. A. Kondratenko, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *381* (1), 74-82.
- [16] M. Aschi, M. Brönstrup, M. Diefenbach, J. N. Harvey, D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37* (6), 829-832.
- [17] J. H. Lunsford, *Catal. Today* **2000**, *63* (2-4), 165-174.
- [18] A. Farsi, S. S. Mansouri, *Arab. J. Chem.* **2016**, *9*, S28-S34.
- [19] E. D. Goodman, A. A. Latimer, A.-C. Yang, L. Wu, N. Tahsini, F. Abild-Pedersen, M. Cargnello, *ACS Appl. Nano Mater.* **2018**, *1* (9), 5258-5267.
- [20] T. V. Choudhary, V. R. Choudhary, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (10), 1828-1847.
- [21] K. C. Waugh, *Catal. Today* **1992**, *15* (1), 51-75.

- [22] E. F. Sousa-Aguiar, F. B. Noronha, J. A. Faro, *Catal. Sci. Technol.* **2011**, *1* (5), 698-713.
- [23] P. Ebrahimi, A. Kumar, M. Khraisheh, *Emergent Mater.* **2020**, *3* (6), 881-917.
- [24] G. Zhao, M. Drewery, J. Mackie, T. Oliver, E. M. Kennedy, M. Stockenhuber, *Energy Technol.* **2020**, *8* (8), 1900665.
- [25] G. E. Keller, M. M. Bhasin, *J. Catal.* **1982**, *73* (1), 9-19.
- [26] H. Zimmermann, R. Walzl (2012), 'Ethylene', *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7th ed., Weinheim, Wiley-VCH, 465-529.
- [27] J. Liu, J. Yue, M. Lv, F. Wang, Y. Cui, Z. Zhang, G. Xu, *Carbon Resour. Convers.* **2022**, *5* (1), 1-14.
- [28] C. Karakaya, R. J. Kee, *Prog. Energy Combust. Sci.* **2016**, *55*, 60-97.
- [29] A. Behr, U. Onken (2006), 'Teil V - Chemische Prozesse' in: M. Baerns, A. Behr, A. Brehm, J. Gmehling, H. Hofmann, U. Onken, A. Renken, *Technische Chemie*, Weinheim, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 531-558.
- [30] M. Bender, *DGMK-Tagungsbericht 2013*, Dresden, Germany, 2 (ISBN 978-3-941721-32-6), 59-65.
- [31] T. Li, T. Shoinkhorova, J. Gascon, J. Ruiz-Martínez, *ACS Catal.* **2021**, *11* (13), 7780-7819.
- [32] S. S. Shepelev, K. G. Ione, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1983**, *23* (3), 323-325.
- [33] Y. Li, L. Su, H. Wang, H. Liu, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Catal. Lett.* **2003**, *89* (3-4), 275-279.
- [34] Y. Li, T. Wu, W. Shen, X. Bao, Y. Xu, *Catal. Lett.* **2005**, *105* (1-2), 77-82.
- [35] K. Skutil, M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.* **2006**, *87* (6), 511-521.
- [36] K. Skutil, M. Taniewski, *Fuel Process. Technol.* **2007**, *88* (9), 877-882.
- [37] L. Wang, L. Tao, M. Xie, G. Xu, J. Huang, Y. Xu, *Catal. Lett.* **1993**, *21* (1-2), 35-41.
- [38] T. Zhang, *Chem. Sci.* **2021**, *12* (38), 12529-12545.
- [39] P. Tang, Q. Zhu, Z. Wu, D. Ma, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (8), 2580-2591.
- [40] J. J. Spivey, G. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (3), 792-803.
- [41] P. Schwach, X. Pan, X. Bao, *Chem. Rev.* **2017**, *117* (13), 8497-8520.
- [42] N. Kosinov, E. J. M. Hensen, *Adv. Mater.* **2020**, *32* (44), 2002565.
- [43] S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* **1999**, *181* (2), 175-188.
- [44] D. Ma, Y. Shu, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao, *J. Catal.* **2000**, *194* (1), 105-114.

- [45] S. Kanitkar, M. A. Abedin, S. Bhattar, J. J. Spivey, *Appl. Catal. A: Gen.* **2019**, *575*, 25-37.
- [46] C. W. Kim, N. H. Heo, K. Seff, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (50), 24823-24838.
- [47] L. Óvári, F. Solymosi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *207* (1), 35-40.
- [48] R. W. Borry, Y. H. Kim, A. Huffsmith, J. A. Reimer, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (28), 5787-5796.
- [49] D. Ma, Q. Zhu, Z. Wu, D. Zhou, Y. Shu, Q. Xin, Y. Xu, X. Bao, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (16), 3102-3109.
- [50] J. Gao, Y. Zheng, J.-M. Jehng, Y. Tang, I. E. Wachs, S. G. Podkolzin, *Science* **2015**, *348* (6235), 686-690.
- [51] L. Y. Chen, L. W. Lin, Z. S. Xu, X. S. Li, T. Zhang, *J. Catal.* **1995**, *157* (1), 190-200.
- [52] H. Zheng, D. Ma, X. Bao, J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang, C. H. F. Peden, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (12), 3722-3723.
- [53] M. Agote-Arán, R. E. Fletcher, M. Briceno, A. B. Kroner, I. V. Sazanovich, B. Slater, M. E. Rivas, A. W. J. Smith, P. Collier, I. Lezcano-González, A. M. Beale, *ChemCatChem* **2020**, *12* (1), 294-304.
- [54] V. Ramasubramanian, H. Ramsurn, G. L. Price, *J. Energy Chem.* **2019**, *34*, 20-32.
- [55] L. Liu, D. Ma, H. Chen, H. Zheng, M. Cheng, Y. Xu, X. Bao, *Catal. Lett.* **2006**, *108* (1-2), 25-30.
- [56] N. Pasupulety, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, H. Driss, L. A. Petrov, *Arab. J. Chem.* **2020**, *13* (5), 5199-5207.
- [57] Y. Xu, Y. Shu, S. Liu, J. Huang, X. Guo, *Catal. Lett.* **1995**, *35* (3), 233-243.
- [58] Y. Liu, H. Zhang, A. S. G. Wijpkema, F. J. A. G. Coumans, L. Meng, E. A. Uslamin, A. Longo, E. J. M. Hensen, N. Kosinov, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28* (5), e202103894.
- [59] W. Li, G. D. Meitzner, R. W. Borry, E. Iglesia, *J. Catal.* **2000**, *191* (2), 373-383.
- [60] H. Jiang, Z. Zhang, J. Ji, *Adv. Mater. Res.* **2012**, *560-561*, 24-27.
- [61] H. Liu, X. Bao, Y. Xu, *J. Catal.* **2006**, *239* (2), 441-450.
- [62] N. Kosinov, F. J. A. G. Coumans, G. Li, E. Uslamin, B. Mezari, A. S. G. Wijpkema, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, *J. Catal.* **2017**, *346*, 125-133.
- [63] N. A. Mamonov, E. V. Fadeeva, D. A. Grigoriev, M. N. Mikhailov, L. M. Kustov, S. A. Alkhimov, *Russ. Chem. Rev.* **2013**, *82* (6), 567-585, 519 pp.
- [64] C. D. Baertsch, H. H. Funke, J. L. Falconer, R. D. Noble, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (18), 7676-7679.

- [65] D. Ma, Y. Shu, X. Han, X. Liu, Y. Xu, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (9), 1786-1793.
- [66] A. Martinez, E. Peris, G. Sastre, *Catal. Today* **2005**, *107-108*, 676-684.
- [67] H. Liu, S. Yang, S. Wu, F. Shang, X. Yu, C. Xu, J. Guan, Q. Kan, *Energy* **2011**, *36* (3), 1582-1589.
- [68] J. Hu, S. Wu, H. Liu, H. Ding, Z. Li, J. Guan, Q. Kan, *RSC Adv.* **2014**, *4* (51), 26577-26584.
- [69] W. Ding, G. D. Meitzner, E. Iglesia, *J. Catal.* **2002**, *206* (1), 14-22.
- [70] A. Sarioglan, A. Erdem-Senatalar, O. Tunc Savasci, Y. B. Taarit, *J. Catal.* **2004**, *226* (1), 210-214.
- [71] C. H. L. Tempelman, V. O. de Rodrigues, E. R. H. van Eck, P. C. M. M. Magusin, E. J. M. Hensen, *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *203*, 259-273.
- [72] N. Kosinov, F. J. A. G. Coumans, E. A. Uslamin, A. S. G. Wijkema, B. Mezari, E. J. M. Hensen, *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 520-529.
- [73] A. Smieskova, P. Hudec, N. Kumar, T. Salmi, D. Y. Murzin, V. Jorik, *Appl. Catal. A: Gen.* **2010**, *377* (1-2), 83-91.
- [74] J. Bai, S. Liu, S. Xie, L. Xu, L. Lin, *Catal. Lett.* **2003**, *90* (3), 123-130.
- [75] H. Liu, Q. Kan, *Appl. Petrochem. Res.* **2017**, *7*, 97-105.
- [76] D. Fu, J. J. E. Maris, K. Stanciakova, N. Nikolopoulos, O. van der Heijden, L. D. B. Mandemaker, M. E. Siemons, D. Salas Pastene, L. C. Kapitein, F. T. Rabouw, F. Meirer, B. M. Weckhuysen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61* (5), e202114388.
- [77] H. Liu, S. Yang, J. Hu, F. Shang, Z. Li, C. Xu, J. Guan, Q. Kan, *Fuel Process. Technol.* **2012**, *96*, 195-202.
- [78] A. Martinez, E. Peris, M. Derewinski, A. Burkat-Dulak, *Catal. Today* **2011**, *169* (1), 75-84.
- [79] L. Su, L. Liu, J. Zhuang, H. Wang, Y. Li, W. Shen, Y. Xu, X. Bao, *Catal. Lett.* **2003**, *91* (3), 155-167.
- [80] D. Mishra, S. Mishra, A. Modak, K. K. Pant, X. S. Zhao, *Fuel Process. Technol.* **2022**, *235*, 107387.
- [81] Y. Wu, L. Emdadi, Z. Wang, W. Fan, D. Liu, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *470*, 344-354.
- [82] Z. Jin, S. Liu, L. Qin, Z. Liu, Y. Wang, Z. Xie, X. Wang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, *453*, 295-301.
- [83] N. Wang, X. Dong, L. Liu, D. Cai, Q. Cheng, J. Wang, Y. Hou, A.-H. Emwas, J. Gascon, Y. Han, *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2* (1), 100309.
- [84] G. Xu, J. Zhu, X. Zhu, *ChemistrySelect* **2022**, *7* (43), e202202460.

- [85] Y. Sun, L. Wei, Z. Zhang, H. Zhang, Y. Li, *Energy Fuels* **2023**, *37* (3), 1657-1677.
- [86] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *Top. Catal.* **1996**, *3* (3), 289-297.
- [87] L. Wang, Y. Xu, S.-T. Wong, W. Cui, X. Guo, *Appl. Catal. A: Gen.* **1997**, *152* (2), 173-182.
- [88] Y. Shu, Y. Xu, S.-T. Wong, L. Wang, X. Guo, *J. Catal.* **1997**, *170* (1), 11-19.
- [89] E. V. Fadeeva, O. P. Tkachenko, A. V. Kucherov, A. P. Barkova, M. N. Mikhailov, A. M. Kuli-zade, M. M. Akhmedov, L. M. Kustova, *Russ. Chem. Bull.* **2012**, *61* (12), 2230-2235.
- [90] E. V. Fadeeva, N. A. Mamonov, L. M. Kustov, M. N. Mikhailov, *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62* (9), 1967-1973.
- [91] A. S. Rocha, V. L. S. Teixeira da Silva, J. G. Eon, S. M. C. de Menezes, A. C. Faro, A. B. Rocha, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (32), 15803-15811.
- [92] I. Vollmer, B. van der Linden, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia, I. Yarulina, E. Abou-Hamad, Y. G. Sneider, A. I. Olivos Suarez, J.-L. Hazemann, F. Kapteijn, J. Gascon, *Chem. Sci.* **2018**, *9* (21), 4801-4807.
- [93] I. Lezcano-González, R. Oord, M. Rovezzi, P. Glatzel, S. W. Botchway, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (17), 5215-5219.
- [94] T. S. Khan, S. Balyan, S. Mishra, K. K. Pant, M. A. Haider, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (22), 11754-11764.
- [95] Y. Zheng, Y. Tang, J. R. Gallagher, J. Gao, J. T. Miller, I. E. Wachs, S. G. Podkolzin, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (36), 22281-22292.
- [96] G. Li, I. Vollmer, C. Liu, J. Gascon, E. A. Pidko, *ACS Catal.* **2019**, *9* (9), 8731-8737.
- [97] A. Beuque, H. Hao, E. Berrier, N. Batalha, A. Sachse, J.-F. Paul, L. Pinard, *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *309*, 121274.
- [98] D. Zhou, S. Zuo, S. Xing, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (6), 4060-4070.
- [99] W. Ding, S. Li, G. D Meitzner, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (2), 506-513.
- [100] M. Agote-Arán, A. B. Kroner, H. U. Islam, W. A. Sławiński, D. S. Wragg, I. Lezcano-González, A. M. Beale, *ChemCatChem* **2019**, *11* (1), 473-480.
- [101] Y. Xu, S. Liu, X. Guo, L. Wang, M. Xie, *Catal. Lett.* **1994**, *30* (1), 135-149.
- [102] N. K. Razdan, A. Bhan, *J. Catal.* **2020**, *389*, 667-676.
- [103] F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó, *Catal. Lett.* **1999**, *57* (3), 103-107.
- [104] F. Solymosi, L. Bugyi, A. Oszkó, I. Horváth, *J. Catal.* **1999**, *185* (1), 160-169.
- [105] K. S. Wong, J. W. Thybaut, E. Tangstad, M. W. Stöcker, G. B. Marin, *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *164*, 302-312.

- [106] C. Karakaya, H. Zhu, R. J. Kee, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *123*, 474-486.
- [107] C. Karakaya, S. H. Morejudo, H. Zhu, R. J. Kee, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55* (37), 9895-9906.
- [108] H. S. Lacheen, E. Iglesia, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (3), 538-547.
- [109] S. Peters, B. Kunkel, C. T. Cakir, A. Kabelitz, S. Witte, T. Bernstein, S. Bartling, M. Radtke, F. Emmerling, A. M. Abdel-Mageed, S. Wohlrab, A. Guilherme Buzanich, *Chem. Commun.* **2023**, *59* (81), 12120-12123.
- [110] J.-P. Tessonier, B. Louis, S. Walspurger, J. Sommer, M.-J. Ledoux, C. Pham-Huu, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (21), 10390-10395.
- [111] J.-P. Tessonier, B. Louis, S. Rigolet, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *336* (1), 79-88.
- [112] J. Gao, Y. Zheng, G. B. Fitzgerald, J. de Joannis, Y. Tang, I. E. Wachs, S. G. Podkolzin, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (9), 4670-4679.
- [113] D. Wang, J. H. Lunsford, M. P. Rosynek, *J. Catal.* **1997**, *169* (1), 347-358.
- [114] H. Jiang, L. Wang, W. Cui, Y. Xu, *Catal. Lett.* **1999**, *57* (3), 95-102.
- [115] N. Kosinov, E. A. Uslamin, F. J. A. G. Coumans, A. S. G. Wijkema, R. Y. Rohling, E. J. M. Hensen, *ACS Catal.* **2018**, *8* (9), 8459-8467.
- [116] N. Kosinov, A. S. G. Wijkema, E. A. Uslamin, R. Rohling, F. J. A. G. Coumans, B. Mezari, A. Parastaev, A. S. Poryvaev, M. V. Fedin, E. A. Pidko, E. J. M. Hensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57* (4), 1016-1020.
- [117] N. Kosinov, E. A. Uslamin, L. Meng, A. Parastaev, Y. Liu, E. J. M. Hensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58* (21), 7068-7072.
- [118] S. Ilias, A. Bhan, *ACS Catal.* **2013**, *3* (1), 18-31.
- [119] E. A. Uslamin, H. Saito, Y. Sekine, E. J. M. Hensen, N. Kosinov, *Catal. Today* **2021**, *369*, 184-192.
- [120] K. Lee, S. B. Hong, *ACS Catal.* **2019**, *9* (12), 10640-10648.
- [121] Z. Luo, K. Lu, Y. Yang, S. Li, G. Li, *RSC Adv.* **2019**, *9* (55), 31960-31968.
- [122] S. J. Han, S. K. Kim, A. Hwang, S. Kim, D.-Y. Hong, G. Kwak, K.-W. Jun, Y. T. Kim, *Appl. Catal. B: Environ.* **2019**, *241*, 305-318.
- [123] H. S. Cerqueira, G. Caeiro, L. Costa, F. Ramôa Ribeiro, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2008**, *292* (1), 1-13.
- [124] D. Ma, D. Wang, L. Su, Y. Shu, Y. Xu, X. Bao, *J. Catal.* **2002**, *208* (2), 260-269.
- [125] B. S. Liu, L. Jiang, H. Sun, C. T. Au, *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (11), 5092-5100.

- [126] E. V. Matus, O. B. Sukhova, I. Z. Ismagilov, V. I. Zaikovskii, M. A. Kerzhentsev, Z. R. Ismagilov, K. D. Dosumov, A. G. Mustafin, *Eurasian Chem.-Technol. J.* **2010**, *12* (1), 1-8.
- [127] B. M. Weckhuysen, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *Catal. Lett.* **1998**, *52* (1), 31-36.
- [128] Y. Song, Y. Xu, Y. Suzuki, H. Nakagome, Z.-G. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *482*, 387-396.
- [129] Y. Song, Q. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, K. Matsuoka, Z.-G. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2017**, *530*, 12-20.
- [130] C. H. L. Tempelman, E. J. M. Hensen, *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, *176-177*, 731-739.
- [131] Z. R. Ismagilov, L. T. Tsikoza, E. V. Matus, G. S. Litvak, I. Z. Ismagilov, O. B. Sukhova, *Eurasian Chem.-Technol. J.* **2005**, *7* (2), 115-121.
- [132] H. Ma, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Catal. Lett.* **2003**, *89* (1), 143-146.
- [133] H. Ma, R. Kojima, S. Kikuchi, M. Ichikawa, *Catal. Lett.* **2005**, *104* (1), 63-66.
- [134] Y. Song, Y. Xu, Y. Suzuki, H. Nakagome, X. Ma, Z.-G. Zhang, *J. Catal.* **2015**, *330*, 261-272.
- [135] E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, O. B. Sukhova, V. I. Zaikovskii, L. T. Tsikoza, Z. R. Ismagilov, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2007**, *46* (12), 4063-4074.
- [136] R. Ohnishi, S. Liu, Q. Dong, L. Wang, M. Ichikawa, *J. Catal.* **1999**, *182* (1), 92-103.
- [137] D. Ma, Y. Lu, L. Su, Z. Xu, Z. Tian, Y. Xu, L. Lin, X. Bao, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (34), 8524-8530.
- [138] S. S. Masiero, N. R. Marcilio, O. W. Perez-Lopez, *Catal. Lett.* **2009**, *131* (1-2), 194-202.
- [139] C. Sun, G. Fang, X. Guo, Y. Hu, S. Ma, T. Yang, J. Han, H. Ma, D. Tan, X. Bao, *J. Energy Chem.* **2015**, *24* (3), 257-263.
- [140] N. Kosinov, F. J. A. G. Coumans, E. A. Uslamin, F. Kapteijn, E. J. M. Hensen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (48), 15086-15090.
- [141] M. Guisnet, P. Magnoux, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *212* (1), 83-96.
- [142] S. Kikuchi, R. Kojima, H. Ma, J. Bai, M. Ichikawa, *J. Catal.* **2006**, *242* (2), 349-356.
- [143] T. C. Hoff, R. Thilakarathne, D. W. Gardner, R. C. Brown, J.-P. Tessonnier, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (36), 20103-20113.
- [144] Z. R. Ismagilov, E. V. Matus, L. T. Tsikoza, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1* (5), 526-541.
- [145] H. C. Zeng, *J. Cryst. Growth* **1998**, *186* (3), 393-402.

- [146] V. T. T. Ha, A. Sarioglan, A. Erdem-Senatalar, Y. Ben Taarit, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, 378, 279-284.
- [147] Z. R. Ismagilov, E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, M. A. Kerzhentsev, V. I. Zailovskii, K. D. Dosumov, A. G. Mustafin, *Eurasian Chem.-Technol. J.* **2010**, 12 (1), 9-16.
- [148] M. T. Portilla, F. J. Llopis, C. Martinez, *Catal. Sci. Technol.* **2015**, 5 (7), 3806-3821.
- [149] K. Honda, T. Yoshida, Z.-G. Zhang, *Catal. Commun.* **2003**, 4 (1), 21-26.
- [150] Y. Xu, J. Lu, J. Wang, Y. Suzuki, Z.-G. Zhang, *Chem. Eng. J.* **2011**, 168 (1), 390-402.
- [151] Y. Cui, Y. Xu, J. Lu, Y. Suzuki, Z.-G. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 393 (1-2), 348-358.
- [152] Y. Xu, J. Wang, Y. Suzuki, Z.-G. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2011**, 409-410, 181-193.
- [153] Y. Xu, J. Wang, Y. Suzuki, Z.-G. Zhang, *Catal. Today* **2012**, 185 (1), 41-46.
- [154] Y. Xu, Y. Suzuki, Z.-G. Zhang, *Appl. Catal. A: Gen.* **2013**, 452, 105-116.
- [155] Y. Xu, Y. Song, Y. Suzuki, Z.-G. Zhang, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, 4 (10), 3644-3656.
- [156] W. Karim, C. Spreafico, A. Kleibert, J. Gobrecht, J. VandeVondele, Y. Ekinci, J. A. van Bokhoven, *Nature* **2017**, 541 (7635), 68-71.
- [157] M. Xiong, Z. Gao, Y. Qin, *ACS Catal.* **2021**, 11 (5), 3159-3172.
- [158] W. C. Conner, Jr., J. L. Falconer, *Chem. Rev.* **1995**, 95 (3), 759-788.
- [159] S. Ma, X. Guo, L. Zhao, S. Scott, X. Bao, *J. Energy Chem.* **2013**, 22 (1), 1-20.
- [160] S. T. Hussain, G. Hasan, *Open Catal. J.* **2011**, 4, 36-42.
- [161] A. Martinez, E. Peris, *Appl. Catal. A: Gen.* **2016**, 515, 32-44.
- [162] X. Cheng, P. Yan, X. Zhang, F. Yang, C. Dai, D. Li, X.-X. Ma, *Mol. Catal.* **2017**, 437, 114-120.
- [163] V. Ramasubramanian, D. J. Lienhard, H. Ramsurn, G. L. Price, *Catal. Lett.* **2019**, 149 (4), 950-964.
- [164] S. Burns, J. S. J. Hargreaves, P. Pal, K. M. Parida, S. Parija, *Catal. Today* **2006**, 114 (4), 383-387.
- [165] S. Burns, J. S. J. Hargreaves, P. Pal, K. M. Parida, S. Parija, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2006**, 245 (1-2), 141-146.
- [166] Y. Zhang, D. Wang, J. Fei, X. Zheng, *Aus. J. Chem.* **2002**, 55 (8), 531-534.
- [167] T. Kubota, O. Nobuyuki, Y. Nakahara, M. Yanagimoto, Y. Okamoto, *J. Jpn. Pet. Inst.* **2006**, 49 (3), 127-133.
- [168] A. K. Aboul-Gheit, A. E. Awadallah, *J. Nat. Gas Chem.* **2009**, 18 (1), 71-77.

- [169] V. Fila, M. Bernauer, B. Bernauer, Z. Sobalik, *Catal. Today* **2015**, *256*, Part 2, 269-275.
- [170] S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Chem. Commun.* **1997**, 1455-1456.
- [171] A. K. Aboul-Gheit, M. S. El-Masry, A. E. Awadallah, *Fuel Process. Technol.* **2012**, *102*, 24-29.
- [172] V. Abdelsayed, D. Shekhawat, M. W. Smith, *Fuel* **2015**, *139*, 401-410.
- [173] K. Sun, W. Gong, K. Gasem, H. Adidharma, M. Fan, R. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (40), 11398-11412.
- [174] A. Sridhar, M. Rahman, S. J. Khatib, *ChemCatChem* **2018**, *10*, 2571-2583.
- [175] D. Bajec, A. Kostyniuk, A. Pohar, B. Likozar, *Int. J. Energy Res.* **2019**, *43* (13), 6852-6868.
- [176] A. Sridhar, M. Rahman, A. Infantes-Molina, B. J. Wylie, C. G. Borcik, S. J. Khatib, *Appl. Catal. A: Gen.* **2020**, *589*, 117247.
- [177] A. V. Vosmerikov, V. I. Zaikovskii, L. L. Korobitsyna, G. V. Echevskii, V. V. Kozlov, Y. E. Barbashin, S. P. Zhuravkov, *Kinet. Catal.* **2009**, *50* (5), 725-733.
- [178] S. Li, C. Zhang, Q. Kan, D. Wang, T. Wu, L. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* **1999**, *187* (2), 199-206.
- [179] S. Qi, B. Yang, *Catal. Today* **2004**, *98* (4), 639-645.
- [180] A. K. Aboul-Gheit, A. E. Awadallah, A. A. Aboul-Enein, A.-L. H. Mahmoud, *Fuel* **2011**, *90* (10), 3040-3046.
- [181] Y. Zhang, D. Wang, J. Fei, X. Zheng, *J. Nat. Gas Chem.* **2003**, *12* (2), 145-149.
- [182] Y.-P. Zhang, D.-j. Wang, J.-h. Fei, X.-m. Zheng, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2001**, *74* (1), 151-161.
- [183] B. Liu, Y. Yang, A. Sayari, *Appl. Catal. A: Gen.* **2001**, *214* (1), 95-102.
- [184] A. C. C. Rodrigues, J. L. F. Monteiro, *React. Kinet. Mech. Catal.* **2012**, *105* (2), 441-450.
- [185] N. Pasupulety, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, H. Driss, L. A. Petrov, *J. Mater. Res. Technol.* **2021**, *14*, 363-373.
- [186] M. C. Iliuta, F. Larachi, B. P. A. Grandjean, I. Iliuta, A. Sayari, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41* (10), 2371-2378.
- [187] M. C. Iliuta, I. Iliuta, B. P. A. Grandjean, F. Larachi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, *42* (14), 3203-3209.
- [188] R. Kojima, S. Kikuchi, H. Ma, J. Bai, M. Ichikawa, *Catal. Lett.* **2006**, *110* (1-2), 15-21.

- [189] A. K. Aboul-Gheit, A. E. Awadallah, S. M. El-Kossy, A.-L. H. Mahmoud, *J. Nat. Gas Chem.* **2008**, *17* (4), 337-343.
- [190] M. W. Ngobeni, A. F. Carley, M. S. Scurrrell, C. P. Nicolaidis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2009**, *305* (1), 40-46.
- [191] Y. Zhang, M. Kidder, R. E. Ruther, J. Nanda, G. S. Foo, Z. Wu, C. K. Narula, *Catal. Lett.* **2016**, *146* (10), 1903-1909.
- [192] T. E. Tshabalala, N. J. Coville, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *485*, 238-244.
- [193] T. E. Tshabalala, N. J. Coville, J. A. Anderson, M. S. Scurrrell, *Appl. Catal. A: Gen.* **2015**, *503*, 218-226.
- [194] S.-T. Wong, Y. Xu, L. Wang, S. Liu, G. Li, M. Xie, X. Guo, *Catal. Lett.* **1996**, *38* (1), 39-43.
- [195] A. A. Stepanov, V. I. Zaikovskii, L. L. Korobitsyna, A. V. Vosmerikov, *Pet. Chem.* **2019**, *59* (1), 91-98.
- [196] L. Chen, L. Lin, Z. Xu, T. Zhang, X. Li, *Catal. Lett.* **1996**, *39* (3), 169-172.
- [197] B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek, J. H. Lunsford, *J. Catal.* **1998**, *175* (2), 338-346.
- [198] J. Gao, Y. Zheng, Y. Tang, J.-M. Jehng, R. Grybos, J. Handzlik, I. E. Wachs, S. G. Podkolzin, *ACS Catal.* **2015**, *5* (5), 3078-3092.
- [199] P. L. Tan, C. T. Au, S. Y. Lai, *Catal. Lett.* **2006**, *112* (3-4), 239-245.
- [200] T. E. Tshabalala, N. J. Coville, M. S. Scurrrell, *Catal. Commun.* **2016**, *78*, 37-43.
- [201] T. H. Lim, D. H. Kim, *Appl. Catal. A: Gen.* **2019**, *577*, 10-19.
- [202] Y. Lai, G. Veser, *Catal. Sci. Technol.* **2016**, *6* (14), 5440-5452.
- [203] P. Tan, *J. Catal.* **2016**, *338*, 21-29.
- [204] J.-F. Liu, L. Jin, Y. Liu, Y.-S. Qi, *Catal. Lett.* **2008**, *125* (3), 352-358.
- [205] Y. Xu, M. Chen, T. Wang, B. Liu, F. Jiang, X. Liu, *J. Catal.* **2020**, *387*, 102-118.
- [206] B. S. Liu, Y. Zhang, J. F. Liu, M. Tian, F. M. Zhang, C. T. Au, A. S. C. Cheung, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (34), 16954-16962.
- [207] M. Tian, T. Q. Zhao, P. L. Chin, B. S. Liu, A. S. C. Cheung, *Chem. Phys. Lett.* **2014**, *592*, 36-40.
- [208] Y. Lai, G. Veser, *Environ. Prog. Sustain. Energy* **2016**, *35* (2), 334-344.
- [209] H. Zhang, A. Kong, Y. Ding, C. Dai, Y. Shan, *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20* (3), 243-248.
- [210] V. R. Choudhary, K. C. Mondal, S. A. R. Mulla, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44* (28), 4381-4385.

- [211] P. He, R. Gatip, M. Yung, H. Zeng, H. Song, *Appl. Catal. B: Environ.* **2017**, *211*, 275-288.
- [212] M. V. Luzgin, A. A. Gabrienko, V. A. Rogov, A. V. Toktarev, V. N. Parmon, A. G. Stepanov, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114* (49), 21555-21561.
- [213] L. Wang, Y. Xu, M. Xie, S. Liu, L. Tao, G. Xu (1995), 'Activation and aromatization of methane and ethane over Mo(VI)/HZSM-5 and W(VI)/HZSM-5 zeolites catalysts' in: H. K. Beyer, H. G. Karge, I. Kiricsi, J. B. Nagy, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 94, 495-500.
- [214] Kusmiyati, N. A. S. Amin, *Catal. Lett.* **2005**, *102* (1-2), 69-78.
- [215] L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Catal. Lett.* **1999**, *62* (1), 29-33.
- [216] L. Wang, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J. Catal.* **2000**, *190* (2), 276-283.
- [217] R. Ohnishi, L. Xu, K. Issoh, M. Ichikawa (2001), 'Catalytic dehydrocondensation of methane towards benzene and naphthalene on zeolite-supported Re and Mo - Templating roles of micropores and novel mechanism' in: E. Iglesia, J. J. Spivey, T. H. Fleisch, *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 136, 393-398.
- [218] D. Gerceker, A. H. Motagamwala, K. R. Rivera-Dones, J. B. Miller, G. W. Huber, M. Mavrikakis, J. A. Dumesic, *ACS Catal.* **2017**, *7* (3), 2088-2100.
- [219] Y. Xiao, A. Varma, *ACS Catal.* **2018**, *8* (4), 2735-2740.
- [220] K. Sun, D. M. Ginosar, T. He, Y. Zhang, M. Fan, R. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, *57* (6), 1768-1789.
- [221] N. Elrefaei, N. Basha, M. Nounou, H. Nounou, A. Ashok, M. m. Al-Rawashdeh, *ChemCatChem* **2022**, *14* (21), e202200711.
- [222] P. Tan, *Catal. Commun.* **2018**, *103* (Supplement C), 101-104.
- [223] A. Beuque, H. Hu, E. Berrier, A. Sachse, J.-F. Paul, L. Pinard, *Catal. Today* **2022**, *405-406*, 168-181.
- [224] J. Hu, S. Wu, Y. Ma, X. Yang, Z. Li, H. Liu, Q. Huo, J. Guan, Q. Kan, *New J. Chem.* **2015**, *39* (7), 5459-5469.
- [225] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9-10), 1051-1069.
- [226] A. Kostyniuk, D. Key, M. Mdleleni, *J. Saudi Chem. Soc.* **2019**, *23* (5), 612-626.
- [227] S. Peters, C. Rieg, S. Bartling, M. Parlinska-Wojtan, M. Dyballa, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, *ACS Catal.* **2023**, *13* (19), 13056-13070.
- [228] J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang, C. H. F. Peden, H. Zheng, D. Ma, X. Bao, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (7), 2936-2942.
- [229] D. Zhou, D. Ma, X. Liu, X. Bao, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *168* (1), 225-232.

- [230] F. Solymosi, J. Cserenyi, A. Szoke, T. Bansagi, A. Oszko, *J. Catal.* **1997**, *165* (2), 150-161.
- [231] S. Peters, S. Bartling, M. Parlinska-Wojtan, A. Wotzka, A. Guilherme Buzanich, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 8869-8884.
- [232] M. E. Smith, E. R. H. van Eck, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **1999**, *34* (2), 159-201.
- [233] M. Rahman, A. Sridhar, S. J. Khatib, *Appl. Catal. A: Gen.* **2018**, *558*, 67-80.
- [234] C. Rieg, Z. Li, A. Kurtz, M. Schmidt, D. Dittmann, M. Benz, M. Dyballa, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *125* (1), 515-525.
- [235] C. P. Grey, A. J. Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (31), 8232-8242.
- [236] C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, A. Kurtz, E. Kaya, S. Peters, B. Kunkel, M. Parlinska-Wojtan, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, M. Dyballa, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (31), 13213-13223.
- [237] K. Shen, X. Liu, G. Lu, Y. Miao, Y. Guo, Y. Wang, Y. Guo, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2013**, *373*, 78-84.
- [238] T. Sun, S. Xu, D. Xiao, Z. Liu, G. Li, A. Zheng, W. Liu, Z. Xu, Y. Cao, Q. Guo, N. Wang, Y. Wei, Z. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (46), 20672-20681.
- [239] G. Brauer, A. Simon (**1981**), 'Vanadium, Niob, Tantal' in: G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed., Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 3, 1462-1466.
- [240] V. L. S. Teixeira da Silva, M. Schmal, S. T. Oyama, *J. Solid State Chem.* **1996**, *123* (1), 168-182.
- [241] V. L. S. Teixeira da Silva, M. Schmal, V. Schwartz, S. T. Oyama, *J. Mater. Res.* **1998**, *13* (7), 1977-1988.
- [242] I. Vollmer, E. Abou-Hamad, J. Gascon, F. Kapteijn, *ChemCatChem* **2020**, *12* (2), 544-549.
- [243] Y. Song, C. Sun, W. Shen, L. Lin, *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *317* (2), 266-274.
- [244] S. Rajagopal, H. J. Marini, J. A. Marzari, R. Miranda, *J. Catal.* **1994**, *147* (2), 417-428.
- [245] Á. López-Martín, F. Platero, G. Colón, A. Caballero, *React. Chem. Eng.* **2021**, *6* (7), 1265-1276.
- [246] A. Mehdad, R. E. Jentoft, F. C. Jentoft, *J. Catal.* **2017**, *351*, 161-173.
- [247] Y. Ogawa, Y. Xu, Z. Zhang, H. Ma, Y. Yamamoto, *Resources Chem. Mater.* **2022**, *1* (1), 80-92.
- [248] V. L. S. Teixeira da Silva, E. I. Ko, M. Schmal, S. T. Oyama, *Chem. Mater.* **1995**, *7* (1), 179-184.

- [249] I. E. Wachs, L. E. Briand, J.-M. Jehng, L. Burcham, X. Gao, *Catal. Today* **2000**, 57 (3), 323-330.
- [250] M. Ziolek, I. Sobczak, *Catal. Today* **2017**, 285, 211-225.
- [251] K. Murugappan, E. M. Anderson, D. Teschner, T. E. Jones, K. Skorupska, Y. Román-Leshkov, *Nat. Catal.* **2018**, 1 (12), 960-967.
- [252] D. O. Scanlon, G. W. Watson, D. J. Payne, G. R. Atkinson, R. G. Egdell, D. S. L. Law, *J. Phys. Chem. C* **2010**, 114 (10), 4636-4645.
- [253] B. Frank, T. P. Cotter, M. E. Schuster, R. Schlögl, A. Trunschke, *Chem. Eur. J.* **2013**, 19 (50), 16938-16945.
- [254] J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sanchez, V. Fernandez, R. Veenstra, N. Dukstiene, A. Roberts, N. Fairley, *Appl. Surf. Sci.* **2015**, 326, 151-161.
- [255] F. A. Stevie, C. L. Donley, *J. Vac. Sci. Technol. A* **2020**, 38 (6), 063204.
- [256] A. Gupta, M. Mittal, M. K. Singh, S. L. Suib, O. P. Pandey, *Sci. Rep.* **2018**, 8 (1), 13597.
- [257] V. Kumar, J. Chen, S. Li, S. Matz, V. Bhavanasi, K. Parida, K. Al-Shamery, P. S. Lee, *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8 (38), 20141-20150.
- [258] M. Wang, M. Zhu, Y. Wang, Z. Fan, S. Wu, X. Zhang, Z. Tong, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2019**, 189 (3), 960-971.
- [259] J. Halim, K. M. Cook, M. Naguib, P. Eklund, Y. Gogotsi, J. Rosen, M. W. Barsoum, *Appl. Surf. Sci.* **2016**, 362, 406-417.
- [260] C. Wan, Y. N. Regmi, B. M. Leonard, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53 (25), 6407-6410.
- [261] A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, K. V. Yusenko, T. M. Stawski, A. Kulow, C. T. Cakir, B. Röder, C. Naese, R. Britzke, M. Sintschuk, F. Emmerling, *J. Chem. Phys.* **2023**, 158 (24), 244202.
- [262] A. Gaur, M. Stehle, K. V. Raun, J. Thrane, A. D. Jensen, J.-D. Grunwaldt, M. Høj, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 22 (20), 11713-11723.
- [263] T. Xiao, A. P. E. York, K. S. Coleman, J. B. Claridge, J. Sloan, J. Charnock, M. L. H. Green, *J. Mater. Chem.* **2001**, 11 (12), 3094-3098.
- [264] S. Peters, B. Kunkel, C. T. Cakir, A. Kabelitz, S. Witte, T. Bernstein, S. Bartling, M. Radtke, F. Emmerling, A. M. Abdel-Mageed, S. Wohlrab, A. Guilherme Buzanich, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 4618-4619.
- [265] C. Doornkamp, V. Ponec, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 162 (1), 19-32.
- [266] I. Vollmer, N. Kosinov, Á. Szécsényi, G. Li, I. Yarulina, E. Abou-Hamad, A. Gurinov, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia, J.-L. Hazemann, E. Pidko, E. Hensen, F. Kapteijn, J. Gascon, *J. Catal.* **2019**, 370, 321-331.
- [267] Z.-G. Zhang, *Carbon Resour. Convers.* **2019**, 2 (3), 157-174.

- [268] U. Dingerdissen, A. Martin, D. Herein, H. J. Wernicke (2008), 'The Development of Industrial Heterogeneous Catalysis' in: G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, J. Weitkamp, *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed., Weinheim, Wiley-VCH, 1, 37-56.
- [269] X. Li, C. Gu, B. Zhong, *Fenzi Cuihua* **1992**, 6, 104-111.
- [270] K. W. Bullins, T. T. S. Huang, S. J. Kirkby, *Int. J. Quantum Chem.* **2009**, 109 (6), 1322-1327.
- [271] G. Andersson, A. Magnéli, *Acta Chem. Scand.* **1950**, 4, 793-797.
- [272] A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 (12), 4837-4843.
- [273] C. Bornes, J. A. Amelse, M. Peacock, C. L. Marshall, M. M. Schwartz, C. F. G. C. Geraldes, J. Rocha, L. Mafra, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, 2020 (19), 1860-1866.
- [274] V. D. Chinh, A. Broggi, L. Di Palma, M. Scarsella, G. Speranza, G. Vilardi, P. N. Thang, *J. Electron. Mater.* **2018**, 47 (4), 2215-2224.
- [275] M. Ivanovskaya, E. Ovodok, D. Kotsikau, I. Azarko, M. Micusik, M. Omastova, V. Golovanov, *RSC Adv.* **2020**, 10 (43), 25602-25608.
- [276] P. Ehrlich, H. Kühnl (1978), 'Titan, Zirkonium, Hafnium' in: G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, 3rd ed., Stuttgart, Ferdinand Enke Verlag, 2, 1364-1366.

6. Anhang

Tabelle A1: Bruttoreaktionsgleichungen sowie Standardreaktionsenthalpien diverser methanbasierter Prozesse.

$\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -803 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.1)
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + 1.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -481 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.2)
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightleftharpoons \text{HCN}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = +251 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.3)
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = +206 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.4)
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{CO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = +247 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.5)
$\text{CH}_4(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -36 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.6)
$\text{CO}(\text{g}) + 2 \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -91 \text{ kJ mol}^{-1}$ [268]	(A.7)
$n \text{CO}(\text{g}) + 2n \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons (\text{CH}_2)_n + n \text{H}_2\text{O}(\text{g})$		(A.8)
$\text{CO}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{CO}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -41 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.9)
$\text{CH}_4(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -126 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.10)
$\text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -368 \text{ kJ mol}^{-1}$ [9]	(A.11)
$2 \text{CH}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -281 \text{ kJ mol}^{-1}$ [28]	(A.12)
$2 \text{CH}_4(\text{g}) + 0.5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$	$\Delta H_r^\circ = -177 \text{ kJ mol}^{-1}$ [28]	(A.13)

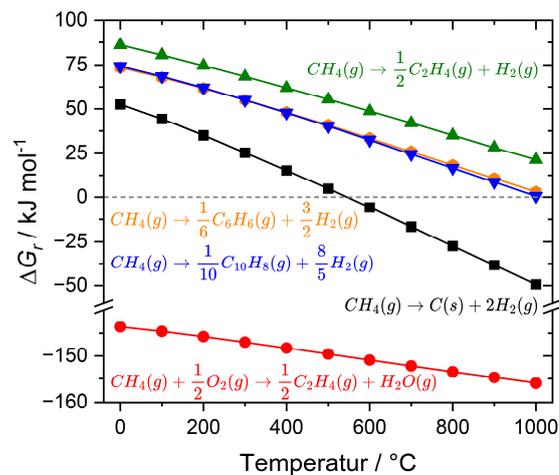


Abbildung A1: Übersicht der Gibbsschen freien Enthalpien ΔG_r für exemplarische Reaktionen des Methans in Abhängigkeit von der Temperatur, berechnet mit HSC Chemistry Software. Angelehnt an eine Darstellung von Pan und Bao et al. [41].

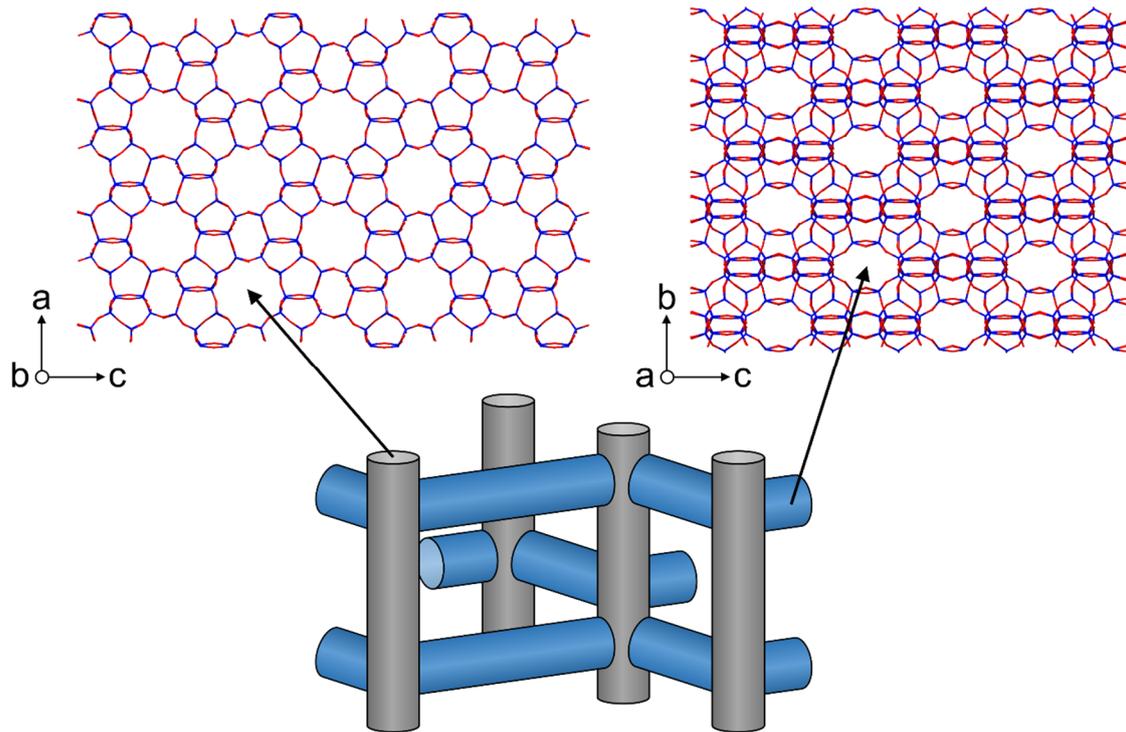


Abbildung A2: Schematische Struktur der Porensysteme von ZSM-5: gerade Kanäle (Kristallstruktur oben links, graue Zylinder) und sinusoidale Kanäle (Kristallstruktur oben rechts, blaue Zylinder). Strukturdaten stammen ursprünglich aus der Referenz ^[269] und wurden mit der Software Diamond 4.6.8 dargestellt. Die kristallographischen Daten wurden von der Crystallography Open Database (<https://crystallography.net/cod/1540267.html>, 03.04.2024) abgerufen und sind *public domain* (lizensiert unter CC0; <https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/>).

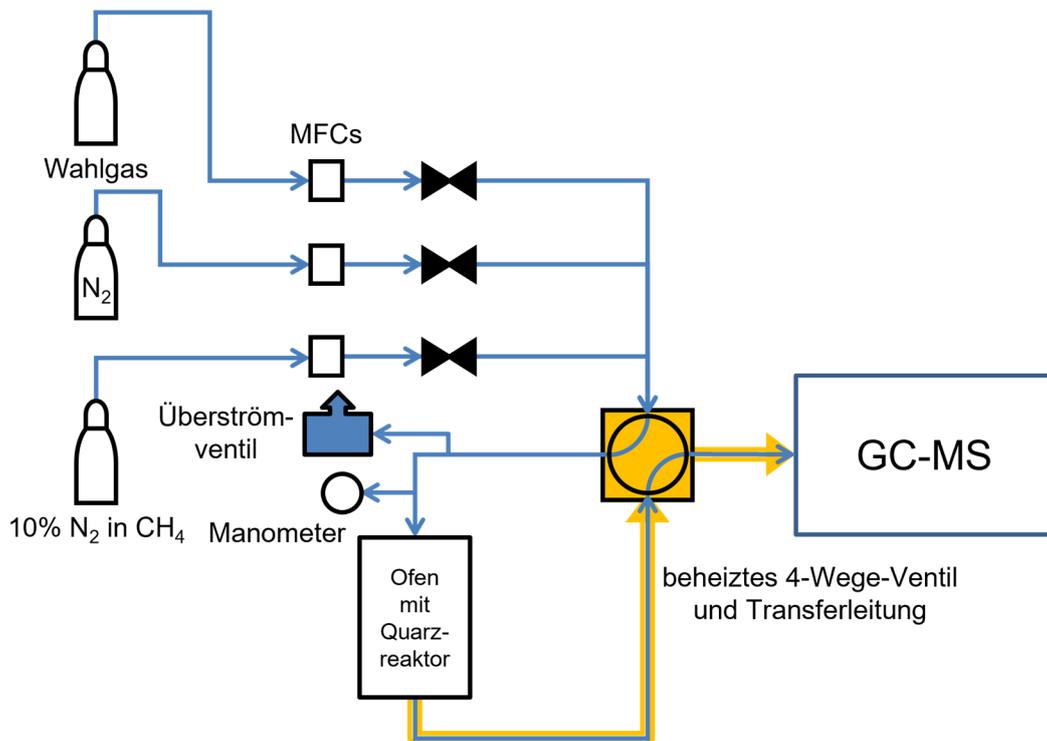


Abbildung A3: Schematische Darstellung der verwendeten MDA-Versuchsanlage. Übersetzt und adaptiert mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

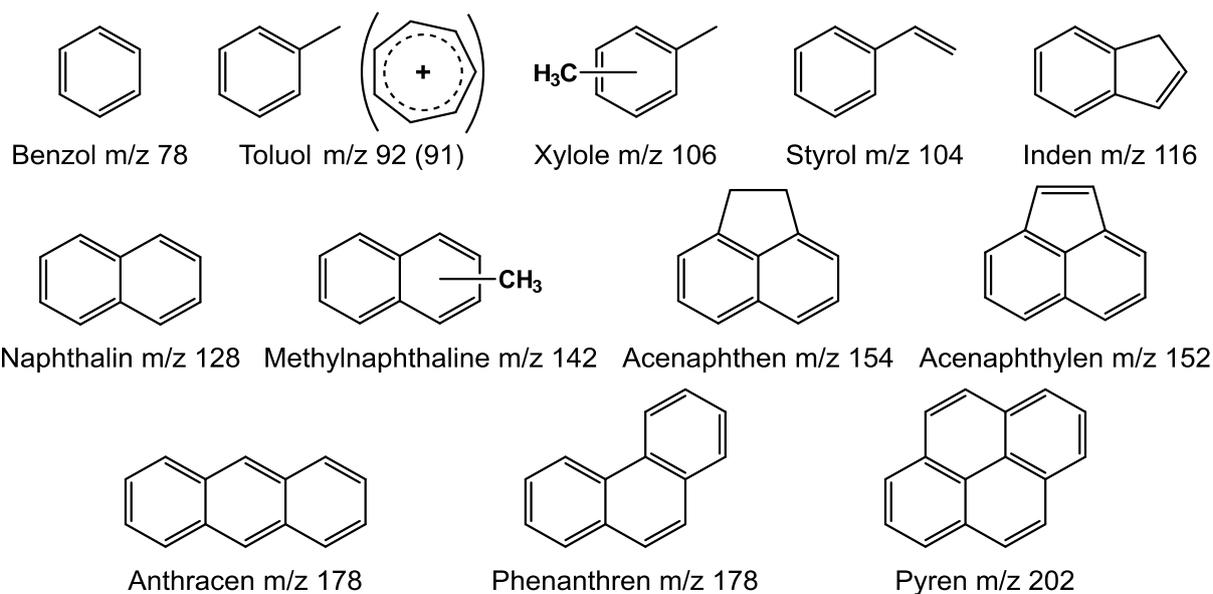


Abbildung A4: Gefundene aromatische Produkte sowie deren jeweiliges Masse-Ladungsverhältnis im Massenspektrometer. Aufgrund des Auftretens von Acenaphthylen (m/z 152) und der Fragmentierung zu Naphthalin (m/z 128) wird m/z 154 dem Acenaphthen statt Biphenyl zugeordnet. Das Tropyliumion (m/z 91) wird aus ionisiertem Toluol gebildet.^[270]

Tabelle A2: Liste der hergestellten Katalysatoren für die Bestimmung der optimalen Mo-Beladung von HZSM-5 inklusive mittels ICP gemessene Beladung und berechnetem molarem Al / Mo-Verhältnis (bei Al-Gehalt von 2.67 wt% im HZSM-5 und Mo als MoO₃).

Probe	Katalysator	gemessene Beladung (ICP)	Al / Mo-Verhältnis
3.5Mo	3.5 wt% Mo/HZSM-5	3.6 wt%	2.50
4Mo	4 wt% Mo/HZSM-5	4.4 wt%	2.02
4.5Mo	4.5 wt% Mo/HZSM-5	5.2 wt%	1.69
5Mo	5 wt% Mo/HZSM-5	5.8 wt%	1.51
6Mo	6 wt% Mo/HZSM-5	6.5 wt%	1.33
8Mo	8 wt% Mo/HZSM-5	8.4 wt%	1.00
10Mo	10 wt% Mo/HZSM-5	10.0 wt%	0.83
12Mo	12 wt% Mo/HZSM-5	13.1 wt%	0.61
15Mo	15 wt% Mo/HZSM-5	15.1 wt%	0.51

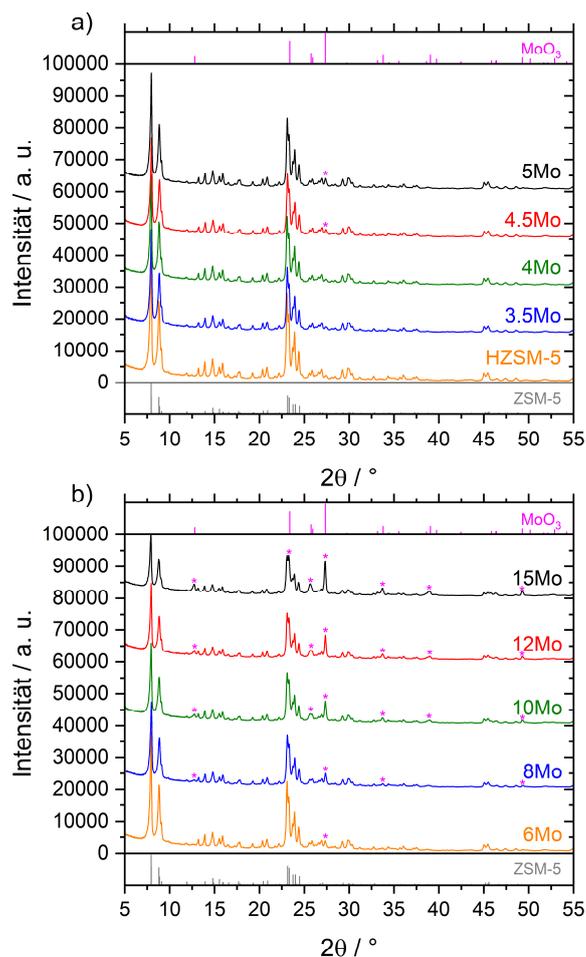


Abbildung A5: Röntgendiffraktogramme der unterschiedlich beladenen HZSM-5-Katalysatoren, aufgenommen mit Cu K α Strahlung: a) Trägermaterial HZSM-5 sowie Beladungen bis nominell 5 wt%; b) Beladungen bis nominell 15 wt%. Als Referenzen sind Beugungsmuster für orthorhombischen ZSM-5^[269] (unten) und orthorhombisches MoO₃^[271] (oben) dargestellt, welche aus den jeweiligen kristallographischen Daten mit der Software Diamond 4.6.8 erzeugt wurden. Mit * markierte Reflexe können der MoO₃-Referenz zugeordnet werden. Übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

Die kristallographischen Daten wurden von der Crystallography Open Database abgerufen und sind *public domain* (lizenziert unter CC0; <https://creativecommons.org/publicdomain/zero/1.0/>).

ZSM-5: <https://crystallography.net/cod/1540267.html> (abgerufen am 03.04.2024)

MoO₃: <https://www.crystallography.net/cod/1537654.html> (abgerufen am 03.04.2024)

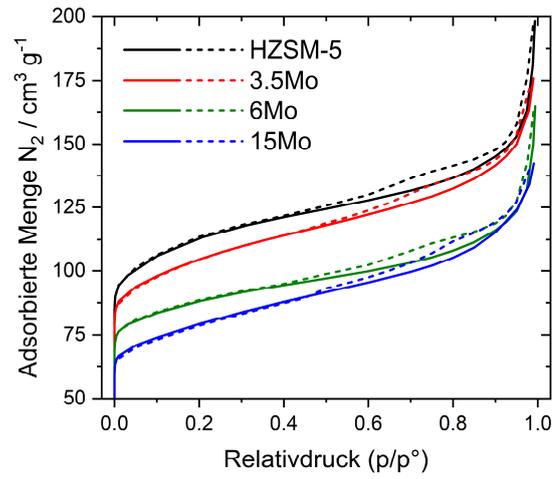


Abbildung A6: N₂-Physisorptionsisothermen von HZSM-5 sowie ausgewählten Mo/HZSM-5-Katalysatoren (Partikelgröße 400-600 μm).

Tabelle A3: Anhand N₂-Physisorption bestimmte spezifische Oberflächen S und Porenvolumina V für HZSM-5, monometallische Mo/HZSM-5 und bimetallische 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren sowie für Katalysatoren nach Reaktion und Regeneration. Das Mesoporenvolumen V_{meso} wurde mit der BJH-Methode^[225] bestimmt. Erweitert aus Referenz^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Probe	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	S_{mikro} [m ² g ⁻¹]	S_{ext} [m ² g ⁻¹]	V_{total} [cm ³ g ⁻¹]	V_{mikro} [cm ³ g ⁻¹]	V_{meso} [cm ³ g ⁻¹]
HZSM-5	406.84	350.68	56.16	0.320	0.155	0.165
3.5Mo	369.97	301.80	68.17	0.295	0.138	0.157
4Mo	376.12	310.88	65.24	0.279	0.140	0.140
4.5Mo	355.29	280.86	74.43	0.276	0.130	0.146
5Mo	337.79	273.08	64.71	0.261	0.122	0.139
8Mo	323.19	261.34	61.86	0.259	0.117	0.142
10Mo	308.41	251.87	56.54	0.243	0.113	0.130
12Mo	291.98	240.29	51.68	0.218	0.106	0.113
15Mo	286.63	222.67	63.95	0.242	0.099	0.142
6Mo	328.16	279.85	48.31	0.263	0.118	0.145
6Mo1Fe	326.45	275.34	51.11	0.239	0.117	0.122
6Mo1Co	307.91	257.36	50.55	0.251	0.106	0.145
6Mo1Ni	314.02	272.35	41.67	0.254	0.111	0.143
6Mo1Zn	294.36	249.87	44.49	0.242	0.102	0.140
6Mo1Zr	317.97	268.40	49.57	0.234	0.113	0.121
6Mo1Cu	299.26	259.91	39.35	0.218	0.106	0.112
6Mo1V	296.47	251.79	44.68	0.225	0.107	0.118
6Mo1Sc	324.46	274.10	50.36	0.290	0.118	0.172
6Mo1Ti	322.12	263.54	58.58	0.247	0.112	0.135
6Mo1Nb	317.94	260.04	57.90	0.242	0.110	0.132
6Mo spent ^a	273.18	241.01	32.17	0.200	0.096	0.103
6Mo1Nb spent ^a	271.19	241.97	29.22	0.183	0.097	0.086
6Mo reg. ^b	253.21	224.08	29.13	0.201	0.092	0.109
6Mo1Nb reg. ^b	279.76	249.94	29.82	0.195	0.102	0.093
6Mo reg. (700 °C) ^c	26.69	15.73	10.96	0.037	0.009	0.028

^a: nach 360 min Reaktion bei 700 °C und 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹

^b: nach vier Reaktions- (700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min) und Regenerationsschritten (450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 45 min)

^c: nach zwei Reaktions- (700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 120 min) und Regenerationsschritten (700 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 45 min)

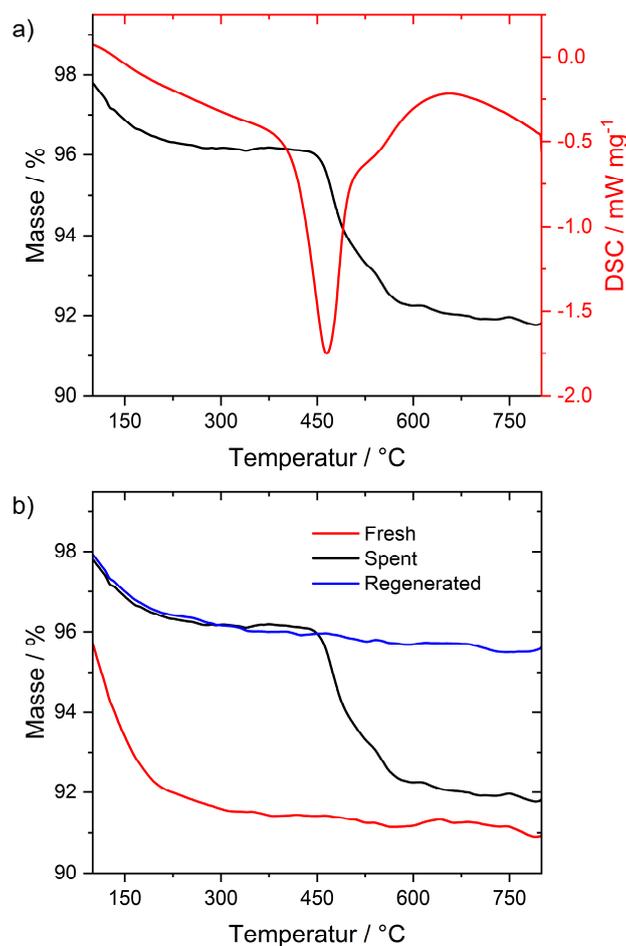


Abbildung A7: Thermische Analysen von 6Mo/HZSM-5: a) TG/DSC-Analyse nach 360 min Reaktion (700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹); b) Vergleich der Massenverluste während der TG von 6Mo/HZSM-5 vor der Reaktion (fresh), nach 360 min Reaktion (spent) und nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (regenerated). Analysenbedingungen: 80 % N₂ / 20 % O₂, Heizrate 10 °C min⁻¹. Massenverluste unter 300 °C können der Desorption von Wasser zugeordnet werden.^[272,273] “Weicher” Koks wird ab ~ 450 °C oxidiert und zeigt einen scharfen DSC-Peak. Anschließend ist eine Peakschulter bei ~ 550 °C sichtbar, welcher als “harter” Koks angesehen wird. Übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

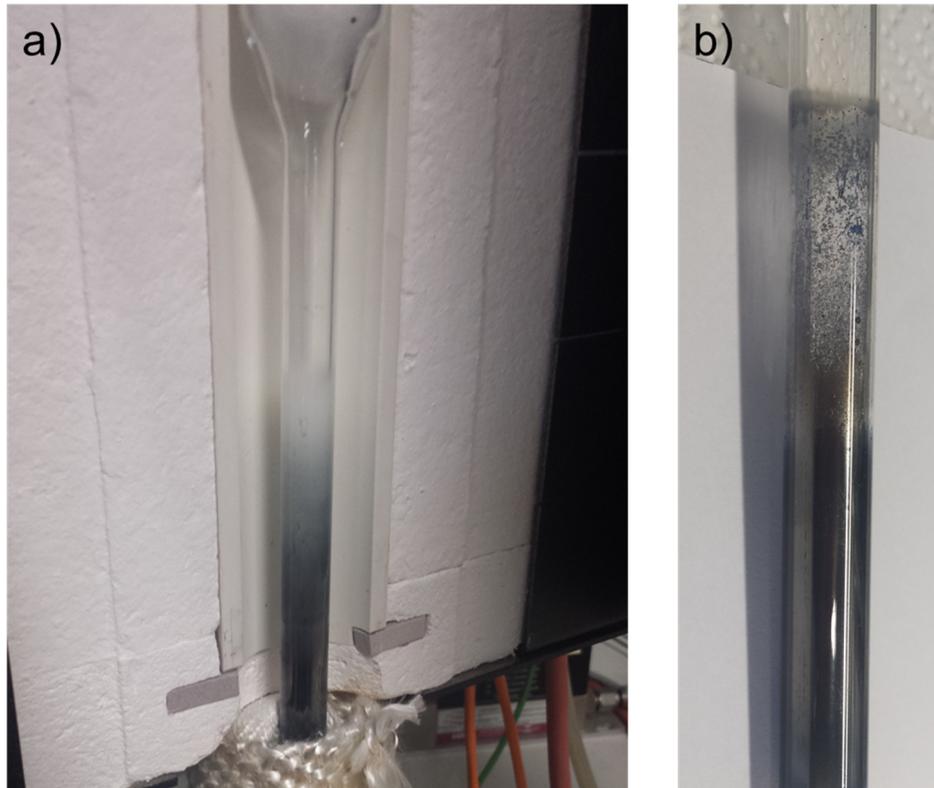


Abbildung A8: Fotografien der Quarzglasreaktoren nach Regeneration von 6Mo/HZSM-5 bei 700 °C (a) und 500 °C (b).^[227] Die Ablagerungen unterhalb des Katalysatorbettes sind auf farbloses / weißes MoO₃ und dunkelblaues nicht-stöchiometrisches Mo_xO_y durch Sublimation bei hohen Oxidationstemperaturen zurückzuführen.^[48,145] Weiter unten befinden sich zusätzlich kohlenstoffhaltige Ablagerungen. Reproduziert mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

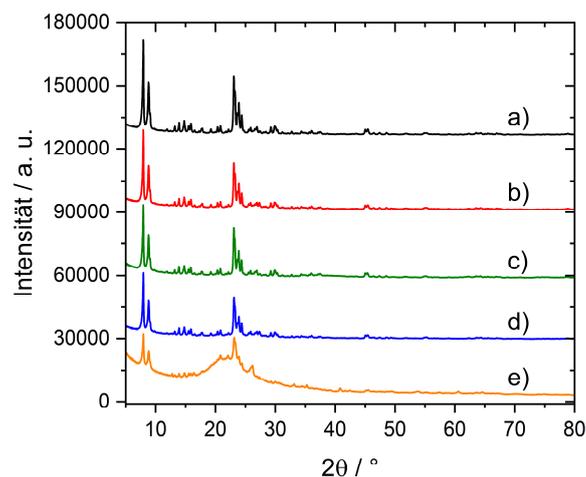


Abbildung A9: Röntgendiffraktogramme verschiedener Katalysatormaterialien: a) unladener HZSM-5; b) frischer 6Mo/HZSM-5; c) 6Mo/HZSM-5 nach 360 min Reaktion; d) 6Mo/HZSM-5 nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (regeneriert bei 450 °C in Luft, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹); e) 6Mo/HZSM-5 nach zwei Reaktions-Regenerationszyklen (regeneriert bei 700 °C in Luft, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹). Die signifikante Verringerung der Kristallinität nach der Hochtemperaturregeneration wurde vermutlich durch die Dealuminierung des Zeolithen und damit verbundener Zerstörung der Zeolithstruktur verursacht. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

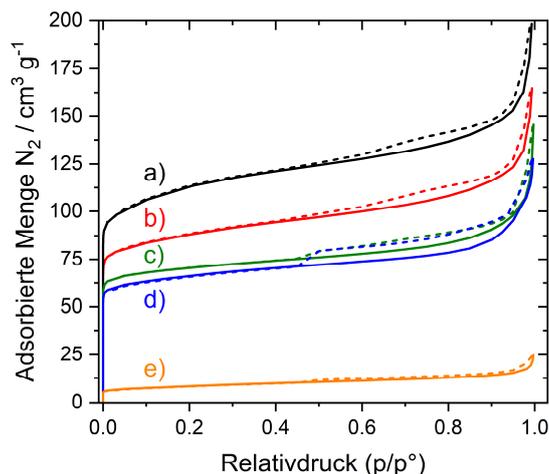


Abbildung A10: N₂-Physisorptionsisothermen verschiedener Katalysatormaterialien: a) unbeladener HZSM-5; b) frischer 6Mo/HZSM-5; c) 6Mo/HZSM-5 nach 360 min Reaktion; d) 6Mo/HZSM-5 nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (regeneriert bei 450 °C in Luft, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹); e) 6Mo/HZSM-5 nach zwei Reaktions-Regenerationszyklen (regeneriert bei 700 °C in Luft, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹). Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Durchgezogene und gestrichelte Linien symbolisieren die Adsorption bzw. Desorption. Übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

Tabelle A4: MDA über 6Mo1M/HZSM-5: gemittelte Methanumsätze X und Produktselektivitäten S über 360 min unter Variation der Raumgeschwindigkeit. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator. Erweitert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Probe	SV [mL _s g _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹]	X_{CH_4} [%]	$S_{C_2H_4}$ [%]	$S_{C_2H_6}$ [%]	$S_{C_6H_6}$ [%]	$S_{C_7H_8}$ [%]	$S_{C_{10}H_8}$ [%]	S_{Koks} [%]
6Mo	1600	8.42	4.30	1.81	57.23	3.31	12.36	20.17
	3200	6.25	7.81	2.14	60.36	4.40	8.75	15.21
	4800	5.06	10.80	2.19	54.38	3.35	4.16	23.91
6Mo1Fe	1600	8.07	4.41	1.81	47.83	2.52	4.66	38.06
	3200	6.15	7.73	2.09	59.15	4.31	6.28	19.48
	4800	4.85	10.88	2.14	51.89	3.15	2.32	28.59
6Mo1Co	1600	7.47	5.19	1.94	54.10	3.11	10.01	24.74
	3200	5.91	8.14	2.07	63.46	4.58	9.53	11.03
	4800	4.72	11.01	2.11	55.09	3.35	4.26	23.02
6Mo1Zn	1600	7.54	5.64	2.15	56.74	3.43	10.00	21.03
	3200	6.06	8.52	2.25	64.49	4.84	8.39	10.31
	4800	4.72	11.68	2.09	55.77	3.43	3.99	21.79
6Mo1Nb	1600	8.39	4.27	1.82	57.80	3.27	12.29	19.66
	3200	6.43	7.58	2.16	61.01	4.44	8.97	14.49
	4800	5.10	10.87	2.26	58.67	3.48	4.35	19.17

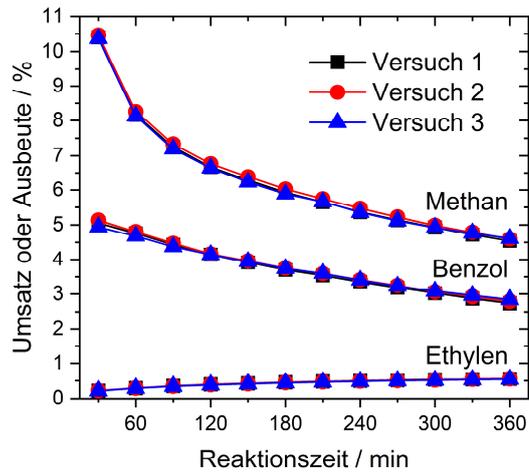


Abbildung A11: MDA über 6Mo/HZSM-5: Demonstration der Reproduzierbarkeit der Experimente und Vergleich des Umsatzes von Methan und Ausbeuten von Benzol sowie Ethylen. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Übersetzt und adaptiert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

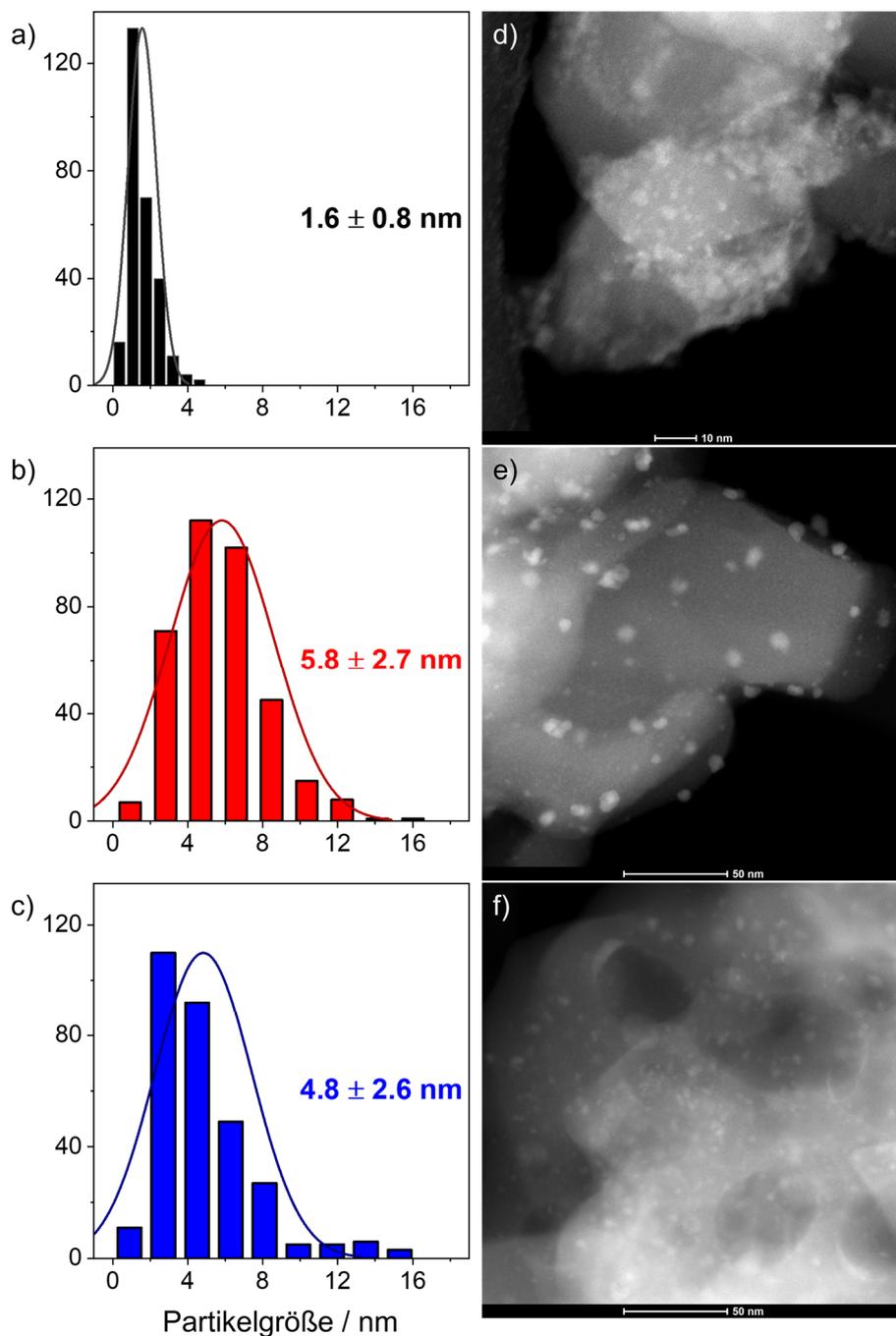


Abbildung A12: Elektronenmikroskopische Untersuchung des Katalysators 6Mo: repräsentative Mo-Partikelgrößenverteilungen ($d \geq 0.6$ nm, links) und HAADF STEM-Aufnahmen (rechts) von 6Mo/HZSM-5 in verschiedenen Stadien: a, d) vor der Reaktion; b, e) nach 360 min Reaktionszeit bei 700 °C; c, f) nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (Gesamtreaktionszeit 480 min, Regeneration bei 450 °C in Luft, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹). Maßstäbe sind 10 nm (d) bzw. 50 nm (e, f). Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz [227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

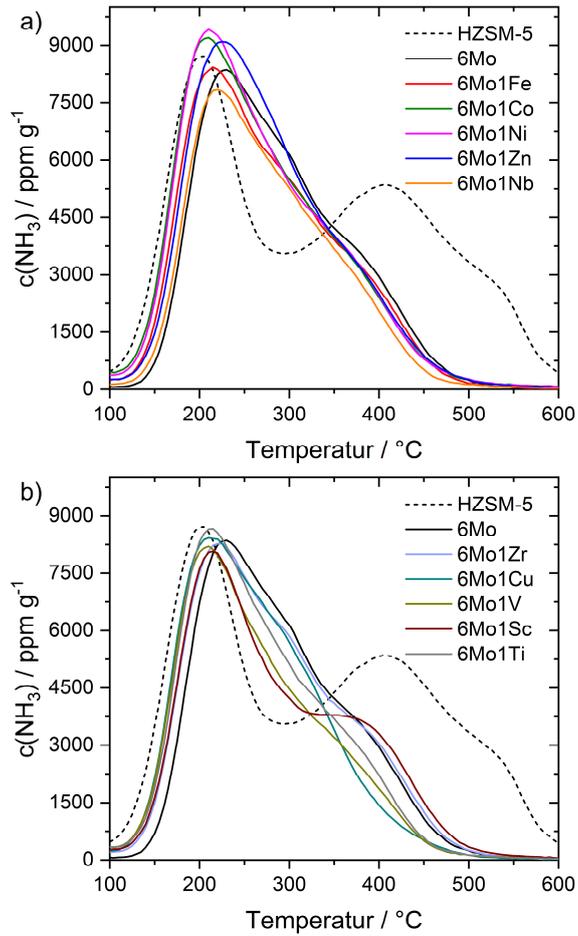


Abbildung A13: Massennormierte Ammoniakkonzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur während der NH_3 -TPD verschiedener Katalysatoren: a) 6Mo1Fe, 6Mo1Co, 6Mo1Ni, 6Mo1Zn, 6Mo1Nb; b) 6Mo1Zr, 6Mo1Cu, 6Mo1V, 6Mo1Sc, 6Mo1Ti. HZSM-5 sowie 6Mo sind als Referenzproben in beiden Diagrammen aufgeführt. Übersetzt, auf Probenmasse normiert und erweitert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

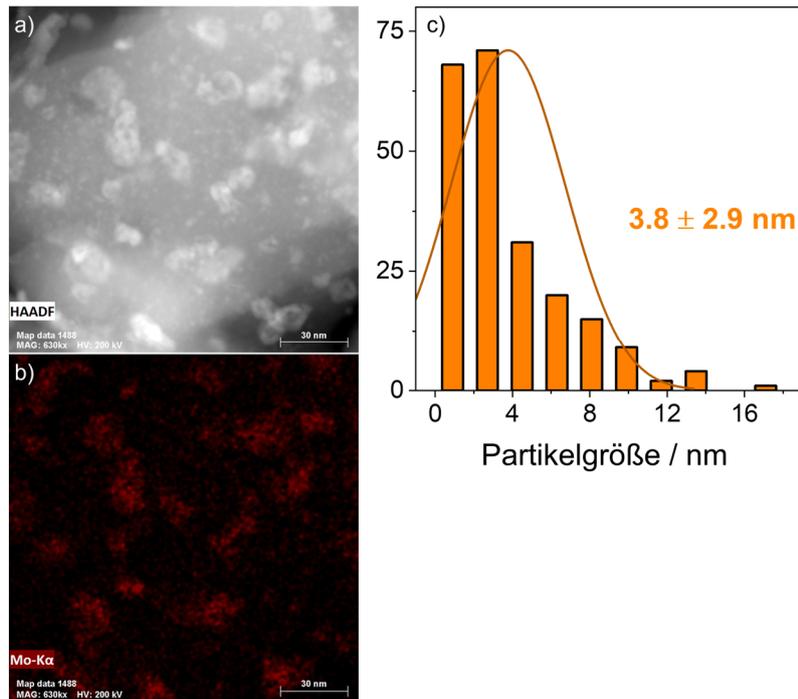


Abbildung A14: Elektronenmikroskopische Untersuchung des 6Mo/HZSM-5 nach 15 min MDA-Reaktion: a) HAADF STEM-Aufnahme; b) entsprechender EDS-Scan für Mo K α ; c) repräsentative Mo-Partikelgrößenverteilung. Partikel kleiner als 0.6 nm wurden in den Statistiken nicht berücksichtigt. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ 90 % CH₄ / 10 % N₂. Übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz [227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

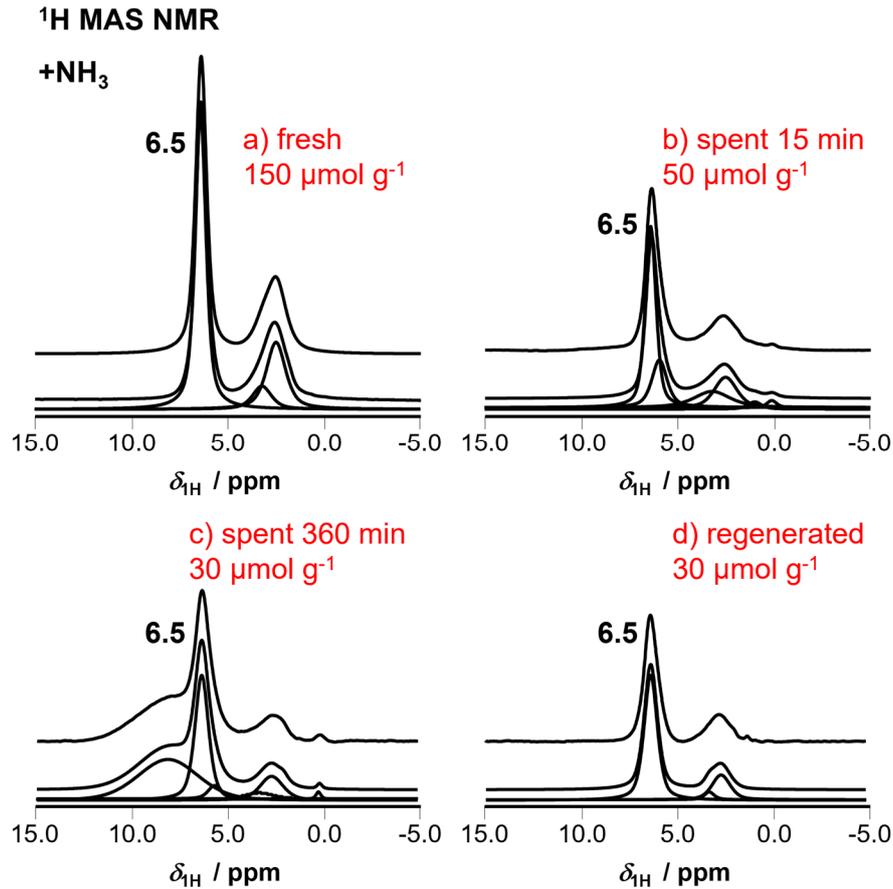


Abbildung A15: ^1H MAS NMR Spektren des 6Mo/HZSM-5-Katalysators nach Beladung mit NH_3 : a) Katalysator vor der Reaktion; b) Probe nach 15 min Reaktion; c) Probe nach 360 min Reaktion; d) Katalysator nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (Regeneration bei $450\text{ }^\circ\text{C}$ in Luft, $1100\text{ mL}_s\text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$). Die oberen Spektren stellen die Messdaten dar, während darunter die Summenkurven und Einzelkurven der gefitteten Komponenten gezeigt werden. Die Peaks bei $\delta_{\text{IH}} = 6.5\text{ ppm}$ entsprechen adsorbiertem NH_3 und wurden für die Beladungsberechnung verwendet. Weitere Signale sind Protonen an Säurezentren ($\delta_{\text{IH}} = 4.0\text{ ppm}$), Aromaten ($\delta_{\text{IH}} \approx 8\text{ ppm}$, breit) und Aliphaten ($\delta_{\text{IH}} = 1.2\text{ ppm}$) zuzuordnen. Reaktionsbedingungen: $700\text{ }^\circ\text{C}$, $3200\text{ mL}_s\text{ g}_{\text{Kat}}^{-1}\text{ h}^{-1}$. Reproduziert mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

$^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR

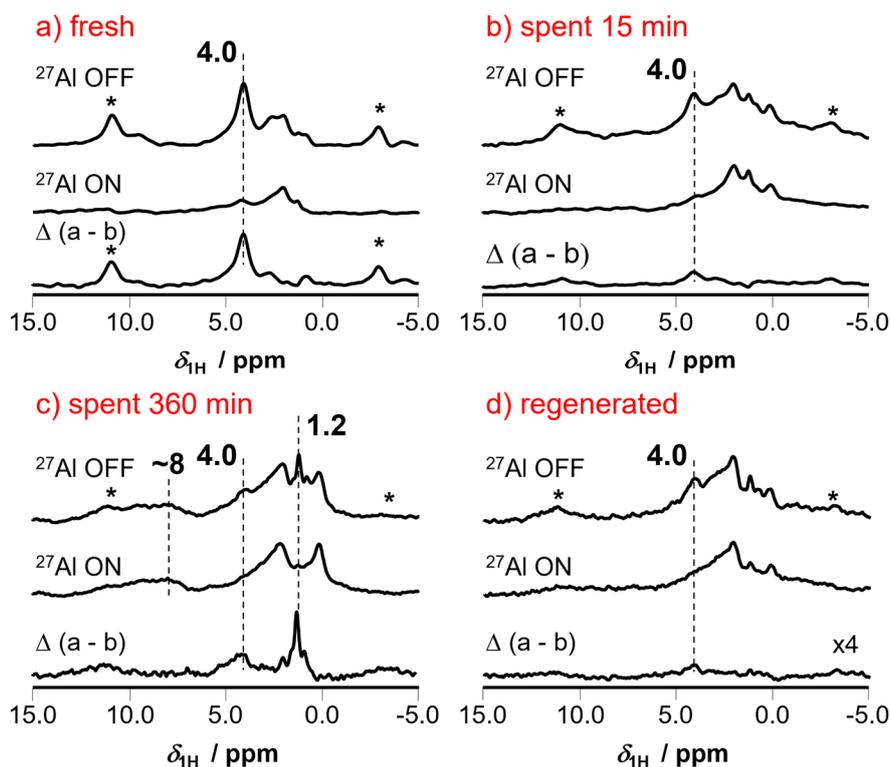


Abbildung A16: $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR Spektren des 6Mo/HZSM-5-Katalysators: a) Katalysator vor der Reaktion; b) Probe nach 15 min Reaktion; c) Probe nach 360 min Reaktion; d) Katalysator nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (Regeneration bei 450 °C in Luft, 1100 mL_S g_{Kat}⁻¹ h⁻¹). Spektren oben wurden ohne ^{27}Al -Anregung aufgenommen (^{27}Al OFF), mittig sind die Spektren mit ^{27}Al -Anregung dargestellt (^{27}Al ON). Durch diese Anregung verschwinden die Signale von Protonen in direkter Nähe zu Al-Zentren. Die unteren Spektren zeigen die Differenz zwischen den beiden oberen Spektren. Hierdurch konnte beobachtet werden, dass Koks erst nach längerer Reaktionszeit an Säurezentren vorliegt und aliphatischer Natur ist ($\delta_{1\text{H}} = 1.2$ ppm). Zudem geht bei Reaktion und Regeneration ein Großteil der Brønsted-Protonen ($\delta_{1\text{H}} = 4.0$ ppm) verloren. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_S g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Reproduziert mit Erlaubnis aus Referenz [227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

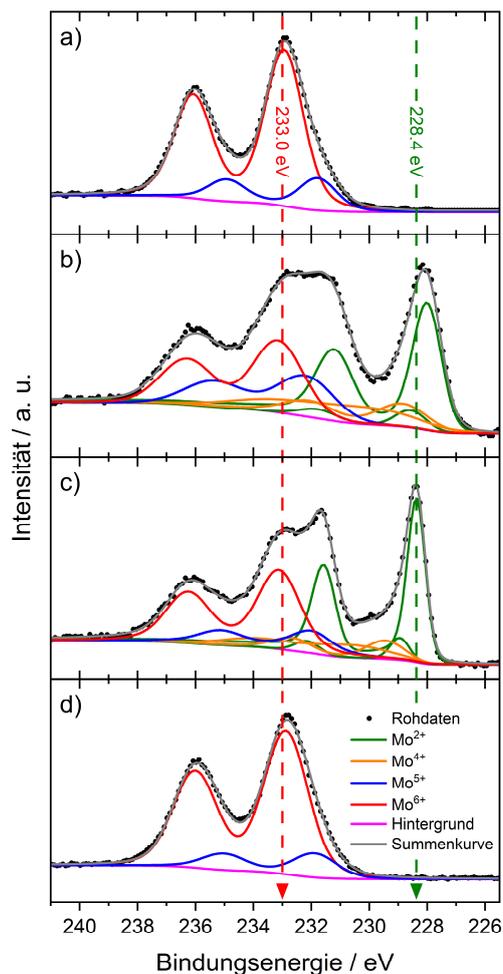


Abbildung A17: XP-Spektren des Mo 3d-Niveaus von 6Mo/HZSM-5 in verschiedenen Reaktionsstadien: a) Katalysator vor der Reaktion; b) Probe nach 15 min Reaktion; c) Probe nach 360 min Reaktion; d) Katalysator nach vier Reaktions-Regenerationszyklen (Regeneration bei 450 °C in Luft, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹). Die gestrichelten Linien sind als visuelle Hilfsmittel hinzugefügt und entsprechen jeweils den Mo 3d_{5/2} Bindungsenergien von Mo⁶⁺ (MoO₃, 233.0 eV) und Mo²⁺ (Mo₂C, 228.4 eV).^[251] Die Reduktion und Carburisierung von Mo ist nach 15 min Reaktionszeit (b) ist derer nach 360 min (c) ähnlich. Nach der Regeneration (d) ist der Ausgangszustand wiederhergestellt. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society.

Tabelle A5: Liste der synthetisierten 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren inklusive mittels ICP gemessene Beladung mit Mo und Promotor. Erweitert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](#).

Probe	Mo-Gehalt	Promotor	Präkursor	Promotorgehalt
6Mo	6.3 wt%	-	-	-
6Mo1Fe	6.0 wt%	Fe	Fe(NO ₃) ₃ · 9 H ₂ O	1.0 wt%
6Mo1Co	6.1 wt%	Co	Co(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1.0 wt%
6Mo1Ni	6.1 wt%	Ni	Ni(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1.0 wt%
6Mo1Zn	6.2 wt%	Zn	Zn(NO ₃) ₂ · 6 H ₂ O	1.1 wt%
6Mo1Nb	6.3 wt%	Nb	NH ₄ NbO(C ₂ O ₄) ₂ · 8.62 H ₂ O	1.0 wt%
6Mo1Zr	6.2 wt%	Zr	ZrO(NO ₃) ₂ · 6.64 H ₂ O	0.9 wt%
6Mo1Cu	6.2 wt%	Cu	Cu(NO ₃) ₂ · 3 H ₂ O	1.0 wt%
6Mo1V	6.0 wt%	V	NH ₄ VO ₃ (+HNO ₃)	1.0 wt%
6Mo1Sc	6.3 wt%	Sc	Sc(NO ₃) ₃ · 5 H ₂ O	0.8 wt%
6Mo1Ti	6.4 wt%	Ti	(NH ₄) ₂ TiO(C ₂ O ₄) ₂ · 1.89 H ₂ O	0.9 wt%

Tabelle A6: Detektierte desorbierte Ammoniakstoffmengen während der NH₃-TPD verschiedener Katalysator-materialien, normiert auf die jeweiligen Probenmassen. Erweitert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](#).

Probe	n_{NH_3} [$\mu\text{mol g}^{-1}$]
HZSM-5	908.0
6Mo	660.8
6Mo1Fe	668.9
6Mo1Co	720.5
6Mo1Ni	718.8
6Mo1Zn	706.3
6Mo1Nb	590.2
6Mo1Zr	686.9
6Mo1Cu	645.2
6Mo1V	599.4
6Mo1Sc	641.4
6Mo1Ti	649.0
6Mo spent ^a	314.0
6Mo1Nb spent ^a	318.0
6Mo reg. ^b	404.7
6Mo1Nb reg. ^b	399.3
6Mo reg. (700 °C) ^c	49.6

^a: nach 360 min Reaktion bei 700 °C und 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹

^b: nach vier Reaktions- (700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min) und Regenerationsschritten (450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 45 min)

^c: nach zwei Reaktions- (700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 120 min) und Regenerationsschritten (700 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 45 min)

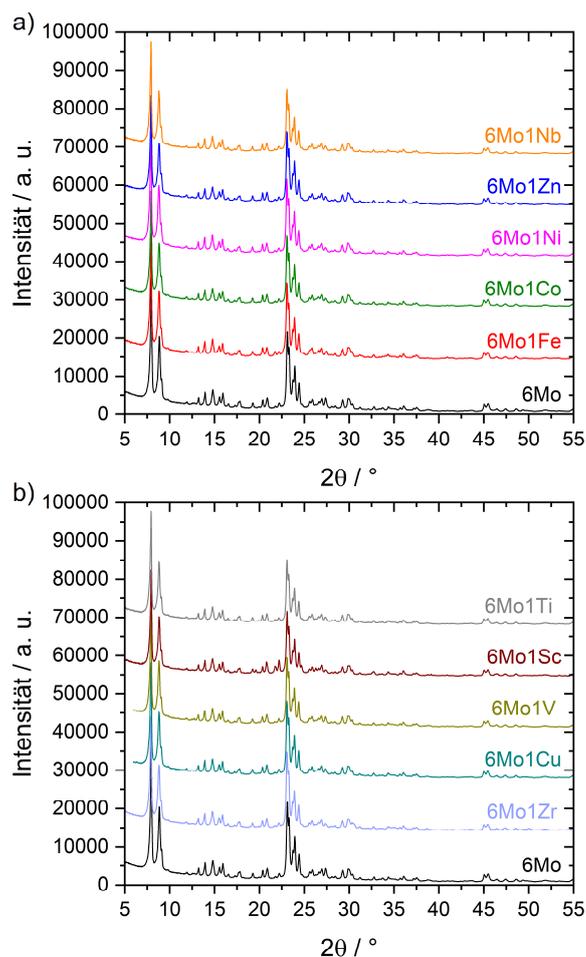


Abbildung A18: Röntgendiffraktogramme der 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren sowie der Referenzprobe 6Mo: a) 6Mo1Fe, 6Mo1Co, 6Mo1Ni, 6Mo1Zn und 6Mo1Nb; b) 6Mo1Zr, 6Mo1Cu, 6Mo1V, 6Mo1Sc und 6Mo1Ti. Übersetzt und erweitert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Tabelle A7: MDA über 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren: gemittelte Methanumsätze X sowie Produktselektivitäten S über 360 min Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹.

Probe	X_{CH_4} [%]	$S_{C_2H_4}$ [%]	$S_{C_2H_6}$ [%]	$S_{C_6H_6}$ [%]	$S_{C_7H_8}$ [%]	$S_{C_{10}H_8}$ [%]	S_{Koks} [%]
6Mo	6.25	7.81	2.14	60.36	4.40	8.75	15.21
6Mo1Fe	6.15	7.73	2.09	59.15	4.31	6.28	19.48
6Mo1Co	5.91	8.14	2.07	63.46	4.58	9.53	11.03
6Mo1Ni	5.04	9.25	1.98	56.94	4.45	8.00	18.25
6Mo1Zn	6.06	8.52	2.25	64.49	4.84	8.39	10.31
6Mo1Nb	6.43	7.58	2.16	61.01	4.44	8.97	14.49
6Mo1Zr	6.09	8.10	2.14	59.98	4.52	8.69	15.16
6Mo1Cu	4.63	12.07	2.15	63.83	4.97	6.75	8.67
6Mo1V	5.17	12.15	2.66	59.20	5.25	8.62	10.19
6Mo1Sc	4.65	9.90	1.86	58.97	4.64	7.88	15.21
6Mo1Ti	5.71	9.16	2.11	61.04	4.70	7.58	13.69

$$k_d = \frac{-a Y_{C_6H_6, 180-360 \text{ min}} \cdot 60}{Y_{C_6H_6, 180 \text{ min}}} \cdot 100$$

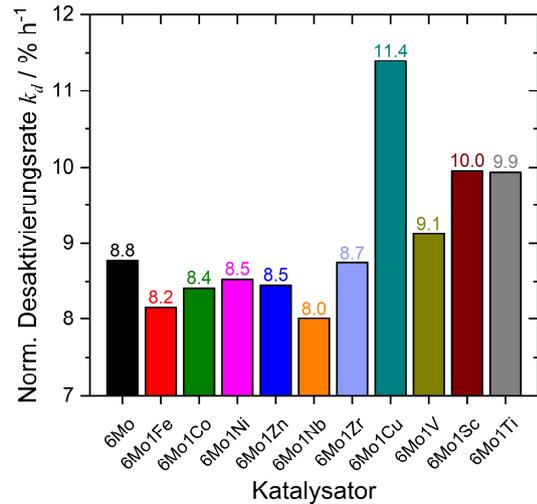


Abbildung A19: MDA über 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren: Berechnung (links) sowie Darstellung (rechts) der prozentualen stündlichen Benzol-Desaktivierungsrate k_d im Bereich von 180-360 min Reaktionszeit normiert auf die Ausbeute bei 180 min. Die Steigung a wurde mittels einer linearen Regression aus der Benzolausbeute in Abhängigkeit der Reaktionszeit berechnet. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹.

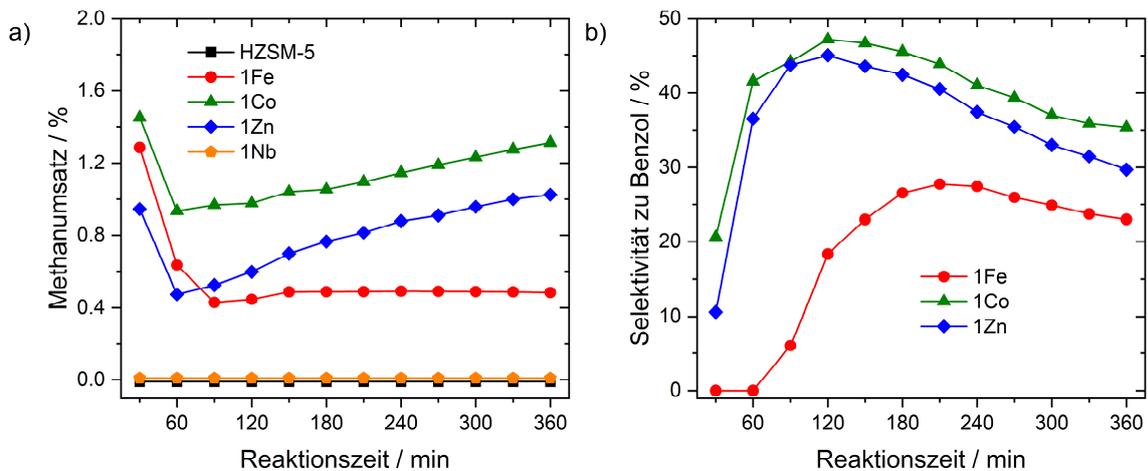


Abbildung A20: MDA über 1M/HZSM-5-Katalysatoren: Veränderung der Methanumsätze (a) sowie Benzelselektivitäten (b) über 360 min Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Umsätze für HZSM-5 und 1Nb waren unterhalb der Bestimmungsgrenze; Reaktionsprodukte wurden nicht gefunden.^[231]

Tabelle A8: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb: prozentuale stündliche Benzol-Desaktivierungsraten k_d im Bereich von 180-360 min Reaktionszeit normiert auf die Ausbeute bei 180 min unter Variation der Reaktionsparameter.

Probe	ϑ [°C]	SV [$\text{mL}_s \text{g}_{\text{Kat}}^{-1} \text{h}^{-1}$]	k_d [% h^{-1}]	k_d / SV [% $\text{L}^{-1} \text{g}_{\text{Kat}}$]
6Mo	700	1600	4.31	2.69
	700	3200	8.78	2.74
	700	3200	9.26 ^a	2.89 ^a
	700	3200	10.31 ^b	3.22 ^b
	700	3200	11.27 ^c	3.52 ^c
	700	4800	12.60	2.63
	650	3200	5.32	1.66
	600	3200	5.59	1.75
6Mo1Nb	700	1600	4.30	2.69
	700	3200	8.01	2.50
	700	3200	8.30 ^a	2.59 ^a
	700	3200	9.11 ^b	2.85 ^b
	700	3200	10.14 ^c	3.17 ^c
	700	4800	12.21	2.54
	650	3200	4.89	1.53
	600	3200	4.82	1.51

^a: nach einem Reaktions-Regenerationsschritt

^b: nach zwei Reaktions-Regenerationsschritten

^c: nach drei Reaktions-Regenerationsschritten

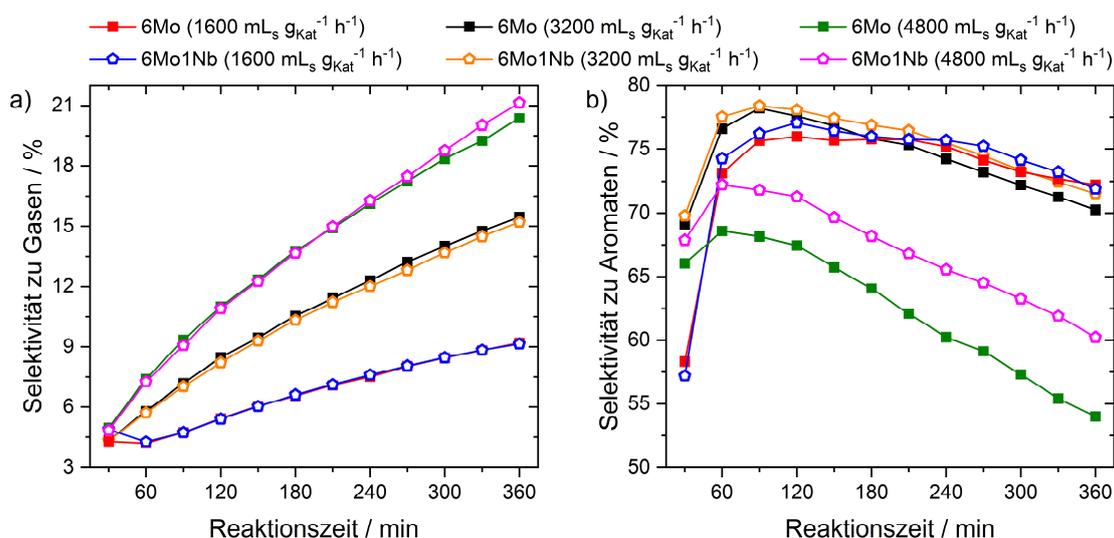


Abbildung A21: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten: a) zeitaufgelöste Selektivitäten zu gasförmigen Produkten (CO, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆); b) zeitaufgelöste Selektivitäten zu Aromaten (C₆-C₁₆). Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator.

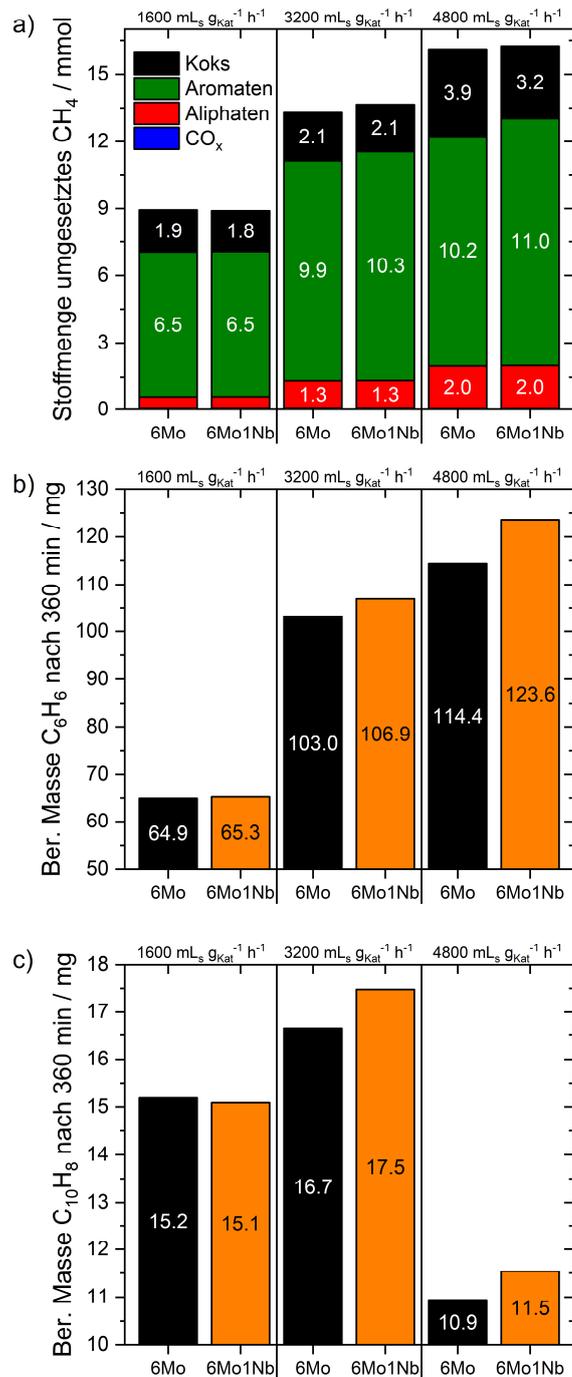


Abbildung A22: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb bei verschiedenen Raumgeschwindigkeiten: a) umgesetzte Stoffmengen an Methan zu verschiedenen Produktkategorien; b) berechnete Mengen an Benzol nach 360 min Reaktion; c) berechnete Mengen an Naphthalin nach 360 min Reaktion. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

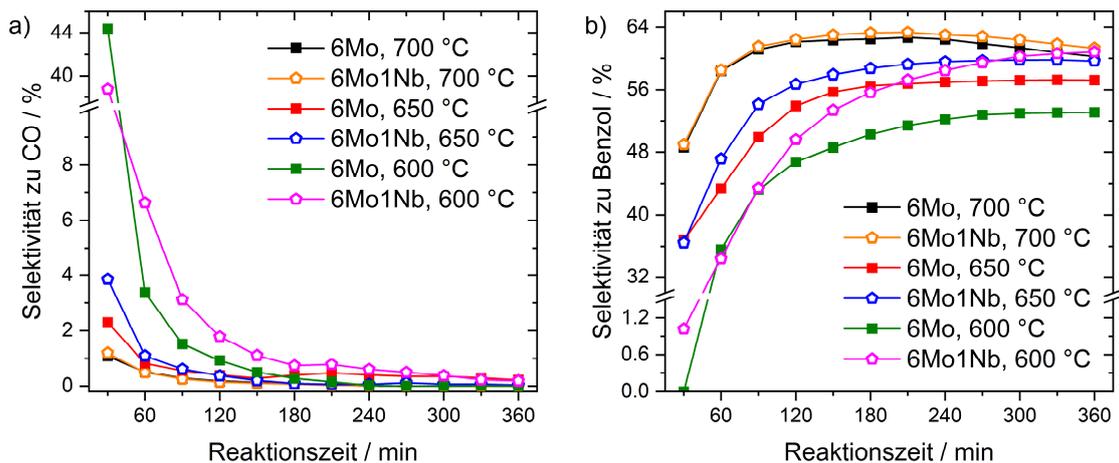


Abbildung A23: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb bei verschiedenen Reaktionstemperaturen: a) zeitaufgelöste Selektivitäten zu CO; b) zeitaufgelöste Selektivitäten zu Benzol. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Teilabbildung a übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

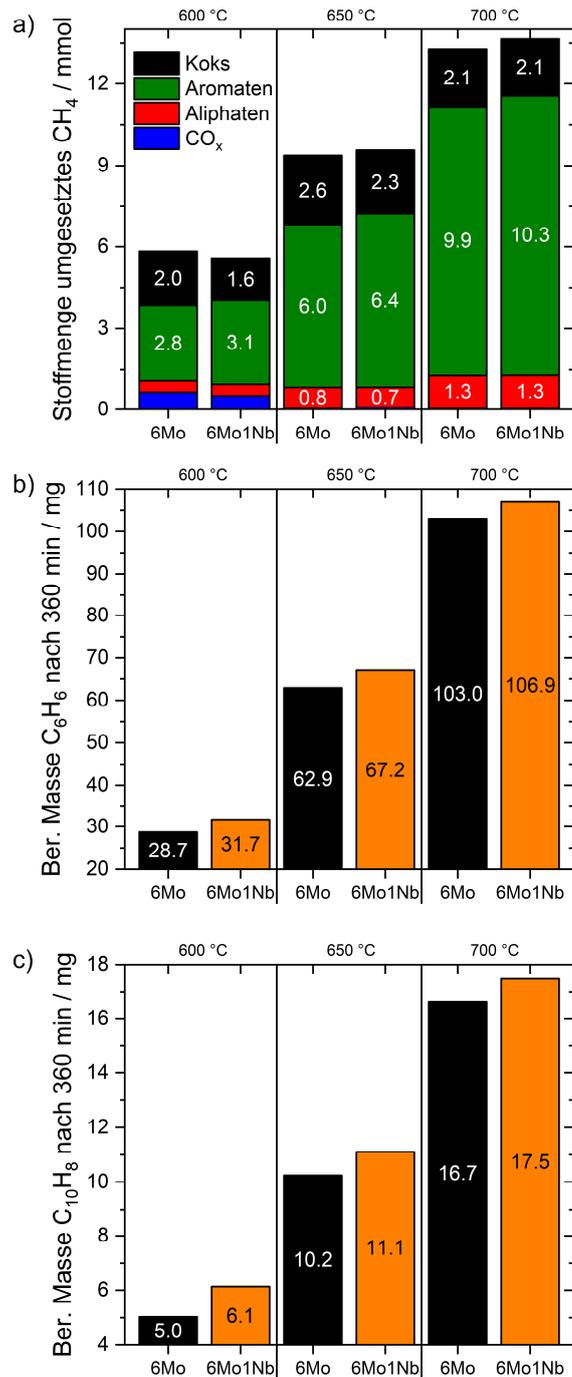


Abbildung A24: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb bei verschiedenen Reaktionstemperaturen: a) umgesetzte Stoffmengen an Methan zu verschiedenen Produktkategorien; b) berechnete Mengen an Benzol nach 360 min Reaktion; c) berechnete Mengen an Naphthalin nach 360 min Reaktion. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Übersetzt aus Referenz [231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Tabelle A9: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb bei verschiedenen Reaktionstemperaturen: gemittelte Methanumsätze X und Produktselektivitäten S nach 360 min Reaktion. Reaktionsbedingungen: 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹. Reproduziert aus Referenz [231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Probe	ϑ [°C]	X_{CH_4} [%]	$S_{C_2H_4}$ [%]	$S_{C_2H_6}$ [%]	$S_{C_6H_6}$ [%]	$S_{C_7H_8}$ [%]	$S_{C_{10}H_8}$ [%]	S_{Koks} [%]
6Mo	700	6.25	7.81	2.14	60.36	4.40	8.75	15.29
	650	4.41	5.53	2.95	53.24	3.66	7.89	25.34
	600	2.75	4.83	4.11	45.01	3.27	7.08	30.15
6Mo1Nb	700	6.43	7.58	2.16	61.01	4.44	8.97	14.49
	650	4.51	5.33	2.91	55.74	3.66	8.39	22.63
	600	2.63	4.69	4.36	49.53	3.37	8.40	23.65

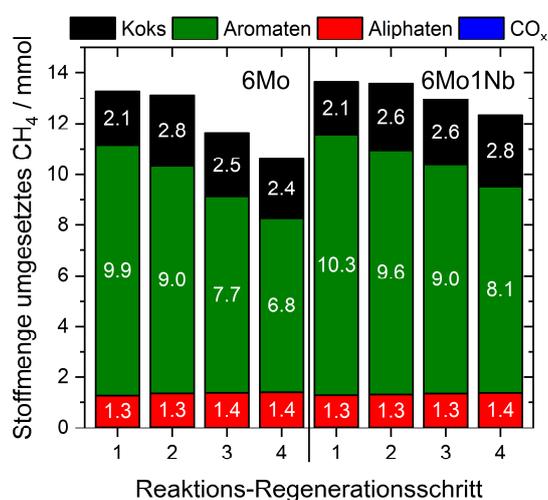


Abbildung A25: MDA über 6Mo und 6Mo1Nb: umgesetzte Stoffmengen an Methan zu verschiedenen Produktkategorien über 360 min in aufeinanderfolgenden Experimenten mit anschließender Regeneration. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ 90 % CH₄ / 10 % N₂; Regenerationsbedingungen: 450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, Luft.

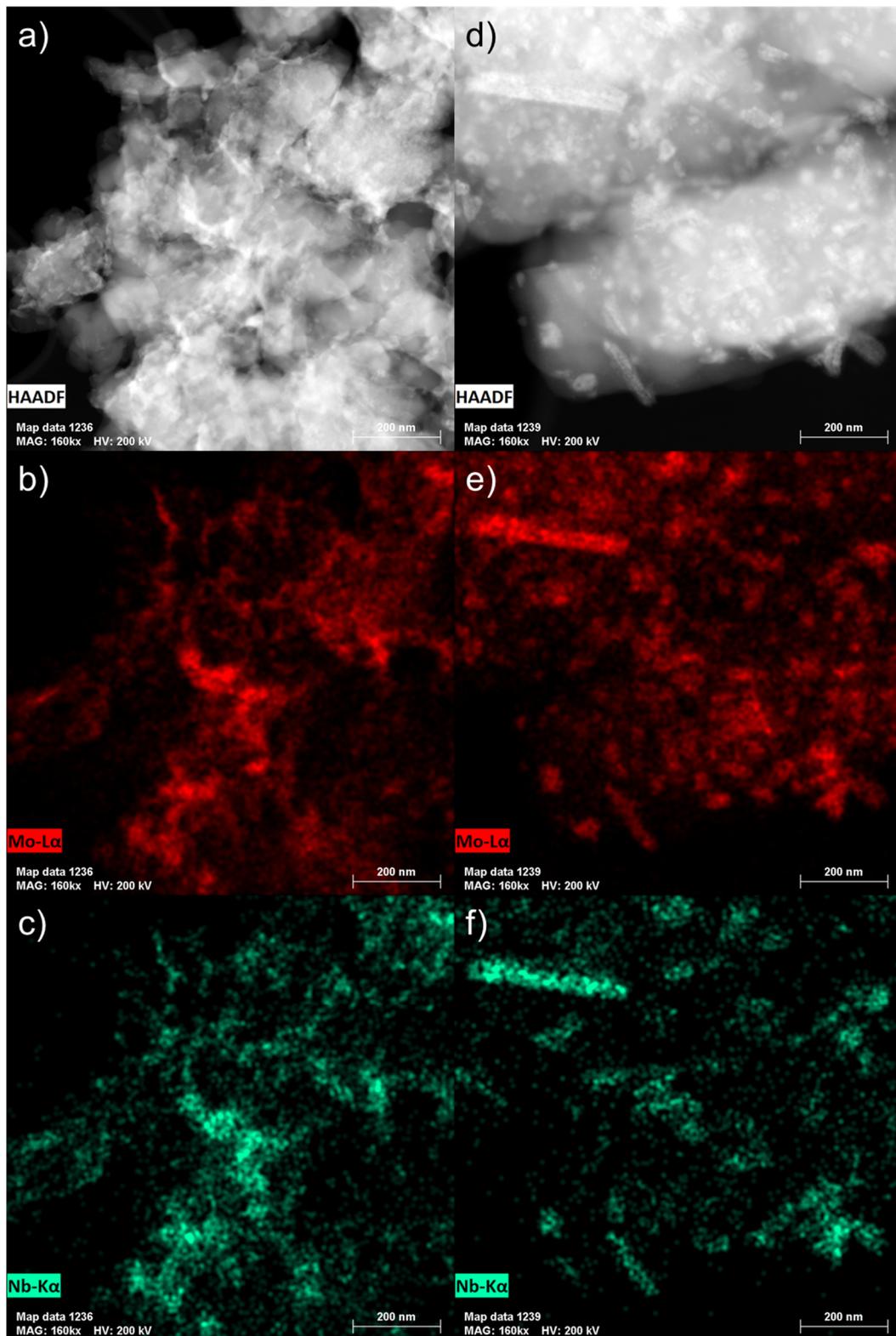


Abbildung A26: Elektronenmikroskopische Untersuchung von 6Mo1Nb vor der Reaktion (links) und nach MDA-Reaktion (rechts): a, d) HAADF STEM-Aufnahmen; b, e) korrespondierende EDS-Scans für Mo K α ; c, f) korrespondierende EDS-Scans für Nb K α . Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min.

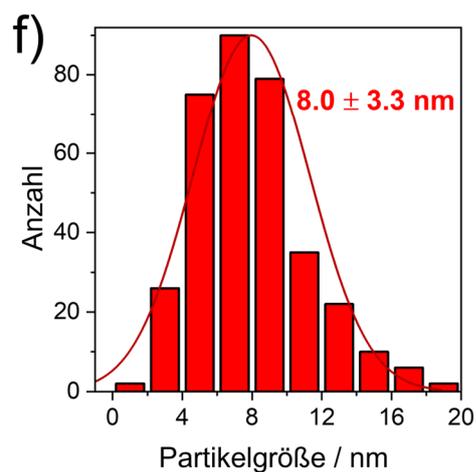
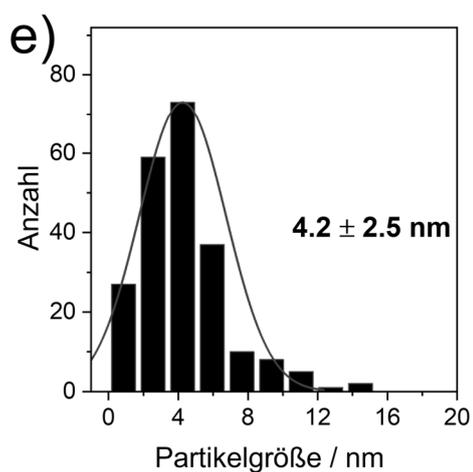
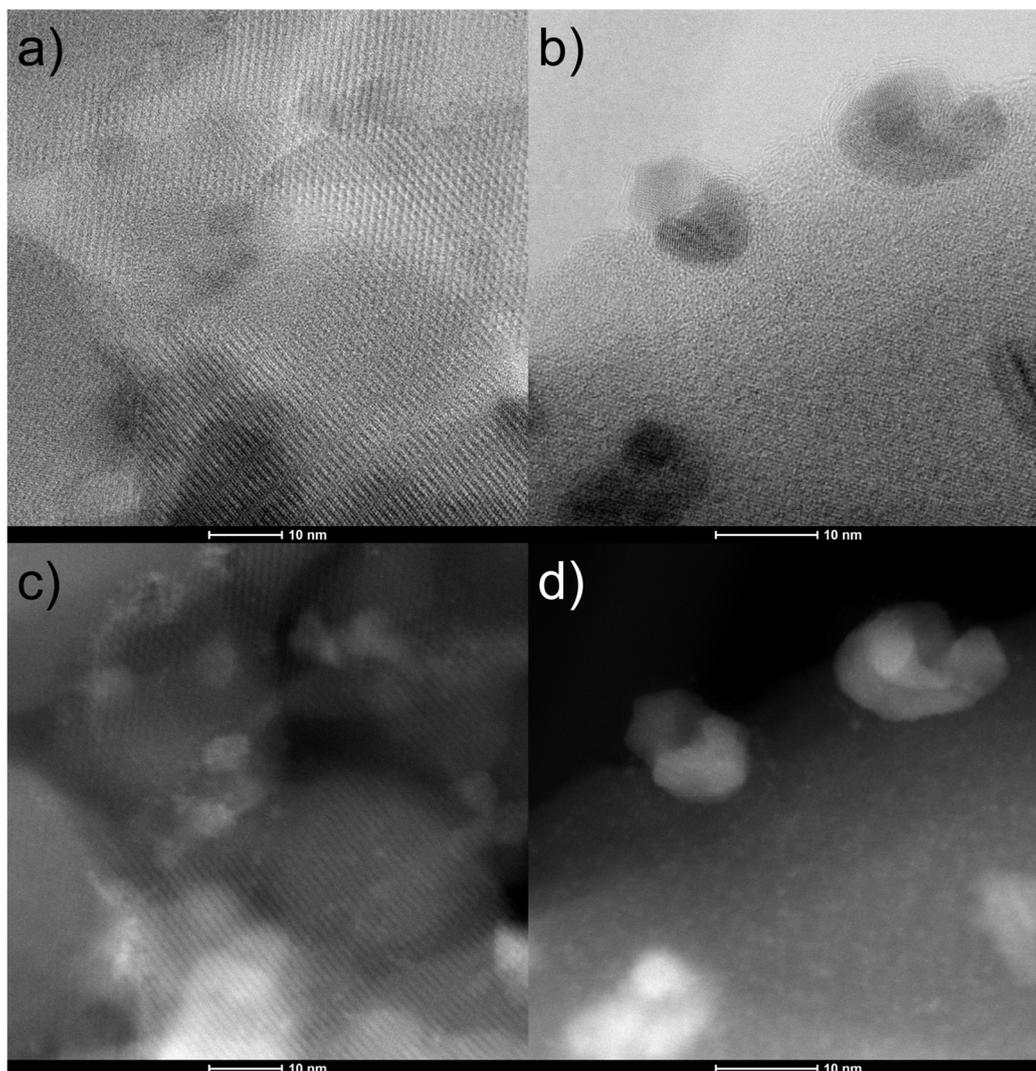


Abbildung A27: Elektronenmikroskopische Untersuchung des Katalysators 6Mo1Nb vor (links) und nach Reaktion mit Methan (rechts): a, b) BF STEM-Aufnahmen; c, d) HAADF STEM-Aufnahmen; e, f) repräsentative Mo-Nb-Partikelgrößenverteilungen. Partikel kleiner als 0.6 nm wurden in den Statistiken nicht berücksichtigt. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

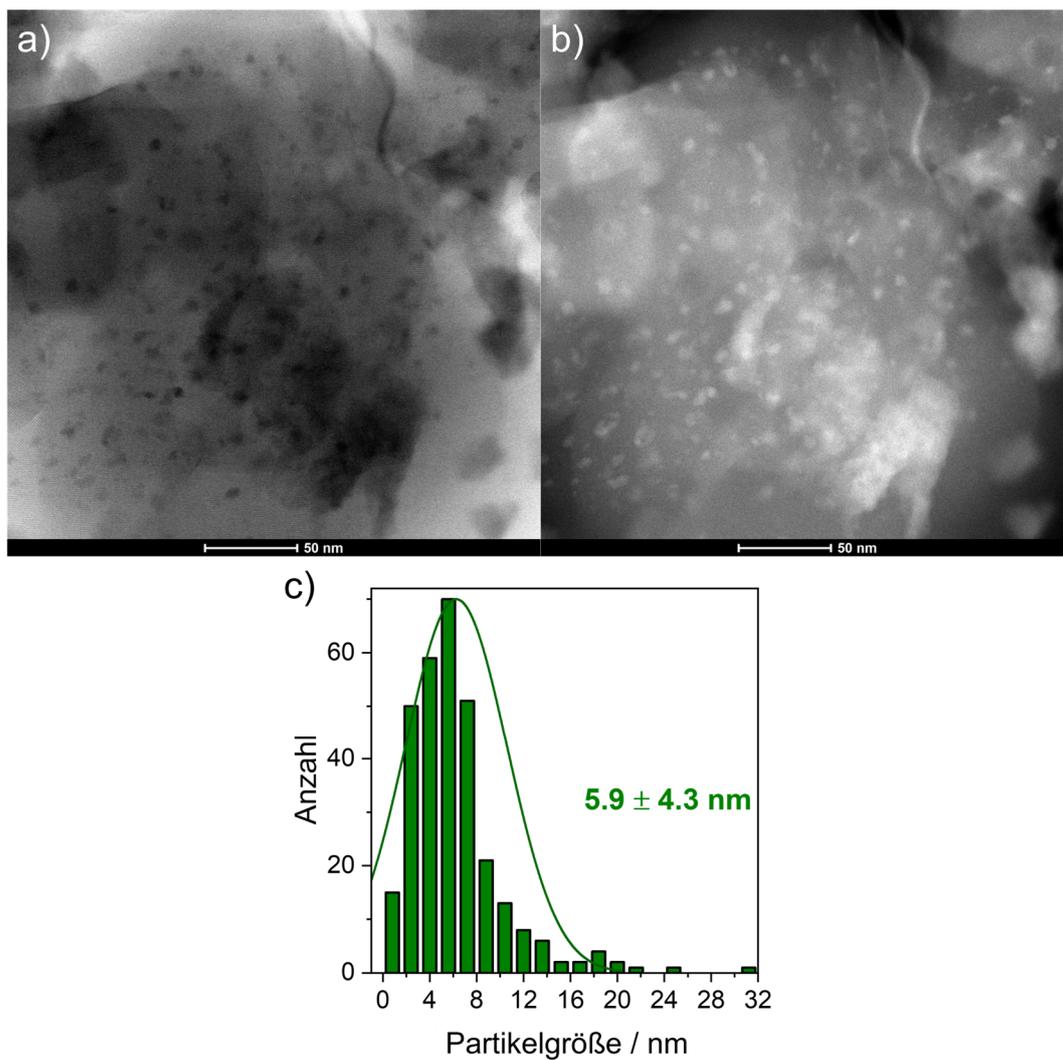


Abbildung A28: Elektronenmikroskopische Untersuchung des Katalysators 6Mo nach viermaliger Reaktion und Regeneration: a) BF STEM-Aufnahme; b) HAADF STEM-Aufnahme; c) repräsentative Mo-Partikelgrößenverteilung. Partikel kleiner als 0.6 nm wurden in den Statistiken nicht berücksichtigt. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Regeneration: 450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ Luft, 45 min. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

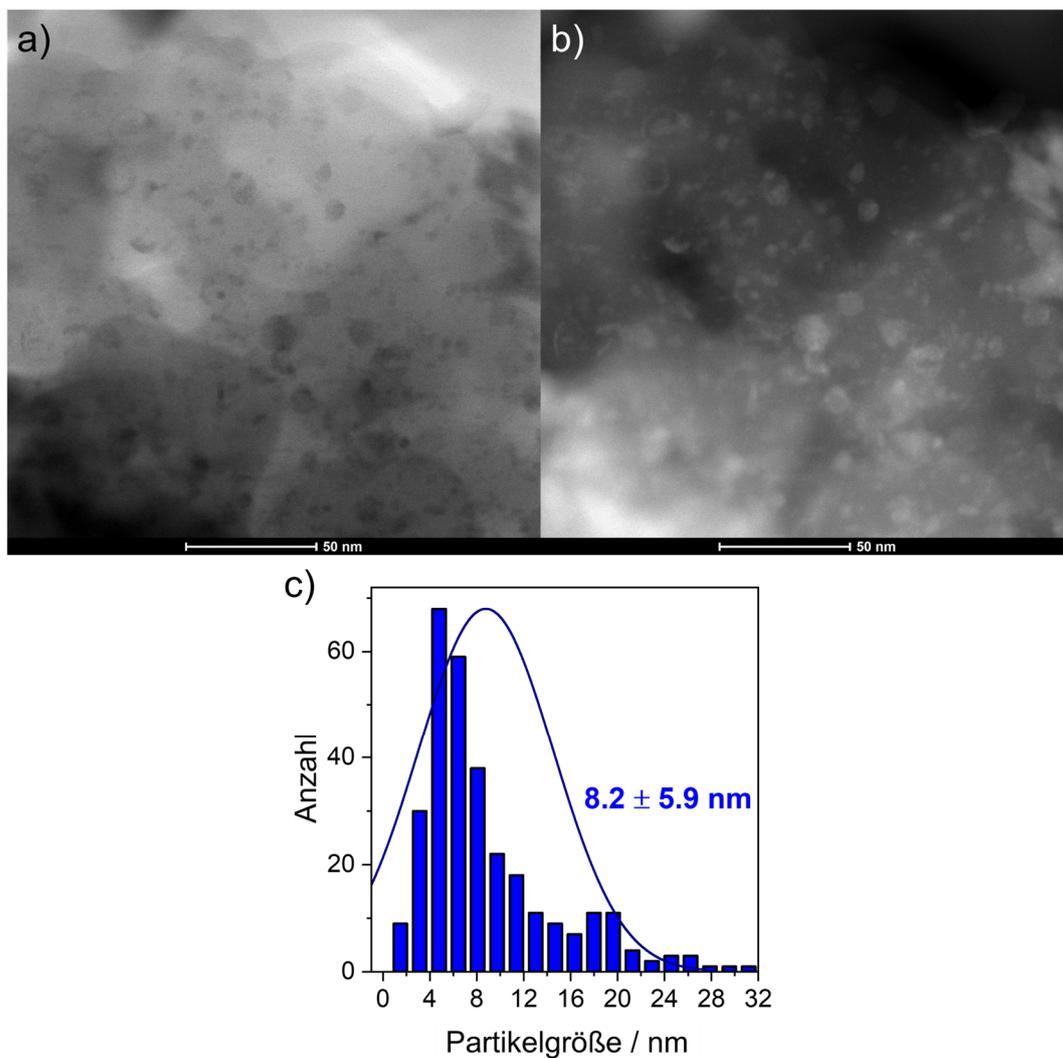


Abbildung A29: Elektronenmikroskopische Untersuchung des Katalysators 6Mo1Nb nach viermaliger Reaktion und Regeneration: a) BF STEM-Aufnahme; b) HAADF STEM-Aufnahme; c) repräsentative Mo-Nb-Partikelgrößenverteilung. Partikel kleiner als 0.6 nm wurden in den Statistiken nicht berücksichtigt. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Regeneration: 450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ Luft, 45 min. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

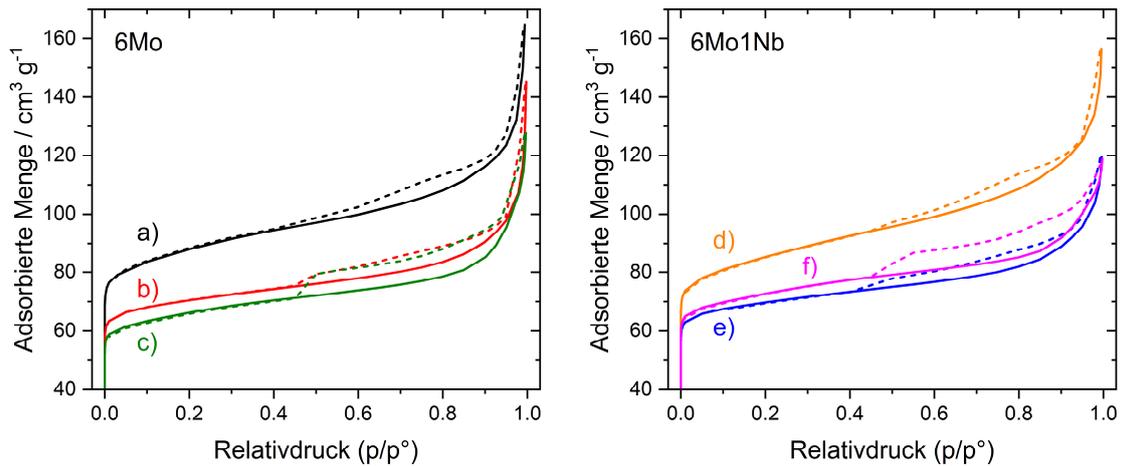


Abbildung A30: N₂-Physisorptionsisothermen der Katalysatoren 6Mo (links) und 6Mo1Nb (rechts) in verschiedenen Reaktionsstadien: a, d) vor der Reaktion; b, e) nach der Reaktion mit Methan; c, f) nach viermaliger Reaktion und Regeneration (c, f). Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Regeneration: 450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ Luft, 45 min. Übersetzt und adaptiert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

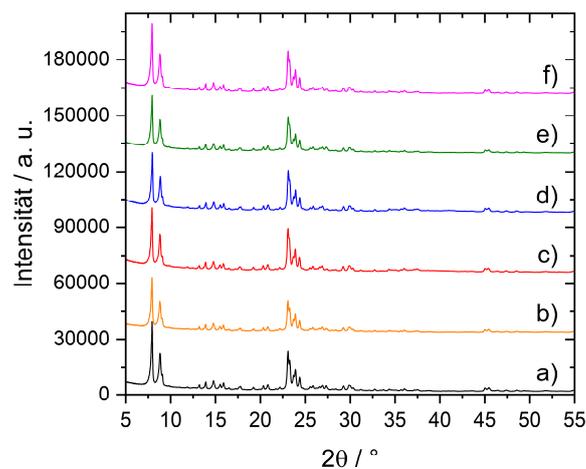


Abbildung A31: Röntgendiffraktogramme der Katalysatoren 6Mo (links) und 6Mo1Nb (rechts) in verschiedenen Reaktionsstadien: a, b) vor der Reaktion; c, d) nach der Reaktion mit Methan; e, f) nach viermaliger Reaktion und Regeneration. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Regeneration: 450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ Luft, 45 min. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

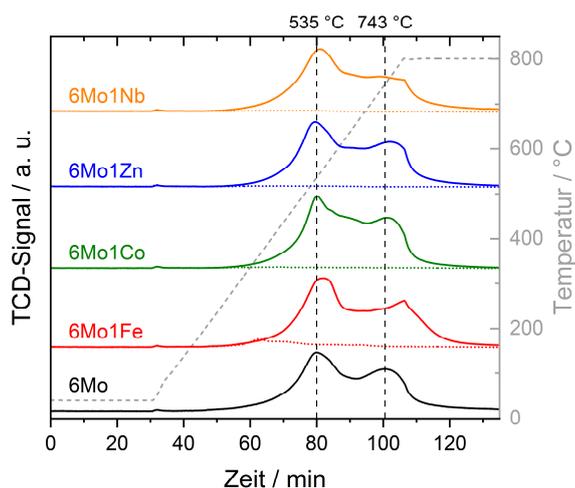


Abbildung A32: Temperaturprogrammierte Reduktion von ausgewählten 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren (durchgezogene Linien) und den entsprechenden 1M/HZSM-5-Proben (Punkte) in 5 % H₂/N₂. Die Temperaturen der Reduktionsmaxima von 6Mo wurden als Hilfsstriche hinzugefügt.

Tabelle A10: H₂-TPR-Untersuchungen von ausgewählten 6Mo1M/HZSM-5-Katalysatoren: Wasserstoffverbrauch sowie aus den ICP-Zusammensetzungen bestimmte mittlere Reduktionsgrade für vorhandene Metallspezies. Die jeweiligen Reduktionskurven sind in Abbildung A32 dargestellt.

Probe	Molybdängehalt ^a [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Promotorgehalt ^a [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Max. H ₂ - Verbrauch ^b [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Exp. H ₂ - Verbrauch [$\mu\text{mol g}^{-1}$]	Reduktions- grad
6Mo	657	-	1970	1543	0.78
6Mo1Fe	625	179	2145	1929	0.90
6Mo1Co	636	170	2119	1819	0.86
6Mo1Zn	646	168	2107	1680	0.80
6Mo1Nb	657	108	2239	1609	0.72

^a: mittels ICP bestimmt

^b: berechnet unter Annahme der Reduktion zu den Elementen

Tabelle A11: Thermische Analysen der Katalysatoren 6Mo und 6Mo1Nb: DSC-Peaktemperaturen und thermogravimetrische Massenverluste Δm nach 360 min MDA-Reaktion bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Reproduziert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Probe	ϑ [°C]	SV [mL _s g _{Kat} ⁻¹ h ⁻¹]	DSC-Peak [°C]	Δm [%]
6Mo	700	1600	464.1	2.21
	700	3200	464.7	4.25
	700	4800	466.9	4.07
	650	3200	432.6	3.37
	600	3200	421.4	3.22
6Mo1Nb	700	1600	4.30	1.52
	700	3200	8.01	4.13
	700	4800	12.21	4.62
	650	3200	4.89	2.84
	600	3200	4.82	2.54

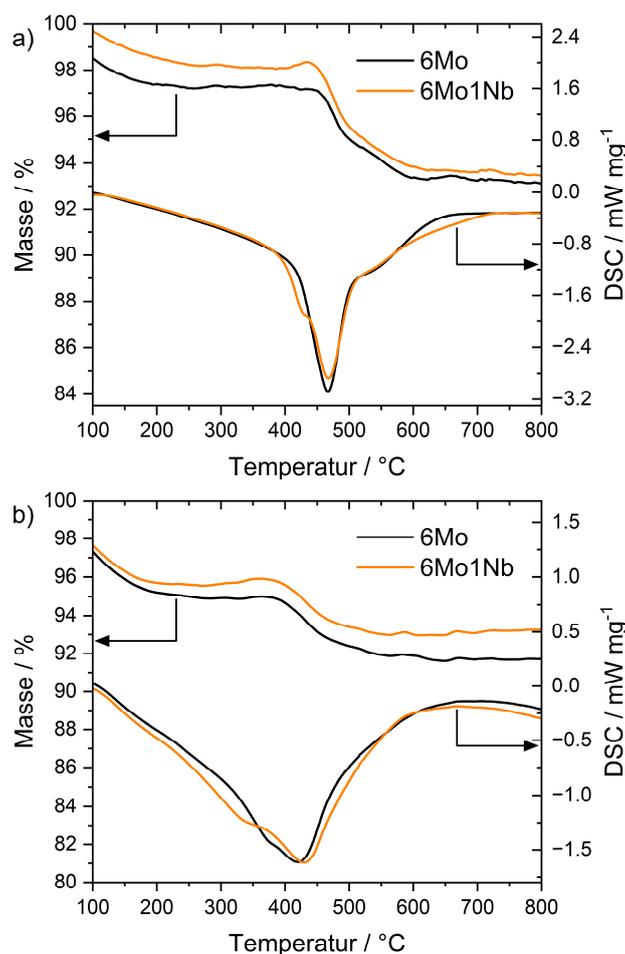


Abbildung A33: Thermische Analysen der Katalysatoren 6Mo und 6Mo1Nb: TG- (obere Linien, linke y-Achse) und DSC-Kurven (untere Linien, rechte y-Achse) nach MDA-Reaktion bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen: a) 700 °C, 300 mg Katalysator, 4800 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min; b) 600 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Teilabbildung a übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Tabelle A12: Mittels XPS bestimmte Oberflächenkonzentrationen von Mo, Nb, Al, Si und C (in Atomprozent, at%) von Katalysatoren nach MDA-Reaktionen bei unterschiedlichen Bedingungen. Zum Vergleich sind Ergebnisse von 1Nb/HZSM-5 ebenfalls angegeben. Reproduziert und erweitert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

Probe	Oberflächenkonzentration [at%]								Si / Al
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ²⁺	Nb	Al	Si	C	
6Mo	2.3	0.46	0	0	0	1.4	27.6	9.6	19.7
6Mo1Nb	2.8	0.95	0	0	0.54	1.2	26.4	10.6	22.0
6Mo spent ^a	0.49	0.15	0.23	0.57	0	1.4	23.6	31.3	16.9
6Mo1Nb spent ^a	0.36	0.24	0.24	0.55	0.35	1.4	24.5	28.2	17.5
6Mo reg. ^b	3.1	0.33	0	0	0	1.8	27.8	7.3	15.4
6Mo1Nb reg. ^b	3.6	0.86	0	0	0.56	1.6	26.0	8.7	16.3
1Nb	0	0	0	0	0.37	1.6	32.1	4.6	20.1
1Nb spent ^a	0	0	0	0	0.20	1.2	23.9	5.8	19.9
6Mo spent (650 °C) ^c	0.76	0.33	0.22	0.74	0	1.8	25.2	24.3	14.0
6Mo1Nb spent (650 °C) ^c	0.56	0.35	0.28	0.58	0.43	1.5	25.0	24.7	17.2
6Mo spent (600 °C) ^d	0.92	0.46	0.15	0.41	0	1.6	26.7	20.5	17.0
6Mo1Nb spent (600 °C) ^d	1.9	0.51	0.30	0.32	0.47	1.2	23.5	25.7	19.0

^a: nach Reaktion; 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min.

^b: nach vier Reaktions-Regenerationsschritten; Reaktion 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min; Regeneration 450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ Luft, 45 min.

^c: nach Reaktion; 650 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min.

^d: nach Reaktion; 600 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min.

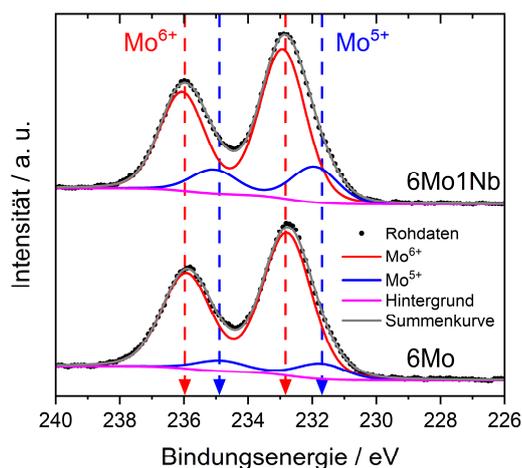


Abbildung A34: XP-Spektren des Mo 3d-Niveaus der Katalysatoren nach viermaliger Reaktion und Regeneration. Reaktionsbedingungen: 700 °C, 300 mg Katalysator, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Regeneration: 450 °C, 1100 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹ Luft, 45 min. Intensitäten wurden zur besseren Sichtbarkeit auf ähnliche Maxima normalisiert. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

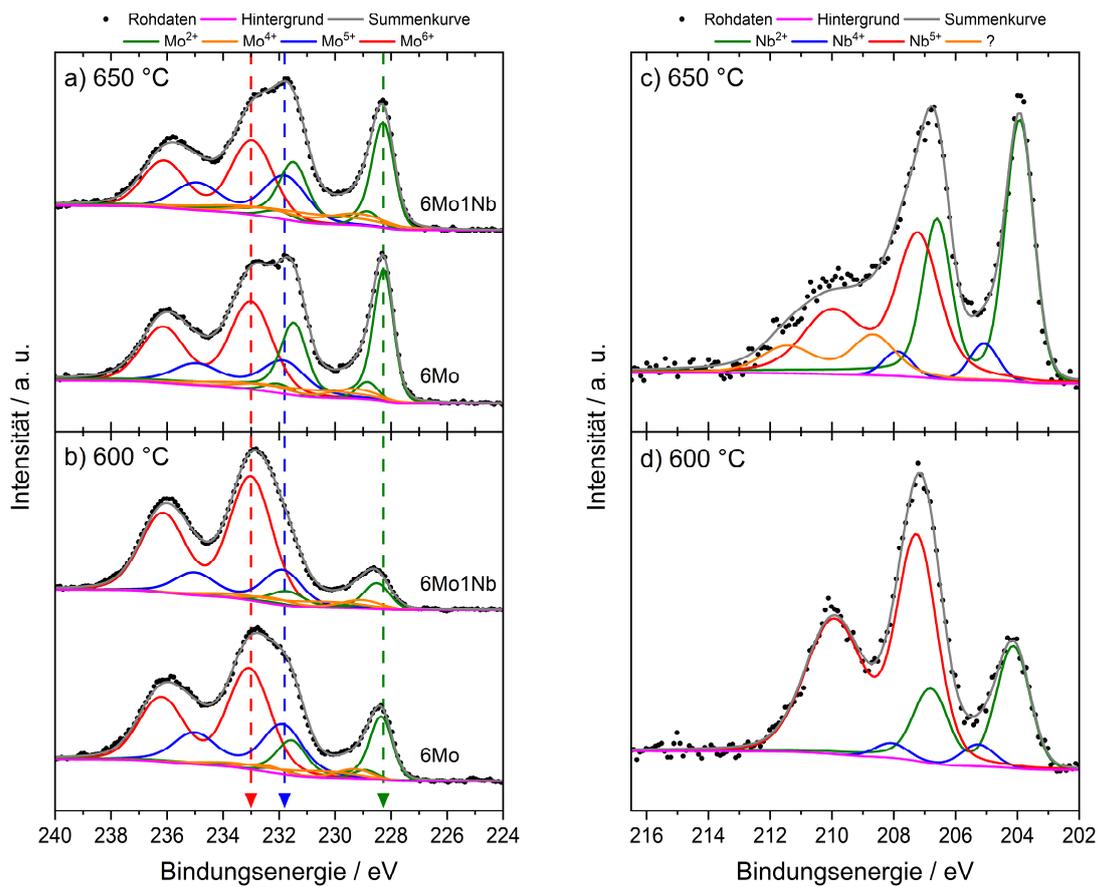


Abbildung A35: XP-Spektren des Mo 3d-Niveaus (links) und des Nb 3d-Niveaus (rechts) der Katalysatoren nach MDA-Reaktion bei unterschiedlichen Temperaturen: a, c) bei 650 °C; b, d) bei 600 °C. Reaktionsbedingungen: 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Intensitäten wurden zur besseren Sichtbarkeit auf ähnliche Maxima normalisiert. Der niedrigere Anteil an Mo²⁺ im 6Mo1Nb weist auf eine verringerte Tiefreduktion des Mo hin.

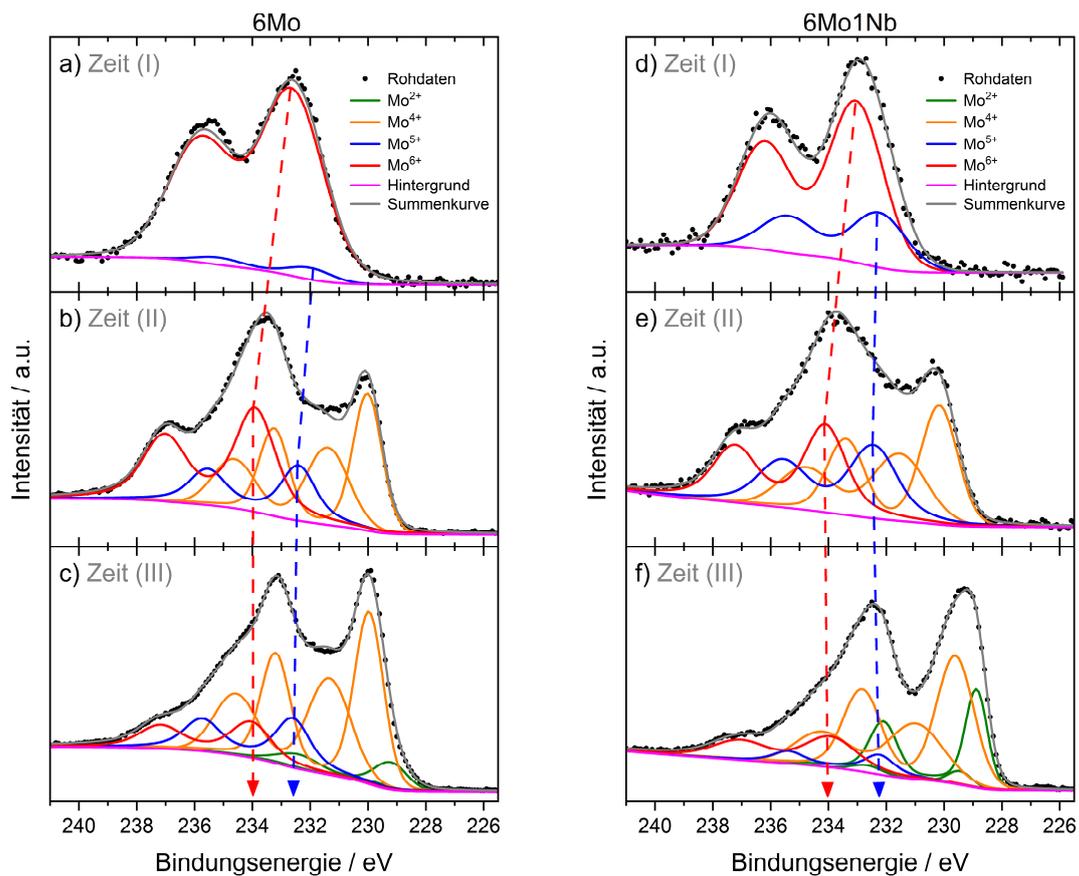


Abbildung A36: *In situ* aufgenommene Mo 3d XP-Spektren der Katalysatoren 6Mo^[227] und 6Mo1Nb^[231] während des NAP-Experiments unter 2 mbar 90 % CH₄ / 10 % N₂: a, d) bei 127 °C; b, c, e, f) bei 627 °C. Die Zeitpunkte der jeweiligen Spektren sind in Abbildung 17 markiert. Teilabbildungen a, b und c übersetzt mit Erlaubnis aus Referenz ^[227]. Copyright © 2023 American Chemical Society. Teilabbildungen d, e und f übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

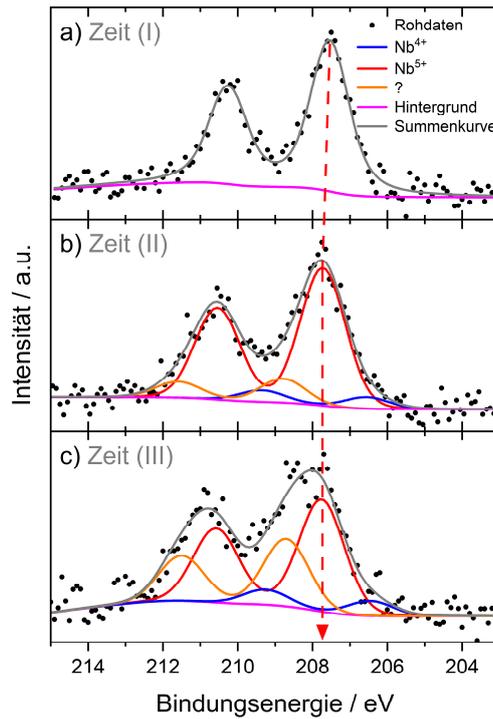


Abbildung A37: *In situ* aufgenommene Nb 3d XP-Spektren des 6Mo1Nb/HZSM-5 während des NAP-Experiments unter 2 mbar 90 % CH₄ / 10 % N₂: a) bei 127 °C; b, c) bei 627 °C. Die Zeitpunkte der jeweiligen Spektren sind in Abbildung 17 c und d markiert. Übersetzt aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

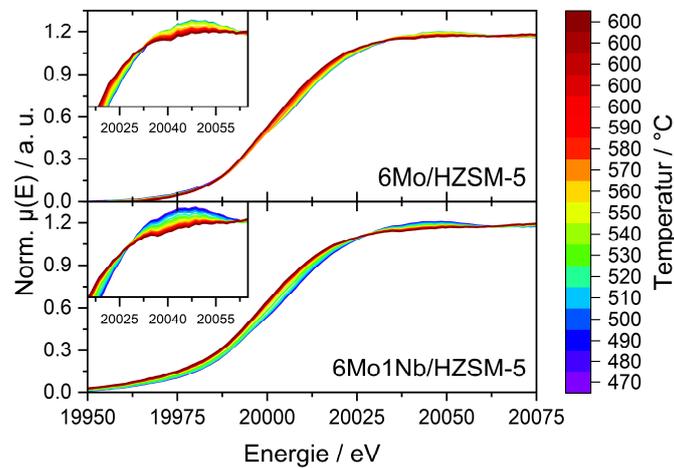


Abbildung A38: *In situ* aufgenommene normalisierte XANES-Spektren an der Mo K-Kante für 6Mo (oben) und 6Mo1Nb (unten) während kontinuierlicher Temperaturerhöhung unter methanhaltiger Atmosphäre. Die gezeigten Kurven wurden aus summierten Messungen über 60 s erhalten. Reaktionsbedingungen: 50 mL min⁻¹ 20 % CH₄ / 80 % N₂, Heizrate 10 °C min⁻¹ bis 600 °C. Übersetzt und adaptiert aus Referenz ^[231], lizenziert unter [CC BY 3.0](https://creativecommons.org/licenses/by/3.0/).

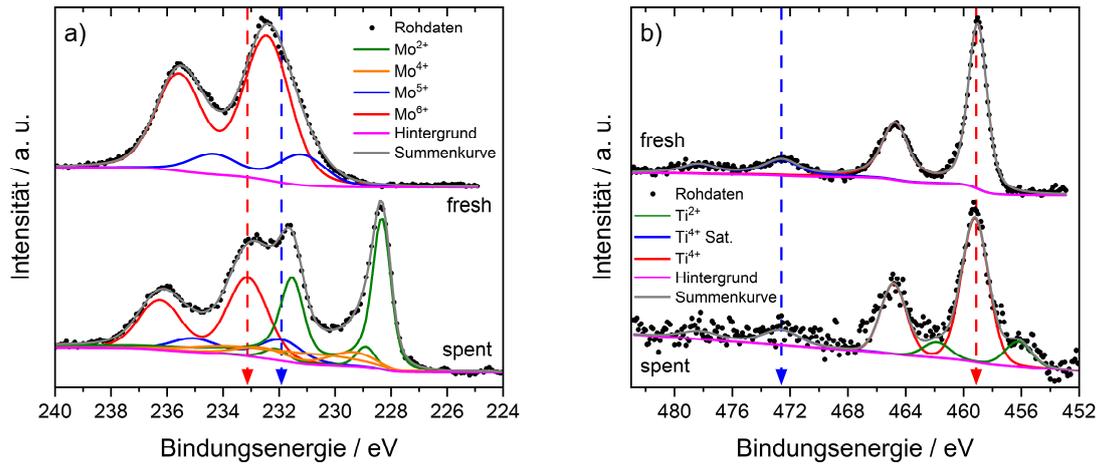


Abbildung A39: XP-Spektren des Mo 3d-Niveaus (a) und des Ti 2p-Niveaus (b) des Katalysators 6Mo1Ti vor (obere Kurven, „fresh“) und nach MDA-Reaktion (untere Kurven, „spent“). Reaktionsbedingungen: 700 °C, 3200 mL_s g_{Kat}⁻¹ h⁻¹, 360 min. Die Intensitäten wurden zur besseren Sichtbarkeit auf ähnliche Maxima normalisiert. Die Ti-Spezies bei 456.2 eV können Ti²⁺ (TiO) zugeordnet werden.^[274] TiC war nicht sichtbar.^[275] Die Reduktion von TiO₂ erfordert selbst im H₂-Strom in der Regel Temperaturen von > 1000 °C.^[276]

7. Ausgewählte Publikationen

In diesem Kapitel werden die Publikationen aufgeführt, welche zum Thema der vorliegenden Promotionsarbeit angefertigt wurden. Diese werden in chronologischer Reihenfolge aufgelistet und die jeweiligen Eigenanteile beschrieben.

7.1 Publikation 1

Introducing a Novel Method for Probing Accessibility, Local Environment, and Spatial Distribution of Oxidative Sites on Solid Catalysts Using Trimethylphosphine

Carolin Rieg, Daniel Dittmann, Zheng Li, Alan Kurtz, Elif Kaya, Stefan Peters, Benny Kunkel, Magdalena Parlinska-Wojtan, Sebastian Wohlrab, Ali Mohamed Abdel-Mageed, Michael Dyballa

J. Phys. Chem. C **2022**, *126* (31), 13213-13223.

<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c04114>

Reproduziert mit Erlaubnis aus Referenz ^[236] (Publikationsdaten siehe oben).

Copyright © 2022 American Chemical Society.

Mitwirkung: S. P. stellte die Probe 6.3 wt% Mo/HZSM-5 für die Arbeiten her und stellte Ergebnisse grundlegender analytische Methoden (BET, ICP) zur Verfügung. Weiterhin wurden die erhaltenen Charakterisierungsergebnisse gesichtet und ausgewertet (MAS NMR, STEM / EDS) sowie Erklärungsansätze für diese eingebracht. Seine Mitwirkung beträgt etwa 10 %.

Introducing a Novel Method for Probing Accessibility, Local Environment, and Spatial Distribution of Oxidative Sites on Solid Catalysts Using Trimethylphosphine

Carolin Rieg, Daniel Dittmann, Zheng Li, Alan Kurtz, Elif Kaya, Stefan Peters, Benny Kunkel, Magdalena Parlinska-Wojtan, Sebastian Wohlrab, Ali M. Abdel-Mageed,* and Michael Dybala*

Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2022, 126, 13213–13223

Read Online

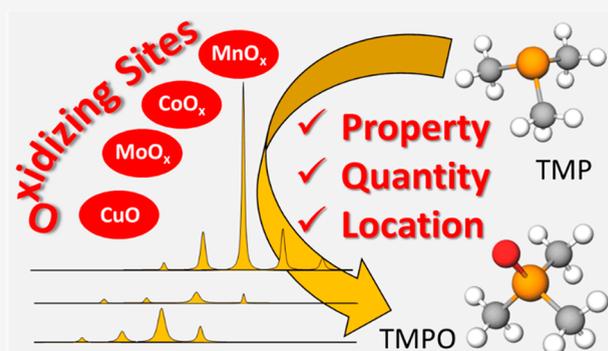
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: Trimethylphosphine (TMP) is demonstrated as a suitable ^{31}P MAS NMR probe molecule for determining accessibility, environment, and spatial distribution of oxidation-active oxidic metal species on solid catalysts quantitatively. It oxidizes to trimethylphosphine oxide (TMPO) at oxygen donor sites, which is demonstrated for oxides of copper, manganese, cobalt, and molybdenum. At loadings <2 wt % of Mo a direct quantitative correlation between TMPO quantity and accessible metal oxide content is observed. Exceeding 2 wt % results in a gradual agglomeration and thus decreases the amount of available oxidative sites, probed as a decay of the amount of TMPO formed. Additionally, the spatial distribution of oxides neighboring species could be inferred. The solid TMPO deposited near MoO_x species was very sensitive to extra framework aluminum (EFAL) as well as Brønsted acid sites in close proximity, depending on Mo loading. Thus, the TMP method provides unprecedented insights into the surface chemistry of oxidative metal oxide catalysts.



INTRODUCTION

Solid catalysts, among them porous materials like zeolites, are used worldwide for large-scale conversion of chemicals.^{1,2} Reactions in pores of such microporous catalysts benefit from shape selectivity effects that help to drive the catalytic conversion of chemicals into a desired product.^{3–5} However, usually not all active sites that were deposited on the catalyst participate in such conversions. Some are inhibited or agglomerated; others are not accessible for reactants due to blocking of pores, for example, by side products (e.g., due to coke formation). Other sites have an unfortunate location inside the pore system of the material. Thus, an accurate determination of the number of accessible sites is crucial for judging the reactivity of any heterogeneous catalyst and for better control of their properties. This is the typical application area of probe molecules that diffuse into the microporous materials. There, they react more or less irreversibly with active sites of the catalyst, preferentially obeying a certain stoichiometry.

The use of probe molecules in solid-state NMR spectroscopy was until recently widely limited to acid sites. Among the typical probe molecules for acid sites are trimethylphosphine (TMP) or trimethylphosphine oxide (TMPO), introduced by Baltusis et al.^{6,7} and Lunsford et al.^{8–10} The basic probe molecules are easily protonated or adsorbed by the acid sites, which leads to a strong change of the chemical shift of the

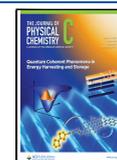
nucleus, usually with $I = 1/2$, like ^1H or ^{31}P , under investigation. However, as Zaleski et al.¹⁰ pointed out, the use of TMP is problematic as it easily oxidizes to TMPO. Nevertheless, TMP is frequently used to characterize acidic metal oxide catalysts.¹¹ After the accessibility of sites is quantitatively determined, a combination of probes of different molecular sizes is usually applied to get insights into their spatial distribution.^{12,13} Also, ^1H MAS NMR spectroscopy of abundant molecules like water and methanol indicates by fast proton exchange an accessibility of surface sites like $\text{Si}(\text{OH})$ groups.^{14,15}

However, reactive transition group metals are challenging for probe molecules. These metals usually show no irreversible stoichiometric reactions with probe molecules, as the weak Lewis acids remain in equilibria between adsorbed and gas-phase probe molecules. Thus, only stronger Lewis acidic metals, like for example extraframework aluminum (EFAL) sites, can be probed with a tight stoichiometry applying

Received: June 14, 2022

Revised: July 14, 2022

Published: August 2, 2022



TMPO.¹⁶ However, catalytically interesting noble metals like iridium, platinum, and palladium on catalysts are usually reduced and form nanoparticles without relevant Lewis acidity.¹⁷ For such reduced noble metal sites, recently phosphine-based probe molecules were introduced for determining the spatial distribution of noble metals inside microporous or micro-/mesoporous solid catalysts.^{18,19} Another catalytic system poorly accessible for probe molecules is based on strongly oxidizing metal sites. In contrast to noble metals, such oxidative transition metals based, for example, on oxides of manganese, cobalt, or copper catalyze in one way or another an oxygen transfer between catalyst and/or reactant(s).^{20–23} Also, TiO₂ particles can oxidize TMP to TMPO.²⁴ The metal is thereby deposited inside the pores of catalysts by wet impregnation, is ion exchanged for example into zeolites, or even exists as part of the porous network itself. The oxidation reaction of TMP to TMPO on MoO₃/SnO₂ was previously already used for demonstrating the reducibility of Mo.²⁵ However, no quantitative conclusions about the oxidative sites of the catalysts or the nature of TMPO adsorption sites were made. On the basis of these known findings, we herein present an elegant, quantitative way to detect oxidative sites on solid matter.

Molybdenum (Mo) catalysts are promising candidates for the oxidative removal of organic pollutants and widely used in electrocatalysis.²⁶ A classical catalytic application of Mo on zeolites is the intensively researched dehydroaromatization of methane.^{27,28} The mechanisms of reaction and deactivation of these catalysts are, however, still debated and hampered by the availability of accurate information about the distribution and accessibility of Mo species. One suggestion is that Mo sites react with methane to form carbides, which subsequently oligomerize to aromatics like benzene.²⁷ The distribution of Mo oxide within zeolite micropores is key for improving the stability and selectivity of these catalysts for aromatics.²⁹ It was recently reported that Mo atoms built monoatomically into the framework of SBA-15 would give rise to either Lewis or Brønsted acidity which can be quantified by ammonia.³⁰ However, usually not all Mo is monoatomically built into the framework of SBA-15, and the method remains thus blind for most Mo species. A precise probe molecule for determining Mo accessibility directly is missing, which in turn prevents detailed research on the Mo site location. It is our test case for the detection of such oxidative centers. With this publication, it is our intention to close the existing gap for locating oxidation-active sites.

Taking into account the desired properties of probe molecules for oxidative sites in solid catalysts, we search for a probe that selectively reacts with oxidative metal, is preferentially gaseous and cheap, and shows a strong change in its chemical shifts δ_{31P} when irreversibly reacting with the metal oxo sites. Building on previous findings of Zalewski et al.¹⁰ and Wang et al.,²⁵ our choice was trimethylphosphine (TMP). The phosphine TMP applied on Brønsted acid sites gets protonated to TMPH⁺, which leads to a strong shift of the ³¹P MAS NMR spectroscopically accessible peak from $\delta_{31P} < -60$ to -5 ppm.⁹ Our methodology is designed to quantify the number of accessible sites and to characterize the surrounding of metal oxide sites. It is not intended for getting information about the atomistic structure of a metal oxide site itself, which is feasible via other methods.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis Procedures. All used chemicals were purchased from Sigma-Aldrich, if not stated otherwise. Silica Aerosil A200 was purchased from Evonic Inc. NH₄-ZSM-5 (CBV3024E, Si/Al = 15) was purchased from Zeolyst International. Na-ZSM-5 zeolite was obtained by triple ion exchange of H-ZSM-5 purchased from Tricat Inc., as described elsewhere.³¹ Briefly, 10 g of H-ZSM-5 was mixed with 200 mL of NaNO₃ solution (1 M), stirred at 323 K for 4 h, filtered, and washed with deionized water. MCM-22 was synthesized according to Unverricht et al.³² and calcined at 813 K for 48 h before it was 2 times ion exchanged with aqueous 1 M NH₄NO₃ (30 mL/g) solution and washed nitrate-free. The NH₃ was desorbed over 12 h at 773 K (1 K/min). SBA-15 was synthesized as described previously.³³ Briefly, 4 g of P123 was dissolved in 130 mL of H₂O and 20 mL of 37% HCl solution. 9.14 mL of tetraethyl orthosilicate (TEOS) was added into the solution, stirred at 318 K for 7.5 h, and aged at 353 K for 15.5 h. The as-synthesized material was washed with demineralized water and calcined at 823 K for 6 h. All catalysts have been prepared by wet impregnation of H-MCM-22, Na-ZSM-5, and SBA-15 supports. A200 was loaded by using 1 wt % of metal oxide precursors CaCl₂, [Pd(NH₃)₄]Cl₂·xH₂O, [Pt(NH₃)₄]Cl₂·x H₂O (ChemPur), RuCl₃·xH₂O (AlfaAesar), CuCl₂·2H₂O, MnCl₄·4 H₂O (Fluka), Co(NO₃)₂·6 H₂O (Fluka), and (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O by stirring the respective mixtures in 10 mL of H₂O at RT for 24 h. For example, 1 wt % Mo/Na-ZSM-5 catalyst was prepared by suspending 1 g of the zeolite material in 10 mL of deionized water containing 0.012 g of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O precursor. 6 wt % Mo/HZMS-5 catalyst was likewise prepared by wet impregnation of commercially available NH₄-ZSM-5 (CBV3024E, Zeolyst International, Si/Al = 15). All mixtures were stirred for 24 h at room temperature, and the water was slowly evaporated by using a rotary evaporator. The obtained solid was dried under vacuum and calcined in synthetic air for 6 h at 823 K, applying a ramp of 10 K/min. All loadings mentioned refer to the wt % of Mo atoms on the supports.

Characterization. X-ray diffraction was conducted on a Bruker D8 diffractometer with Cu K α radiation ($\lambda = 1.5418$ Å) for mesoporous materials in a 2θ range of 0.5–5.0° and for analyzing the deposited noble metals in a 2θ range of 2–50°. The chemical composition of the samples under study was determined by inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) on an IRIS Advantage instrument. The surface area was calculated from nitrogen physisorption measurements at 77 K on a Quantachrome Autosorb-3B device by using the Brunauer–Emmett–Teller (BET) equation. The mesopore volume was calculated from the total pore volume at $p/p_0 = 0.99$ and the micropore volume from applying the $V-t$ method (deBoer). Mesopore diameters were obtained from the Barrett–Joyner–Halenda (BJH) method applied on the adsorption branch. Before nitrogen adsorption, the samples were activated in a vacuum at 623 K for 16 h. Mo oxide particles on the samples were characterized by bright field (BF) and high angle annular dark field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM). Briefly, the catalyst powder was dispersed and sonicated in ethanol and then deposited by drop-coating onto Cu-coated carbon grids, and BF/HAADF-STEM measurements were performed on a Cs-corrected FEI Titan electron microscope at 300 keV. Additional energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX)

measurements were performed on a FEI Talos instrument operated at 200 kV and evaluated by using the ImageJ software package to measure particle sizes.

Diffuse reflectance ultraviolet–visible (DR-UV–vis) spectra were recorded by an Ava Spec-2048 spectrometer equipped with a FCR-7UV400C-2 reflection probe (Avantes, Apeldoorn, Netherlands) in the range 1.5–7 eV. The samples were placed in a commercial reaction chamber (HVC-MRA-5, Harrick, Pleasantville, NY) and measured after dehydration in flowing dry air (100 mL/min). For proper dehydration, each sample was heated to 400 °C for 1 h with a heating rate of 20 °C/min and measured at 200 °C afterward. Samples were diluted with plain SBA-15 (which was also used as white standard) to a molybdenum content of around 0.1 wt % to keep the absorption in the linear region. Background subtraction, normalization, and deconvolution of the spectra by Gaussian functions were performed by the free Fityk software.³⁴ The centers of the Gaussians were fixed to 5.5 eV (Gaussian 1), 4.6 eV (Gaussian 2), and 3.7 eV (Gaussian 3) while the height and FWHM were free fitting parameters.

¹H, ²⁷Al, and ³¹P MAS NMR measurements were performed on a Bruker Avance III 400WB spectrometer using a 4.0 mm MAS NMR probe with a spinning rate of 8 kHz, if not stated otherwise. ¹H, ²⁷Al, and ³¹P MAS NMR spectra were recorded at resonance frequencies of 400.1, 104.2, and 161.9 MHz, respectively, applying a single-pulse $\pi/2$ (¹H), $\pi/8$ (²⁷Al), and $\pi/2$ (³¹P) excitation with repetition times of 20 s for ¹H, 0.5 s for ²⁷Al, and 20–300 s for ³¹P nuclei spectra. Quantitative ³¹P MAS NMR studies using high-power proton decoupling (HPDEC) were performed by comparing the peak intensities of the samples under study with that of hydrated zeolite VPI-5 as external intensity standard, as described previously.¹⁸ ³¹P CP MAS NMR was recorded at 8 kHz by using a 70–100% ramp during contact pulse and a delay of 5 s. ¹H–³¹P FSLG HETCOR was measured at 11 kHz by application of a 3 μ s ¹H pulse at 90° flip angle and a 70–100% ramp during the 500 μ s contact pulse, followed by a spinal-64 decoupling scheme. A delay of 5 s was placed between the 172 individual scans in direct dimension, whereas 240 points were recorded in the indirect dimension. The surfaces or inner pore walls were covered with TEOS as described elsewhere.³³ The available volume was taken from the pore volume determined by N₂ physisorption and was filled by pore volume impregnation with a 1:4 stoichiometric mixture of TEOS and water. The subsequent calcination was performed in synthetic air (970 mL/min) by heating in 6 h to 573 K and then maintaining the temperature for 10 h. Eventually the samples were cooled under N₂ to 423 K. Afterward, the samples were dehydrated as usual. The samples were loaded with trimethylphosphine (TMP) via the gas phase. Therefore, the dehydrated materials (40–50 mg) were filled in 4 mm rotors under a nitrogen atmosphere to avoid any contact with oxygen. The rotors were transferred into glass tubes and evacuated at room temperature. The vacuum line (volume: 273 mL) was flushed three times with ~30 mbar of TMP to remove any impurities. Then the pressure in the line was set to 30 mbar, and the valve connected to the rotor was opened carefully. When the pressure stopped decreasing, the valve was closed and physisorbed TMP was removed for 10 min at room temperature, before the rotor was closed under N₂ in a glovebox avoiding any contact to air. Spectra were simulated by using the software programs Bruker Top Spin and DMFIT.³⁵

RESULTS AND DISCUSSION

An overview over physicochemical properties of the used materials is found in Table 1. Briefly, the surface area of herein

Table 1. Overview of the Physicochemical Properties of Porous Materials under Investigation

support	$n_{\text{Si}}/n_{\text{Al}}$ ratio ^a	BET surface area ^b [m ² /g]	micropore volume [cm ³ /g]	mesopore volume ^c [cm ³ /g]	NH ₃ ⁺ ASD ^d [mmol/g]
A200	>1000	180			
SBA-15	>1000	730	0.08	0.79	
H-MCM-22	20	520	0.25	0.11	0.38
Na-ZSM-5	24	345	0.12	0.06	<0.01
H-ZSM-5	24	370	0.10	0.07	0.49

^aDetermined by ICP-OES, accuracy $\pm 10\%$ based on the Si/Al ratio.

^bDetermined by N₂-physisorption via the BET method. ^cCalculated subtracting micropore volume from the total pore volume at $p/p_0 = 0.99$. ^dVia quantitative ¹H MAS NMR of the NH₄⁺ ion after NH₃ loading, error $\pm 5\%$.

applied siliceous materials A200 and SBA-15 are in ranges typical for these materials and also the location of XRD reflections found in Figure S1 in the Supporting Information fit reported values.³³ Likewise, the zeolite samples fit the expectations from the literature and show the typical X-ray diffraction patterns of the respective pure phases (see Figure S2).^{13,31} H-ZSM-5 and H-MCM-22 are in the respective H-forms, whereas Na-ZSM-5 is in a fully exchanged Na-form with negligible amounts of acid sites left, as verified by ¹H MAS NMR after NH₃ loading (see Table 1). ²⁷Al MAS NMR spectra of parent zeolites are found in Figure S3 and evidence that most aluminum is located in tetrahedral coordination inside the zeolite bulk phase, represented by ²⁷Al MAS NMR peaks at $\delta_{27\text{Al}} > 50$ ppm.³⁶ Negligible amounts of extraframework aluminum are present on H-MCM-22, reflected by a ²⁷Al MAS NMR peak around 0 ppm, as described previously.¹³ With this prerequisite at hand, we test TMP as probe molecule for acid sites of solid supports with and without Brønsted acid sites. Loadings of gaseous TMP on A200 silica and zeolite H-ZSM-5 are shown in Figure S4.

Previous ³¹P MAS NMR peak shifts $\delta_{31\text{P}}$ from the literature that could be expected after TMP loadings are tabulated in Table 2. In accordance with literature, peaks of physisorbed TMP on silica A200 appear at a chemical shift of $\delta_{31\text{P}} = -62$ ppm, and the peak of the corresponding TMP protons is found at $\delta_{1\text{H}} = 0.6$ ppm, while a peak at $\delta_{1\text{H}} = 1.8$ ppm is due to surface Si(OH) groups.^{9,37} If acidic zeolite H-ZSM-5 is loaded, an additional peak at $\delta_{31\text{P}} = -5$ ppm appears that is on the

Table 2. ³¹P MAS NMR Peak Assignment after TMP Loading of Catalysts

peak [ppm]	assignment	reference
~ -60 to -67	physisorbed TMP	7–10
~ -20 to -60	TMP at Lewis acid sites	7–10, 39
~ -2 to -5	TMPh ⁺ at Brønsted acid sites	7–10
0 to -2	TMP on bulk MoO ₃	this study
~ 29 to 35	crystalline, solidlike TMPO	10, 25, 40
39 to 55	physisorbed TMPO	6, 8–10
55 to 65	TMPO at Lewis sites (here: EFAL)	7, 10, 25, 41
65 to 85	TMPOH ⁺ at Brønsted acid sites	6, 41–44

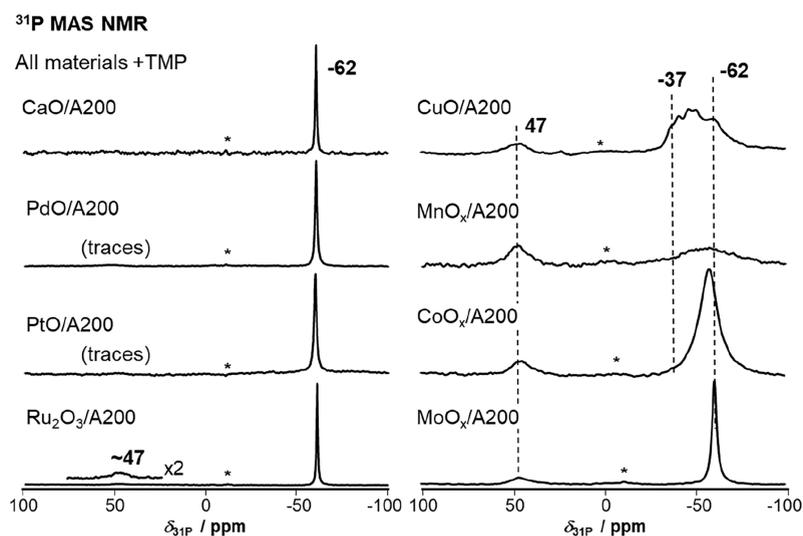


Figure 1. ^{31}P MAS NMR spectra after loading metal oxides with trimethylphosphine (TMP); intensities adjusted for clarity. Spinning sidebands are marked by asterisks (*).

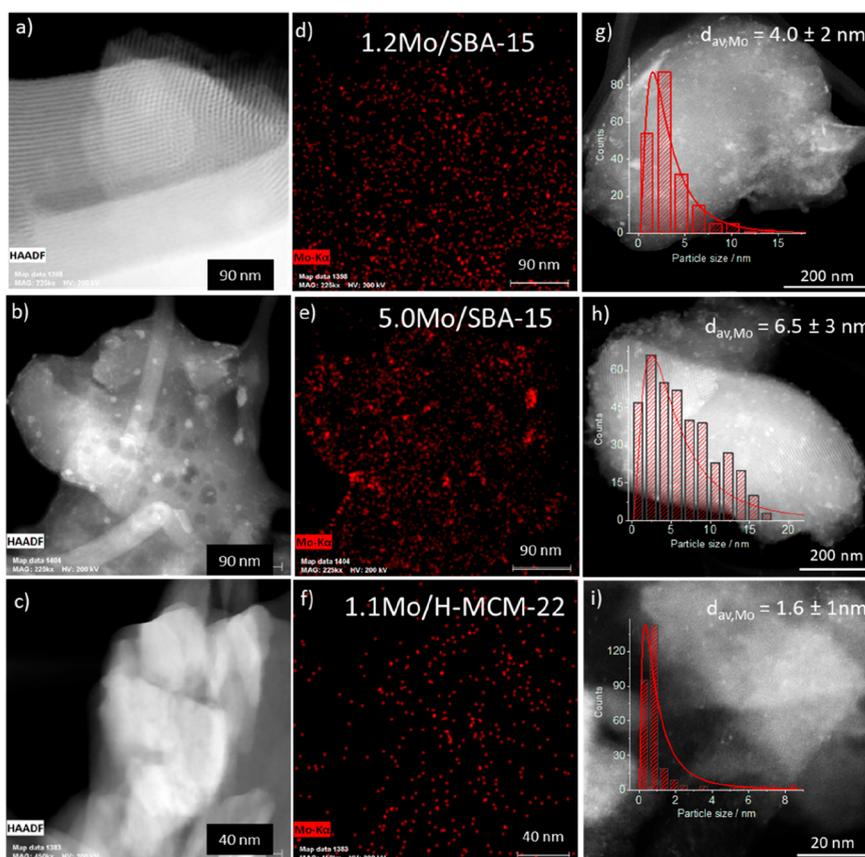


Figure 2. BF/HAADF-STEM images (left, a–c), the corresponding EDX mappings of materials (middle, d–f), and the particle size distributions calculated from particles visible in BF/HAADF-STEM images (right, g–i). Shown is SBA-15 in two Mo loadings (top, middle) and zeolite H-MCM-22 (bottom).

basis of previous findings assigned to protonated TMPH^+ .⁹ We note the absence of any oxidation products in the form of trimethylphosphine oxide (TMPO) that appear usually at $\delta_{31\text{P}} > 29$ ppm.^{10,16,38} Thus, we could verify that our loading procedure is not leading to TMP oxidation. Furthermore, we prove that TMP is not oxidized when in contact with activated amorphous or crystalline silicates. Consequently, the appear-

ance of oxidation products would hint at the presence of oxidative sites on the surface.

In a second step, we prepared metal oxides supported on A200 silica by impregnation and calcination to the respective metal oxides and loaded the samples with gaseous TMP (see Figure 1). For CaO, an earth alkali metal oxide, we found no oxidation of TMP to TMPO. Oxides of Pd and Pt resulted in

traces of TMPO. However, such weak peaks could also result from traces of oxygen leaking into the samples during the loading procedure (in the few ppm range). Because of the low intensity of the respective peaks, the oxidation to TMPO is for these metal oxides not suitable. For ruthenium oxide, Ru_2O_3 , we found a weak peak at around 47 ppm, which is a hint for a weak oxidation of the TMP to TMPO.¹⁰ The picture changes if we switch (Figure 1, right-hand side) to the catalytically applied metal oxides of copper, cobalt, manganese, and molybdenum (abbreviated Mo).²¹ On all oxides we find a significant formation of TMPO as oxidation product of TMP, resulting in a ^{31}P MAS NMR peak appearing around $\delta_{31\text{P}} = 47$ ppm. We note that for copper, manganese, and cobalt oxides peaks between -37 and -60 ppm are found. This is a typical shift range of TMP molecules adsorbed at Lewis acid sites, formed due to presence of metal oxides (Figure 1, right panel).^{9,39,45,46} The Mo presence resulted in the formation of TMPO and is characterized by the absence of interactions with Lewis acid sites. For some of the shown metal oxides (see for example MnO_x in Figure 1), paramagnetic effects might affect the visibility of sites in NMR and thus especially quantitative investigations. The same might be true for other constellations of metal oxide loaded on a heterogeneous surface. Such effects must be excluded prior to applying the herein revealed procedures on a system previously not investigated. Because of the sensitivity of the TMP oxidation method and the clarity of the spectra, we focus our further method development efforts on Mo. Summarizing, metal oxides of copper, manganese, cobalt, and molybdenum oxidize TMP to TMPO, and conversely the TMP loading can be used for their investigation.

Because of the good oxidation sensitivity of the TMP to TMPO on molybdenum oxo species (MoO_x), we prepared highly dispersed Mo oxide catalysts supported on SBA-15 in varying loadings found in Table S1 for quantitative investigations. The materials were characterized by BF/HAADF-STEM (Figure 2a–c), the visible Mo oxide particles were identified by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX) in Figure 2d–f, and the particle sizes were evaluated by counting the visible particles in BF/HAADF-STEM images (Figure 2g–i). Additional images can be found in Figure S5. Mo loaded in low quantities on SBA-15 yields highly dispersed particles with an average diameter of 4.0 ± 2.0 nm for 1.2Mo/SBA-15 (see Figure 2d,g). The particles are predominantly located inside the mesopores, with only negligible amounts on the outer surface. A likewise picture is found for 0.1Mo/SBA-15 in Figure S5, with Mo particles too small for determining the particle size distribution. For the high loading samples, we do not, however, exclude the presence of some fraction of Mo in monatomic form. If the Mo loading is increased to 5 wt %, as for 5.0Mo/SBA-15, larger particles in the range 6.5 ± 3.0 nm can be observed (see Figure 2e,h). The Mo oxide particles are now to a higher extent located on the outer surface of the SBA-15 support, and larger Mo oxide particles are observed (see Figure 2b,h). Last but not least, we investigated zeolite supports ion-exchanged with Mo. Samples with Mo in counterion position, like 1.1Mo/H-MCM-22, show smaller Mo particle diameters of 1.6 ± 1.0 nm (see Figure 2i) due to the presence of acid sites in the pores and on the external surface. This is even true if the loadings increase and the pore system is changed, as for 6.3Mo/H-ZSM-5 catalysts with particle diameters of 1.6 ± 0.7 nm (see Figure S5).

Similar observations for Mo on H-ZSM-5 with Mo loading exceeding 5 wt % are reported.⁴⁷ 1.6Mo/Na-ZSM-5 (see

Figure S5) represents another typically applied catalysis system with a larger average Mo particle diameter of 6.0 ± 1.0 nm due to the absence of acid sites. This is in full agreement with previous work of Kosinov et al.,²⁹ who showed that Brønsted acid sites help to distribute the Mo precursor which is transformed into the catalytic MoO_x species. We herein show that using a Na-ZSM-5 precursor results in similar Mo particle increases as previously reported for the purely siliceous silicalite-1 support.²⁹ Finally, we want to note that these distribution may be offset from exact value due to the difficulty to account for subnanometer species. The red trends reporting changes in Mo loading remain, however, correct.²⁷ Al MAS NMR spectra of zeolites after Mo exchange are found in Figure S6. They indicate a framework dealumination of 6.3Mo/H-ZSM-5, accompanied by appearing peaks at chemical shifts of $\delta_{27\text{Al}} = 13$ and -14 ppm. According to the literature, these peaks are assigned to an $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ phase formed frequently upon activating the catalytic material.^{48,49} This dealumination and partial framework destruction occur particularly in high Mo loadings on ZSM-5.²⁹ Note that we could, as expected from the literature, not find an indication of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ formation on our 1.1Mo/H-MCM-22 due to low Mo loadings.⁵⁰

In support of findings derived from STEM studies we have additionally performed UV–vis measurements which are sensitive to the type of Mo species. Figure S7 shows the diffuse reflectance UV–vis spectra of the dehydrated samples which are dominated by ligand–metal charge transfer transitions in the form of $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$.⁵¹ In general, all spectra exhibit very similar features, namely a maximum around 5.3 eV and a shoulder around 4.6 eV. However, the deconvolution of the single spectra by Gaussian functions reveals differences in the distribution of different Mo species. For this purpose, every spectrum was deconvoluted by three Gaussian peaks with fixed centers at 5.5, 4.6, and 3.7 eV which can be attributed to different Mo species. According to the literature, the band at 5.5 eV can be ascribed to tetrahedral monomeric species,^{52,53} whereas the band around 3.7 eV is caused by Mo–O–Mo-bridged octahedral species^{54,55} and thus indicates the presence of larger particles. The origin of the species centered at 4.6 eV was somewhat unclear as different studies made different assignments.⁵⁶ However, most recently Zhang et al. ascribed this contribution to oligomeric Mo species.⁵⁷ With regard to the SBA-15 supported catalysts, a similar species distribution becomes visible (see Table S2) with isolated Mo centers being the main component with around 50% (band at 5.5 eV). However, when the Mo content is increased from 0.1 to 2 wt %, a growth of Mo particles can be observed as indicated by the higher contribution of the band centered at 3.7 eV (increase from 12 to 19%), which agrees in trend with the increase of the average size of MoO_x detected in the STEM micrographs. In all SBA-15 supported samples, the oligomeric species causing the band at 4.6 eV contributes around one-third to the total Mo content. Larger differences in the distribution of Mo species can be observed when different support materials with equal Mo loadings are compared, namely SBA-15, H-MCM-22, and Na-ZSM-5. Within this row, a large increase of the band centered at 4.6 eV from 33 to 59% as well as a decrease of the band centered at 3.7 eV from 15 to 3% can be detected.

Finally, the comparison of the catalyst spectra with spectra recorded on a pure MoO_3 reference material further indicates the absence of larger MoO_3 crystallites on all measured

catalysts and the dispersion of MoO_x species in the few nanometer size range (see Figure S8). And in-line with the previous findings that the number of accessible sites decreases with particle size, we find only an infinitesimally small amount of TMPO formation (peak at ~33 ppm, <<0.01 mmol/g) on pure MoO₃ (see Figure S9). The ³¹P MAS NMR data reveal for the first time the presence of TMP between 0 and -2 ppm on pure MoO₃. We note that the large particles of the MoO₃ are associated with a small surface area and correspondingly small amount of surface sites. Thus, small quantities of TMPO on bulk MoO₃ prove that we have a direct correlation between particle sizes and formed TMPO amount, as we can only detect the accessible surface sites.

It would be highly valuable if the oxidation of TMP to TMPO gives a quantitative picture of the Mo loading. In Figure 3, we quantified the amount of TMPO found on

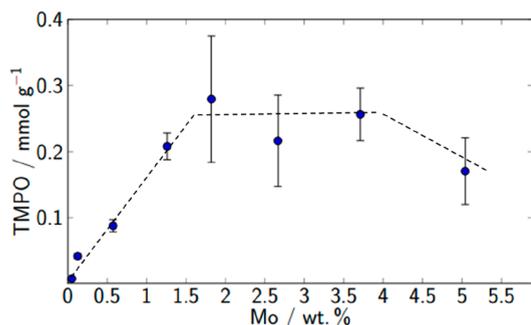


Figure 3. TMPO quantity after TMP oxidation from quantitative ³¹P MAS NMR spectroscopy correlated to the Mo loading. Error from standard deviation after a minimum of three experiments; assumed error at least ±10% (tabulated in Table S1).

samples in a wide range of loadings, ranging from 0.05 to 5 wt % of Mo supported on siliceous A200 and SBA-15 (see also Table S1). Below 1 wt % loading, predominantly small or even molecular Mo oxide particles are observed. When the Mo oxide loading is increased, particle sizes and size distributions increase, as supported by BF/HAADF-STEM and EDX (see Figure 2). Thus, in higher loadings we have to consider the decreasing surface area of Mo oxide particles. This results in fewer oxidative Mo sites accessible and thus a smaller oxidation activity, and it agrees with literature findings that an increased loading does not lead to more active sites for a catalyst based on Mo.^{27,47} Conclusively, in low loadings up to 2 wt % Mo, the amount of formed TMPO correlates directly with the loadings of Mo. The quantification of oxidation products is here highly reproducible, with standard deviations frequently far below the assumed ±10%. On the other hand, at higher loadings up to 5 wt %, a correlation between TMPO and Mo is absent due to Mo agglomeration and accompanied by higher TMPO quantity standard deviations. Finally, considering the approximately similar fraction of monomeric (5.5 eV) and/or highly dispersed MoO_x oligomeric species (4.6 eV) detected in the UV-vis measurements, it should be noted that the absolute concentration of these species should be increasing with the increase of Mo loading, which would go along with the increasing TMPO deposition with the increase of Mo loading between 0.1 and 2 wt %.

We will now discuss how investigating the formed TMPO gives valuable information about the spatial distribution of active sites and on the nature of the catalyst surfaces. Because

we proved that amorphous silica cannot oxidize TMP to TMPO (see Figure S4), it should be possible to cover the Mo sites inside pores selectively by using tetraethyl orthosilicate (TEOS) deposited by pore volume impregnation to distinguish sites inside pores from those on the external surface.³³ Spectra recorded after TMP loading with and without a preceding TEOS pore filling on SBA-15 are shown in Figure 4.

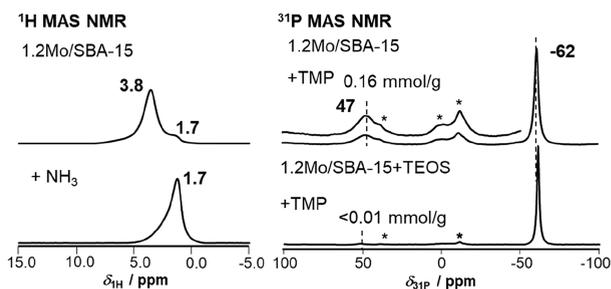


Figure 4. Acidity and the spatial distribution of Mo sites. Left: ¹H MAS NMR spectra of 1.2Mo/SBA-15 before (top) and after NH₃ loading (bottom). Right: ³¹P MAS NMR spectra of 1.2Mo/SBA-15 loaded with trimethylphosphine (TMP) directly (top) or after a pore volume impregnation with tetraethyl orthosilicate (TEOS) was performed prior to loading (bottom).

For unmodified materials (i.e., without TEOS in pores) strong peaks of TMPO located at a chemical shift of $\delta_{31P} = 47$ ppm are found, proving that the Mo sites oxidize the gaseous TMP. The formed TMPO is a solid that must be deposited around the oxidation sites directly upon formation. Thus, the chemical shifts of the deposited TMPO can be used for investigating the surroundings of the active site. Literature assignments for peaks of adsorbed TMPO on solid catalysts are summarized in Table 2 or likewise in excellent review articles.^{16,58}

It should be noted that the distinction between physisorbed TMPO and TMPO on Lewis or Brønsted acid sites by their chemical shift is not always clear. Because of superposition of peaks and the strong overlap between the chemical shifts of peaks, caused by TMPO species adsorbed at Lewis or Brønsted acid sites, one must carefully consider the properties of the samples under investigation for a clear assignment. However, the chemical shift at $\delta_{31P} = 47$ ppm found on our 1.2Mo/SBA-15, and likewise all materials with oxidative metals on silica, is widely undisputed. It corresponds to physisorbed TMPO, appearing at a chemical shift below 50 ppm.¹⁶ This is reasonable, as the only Lewis acid site could be the Mo atoms present. However, it was previously reported that TMPO peaks at $\delta_{31P} = 60$ ppm would appear as result of Lewis acidity of Mo catalysts.²⁵ We cannot observe comparably downfield-shifted peaks of TMPO species on materials with Mo on silica (A200 or SBA-15, *vide infra*). We thus exclude that Mo is detected as Lewis acid on inert silica supports. Furthermore, it should be mentioned that recently Dubray et al.⁴⁰ assigned a ³¹P MAS NMR peak of TMPO at 45 ppm to single atomic Mo within the framework of a ZSM-5 zeolite that was synthesized by a special approach. Amakawa et al.³⁰ reported a correlation between Mo in the framework of SBA-15 and Lewis or Brønsted acidity. However, we find no peaks of TMPO deposited on Lewis or Brønsted acid sites on our samples. We thus performed ¹H MAS NMR measurements and additional loadings with ammonia (NH₃) on XMo/SBA-15 materials (X = 0.5, 1.2) to exclude the presence of Brønsted acid sites (see Figure 4, left, and Figure S10). Peaks at 3.8 and

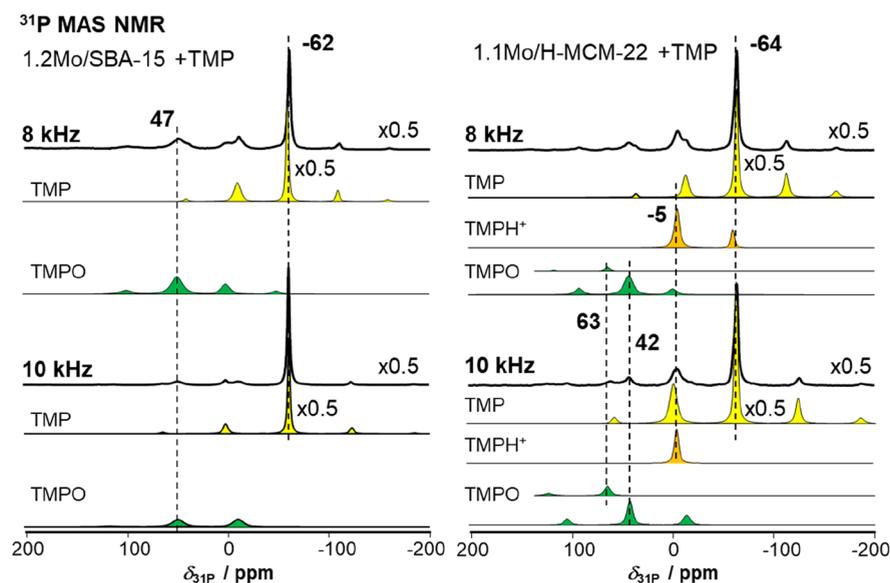


Figure 5. ^{31}P MAS NMR of TMP loaded on 1.2 wt % Mo supported on siliceous SBA-15 (left) and on 1.1 wt % Mo supported on acidic H-MCM-22 at different spinning speeds. From top to bottom: recorded spectra and subspectra of TMP, TMPH⁺, and TMPO species, respectively.

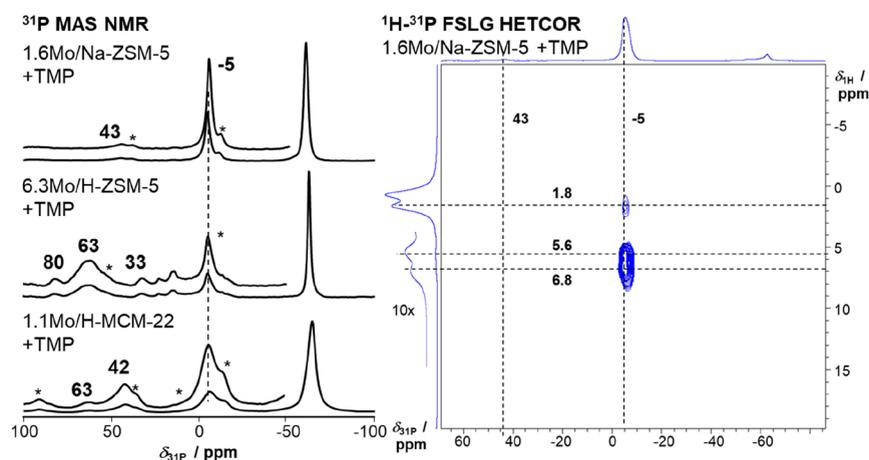


Figure 6. Left: ^{31}P MAS NMR of Mo-bearing catalysts after trimethylphosphine (TMP) loading. Spinning sidebands are marked by asterisks (*). Right: ^1H - ^{31}P FSLG HETCOR for signal assignment. The direct excitation ^1H spectrum is shown as external projection in indirect dimension for clarity.

1.7 ppm in NH_3 -free samples indicate the presence of Mo(OH) and Si(OH) groups, respectively.³⁷ After contact with NH_3 , however, the peak characteristic of NH_4^+ ions around 6.5 ppm is not found. Again, thus no Brønsted acid sites are present on the sample. Thus, we can clarify that the Mo on our SBA-15 does not give rise to Lewis or Brønsted acidity.

Treating samples with TEOS prior to calcination covers sites within pores, as it was previously shown in TEM images.³³ This treatment is usually accompanied by a decrease in BET surface area and pore volume.³³ By impregnation of A200, TEOS is coincidentally deposited on the surface of the silica and on Mo oxide particles there, covering 85% of them (see Figure S11). In the case of SBA-15 shown in Figure 4 (right-hand side), the pore volume impregnation assures the selective deposition of TEOS on the inner pore walls and the detectable TMPO content decreases to 3%, from 0.16 to <0.01 mmol/g ($\sim 5 \mu\text{mol/g}$). Because the TEOS is immediately sucked into the empty pores by capillary forces, the amount of covered

external sites is negligible.³³ Thus, we note that only a minor share of the total Mo oxide particles is located on the external surface. Noteworthy, the TMPO quantity indicates only the minimum external Mo present. A blocking of a minor share of external Mo sites by TEOS also after pore volume impregnation cannot be ruled out completely.³³ As expected, the share of persistent TMPO is much higher on the A200 support, as here no selective coverage with TEOS took place. Thus, we prove that around 0.15 mmol/g TMP is oxidized exclusively by Mo sites inside SBA-15 pores. This is the first application of TMP probe molecules for quantitative insights into the spatial distribution of Mo oxide particles. Summarizing, we could successfully show that TMP remains sensitive for uncovered oxidative sites and is compatible with the reported TEOS deposition method.³³

Finally, we explore Mo-bearing zeolite catalysts with additional acid site functionalities. In Figure 5, we show a comparison between siliceous 1.2Mo/SBA-15 and 1.1Mo/H-MCM-22 catalysts both loaded with TMP. Further insights are

gained by deconvolution of the ^{31}P MAS NMR spectra recorded at spinning speeds of 8 and 10 kHz, respectively. Starting with 1.2Mo/SBA-15, we find (yellow) peaks of physisorbed TMP at $\delta_{31\text{P}} = -62$ ppm and (green) peaks of TMPO at $\delta_{31\text{P}} = 47$ ppm. The latter shift corresponds to 0.21 mmol/g physisorbed TMPO on the silica surface of SBA-15 (see Table 2).¹⁶ The complexity of the spectra is caused by the unavoidable spinning sidebands, which have to be taken into account for quantitative evaluation. As these could only be completely avoided by significantly higher spinning speeds in smaller rotors on cost of sample quantity, we chose to stay at lower spinning speed for a reasonable ^{31}P MAS NMR measurement time (direct excitation; usually up to 1 day). The deconvolution of spectra for 1.1Mo/H-MCM-22 shows, compared to 1.2Mo/SBA-15, an even increased complexity with additional peaks of new TMP and TMPO species (see Figure 5, right). We assign a peak at $\delta_{31\text{P}} = -5$ ppm to protonated TMPH^+ on accessible Brønsted acid sites, similar to that on H-ZSM-5 support (*vide supra*).^{9,10} These acid sites on H-MCM-22 support are located inside and outside pores.¹³

For 1.1Mo/H-MCM-22 we quantify 0.04 mmol/g TMPO present in the form of two peaks. We monitor a slight upfield shift of the peak of physisorbed TMPO to 42 ppm compared with Mo/SBA-15 and Mo/A200 catalysts where this peak was located at 47 ppm. An additional peak at $\delta_{31\text{P}} = 63$ ppm is observed. This peak was previously assigned to TMPO located on Lewis acid sites of various nature, such as aluminum in amorphous silica–alumina,⁶ extraframework aluminum,¹⁰ incorporated boron,⁴¹ or incorporated tin.²⁵ We should note that also TMPO adsorbed on Brønsted acid sites can give rise to peaks in this range.^{6,10,41,42} However, the peak at 63 ppm in the ^{31}P MAS NMR spectra in Figure 6 forms only if EFAL is present, as verified by ^{27}Al MAS NMR (see Figure S6). This happens on 6.3Mo/H-ZSM-5 and 1.1Mo/H-MCM-22, while a peak at 63 ppm remains absent on 1.6Mo/Na-ZSM-5, without EFAL (see Figure S6). We note that the *in situ* formation of Brønsted acid sites on 1.6Mo/Na-ZSM-5 is verified by (1) the peak at -5 ppm appearing upon loading with TMP, (2) ^1H – ^{31}P FSLG HETCOR (for both see Figure 6), and (3) NH_3 loadings combined with quantitative ^1H MAS NMR spectroscopy before and after loading with Mo (see Figure S12). Thus, the peak at 63 ppm appearing on 6.3Mo/H-ZSM-5 and 1.1Mo/H-MCM-22 can be clearly assigned to TMPO adsorbed on EFAL.

We recorded ^1H – ^{31}P FSLG HETCOR spectra for supporting our assignments. The ^1H shifts at 5.6 and 6.8 ppm observed in the indirect dimension correspond to unshielded acid site protons of the material. Verifying the formation of TMPH^+ , they correlated strongly with the peak at -5 ppm in the ^{31}P dimension. A direct binding is further supported by a ^{31}P CP MAS NMR contact time variation, giving rise to high relative signal intensity at -5 ppm compared to -64 ppm at 500 μs compared with 2000 μs contact time (see Figure S13). In ^1H – ^{31}P FSLG HETCOR we note only weak interactions between TMPH^+ and $\text{Si}(\text{OH})$ groups at 1.8 ppm in the ^1H dimension. The methyl group protons appear upfield at 0.6 ppm (see Figure S4 and the external projection on the ^1H axis of Figure 6, right). Furthermore, no correlation between the peak at 43 ppm in the ^{31}P dimension and any of the protons is observed. This supports the assignment to physisorbed TMPO, where at least no direct H–P bond is present. We note that a short 500 ms correlation time, as applied here, will not result in cross-peaks with further distant

protons and just direct H–P bindings are visible. In high Mo loadings on zeolites, like 6.3Mo/H-ZSM-5, multiple minor species are observed. Note a peak of physisorbed, solidlike TMPO at 33 ppm (<0.01 mmol/g).¹⁰ As protonated TMPH^+ is only observed in a small shift range at higher field and oxidation-resistant,⁹ the peaks at 24 and 15 ppm (their sum equals to 0.01 mmol/g) result from impurities on the specific 6.3Mo/H-ZSM-5. These peaks reflect traces of ^{31}P nuclei in a shift range in between these of TMP and TMPO loaded on metal oxide free acid catalysts. However, our loading with TMP on pure MoO_3 reveals shifts in this region, between 0 and -2 ppm, while the crystalline TMPO appears in traces at ~ 33 ppm. Keeping this in mind, the only reasonable explanation for such peaks is TMP adsorbed on supported MoO_3 particles. Only on 6.3Mo/H-ZSM-5 do we find that a peak at 80 ppm belongs to TMPO adsorbed at strong Brønsted acid sites.¹⁶ Thus, the surrounding of Mo on acidic supports is far from homogeneous. In low Mo loadings on zeolites we verify a proximity between oxidative sites and Lewis acid sites. In high Mo loadings on zeolites, we verify a spatial proximity between Mo and both Lewis and a few Brønsted acid sites. Thus, TMP loading delivers unprecedented insights into quantity, location, and nature of supported oxidative metal sites.

SUMMARY AND CONCLUSION

Trimethylphosphine (TMP) was used for the first time as quantitative probe molecule for active metal oxide catalytic sites in solid catalysts. We showed that such sites oxidize TMP to trimethylphosphine oxide (TMPO). This is accompanied by a strong shift of the ^{31}P MAS NMR peaks of the deposited TMPO species. The metal oxides of ruthenium, copper, manganese, cobalt, and molybdenum (Mo) were proven suitable for oxidizing TMP. On Mo-loaded catalysts at metal loadings up to 2 wt % a direct correlation between formed TMPO and deposited Mo provides a quantification of accessible metal–oxo sites on solid catalysts. At Mo loadings exceeding 1.2 wt % the agglomeration of active metal oxide to larger particles of 6.5 ± 3.0 nm size for 5 wt % loaded material can be followed in STEM images. This renders the MoO_x distribution in the samples increasingly inhomogeneous and decreases the amount of oxidation active sites again, as inferred from the decreasing amount of TMPO. The resulting MoO_x particle sizes are smaller when H-form precursors like H-ZSM-5 and H-MCM-22 are used (diameters around 1.6 nm). As an example, Mo particle sizes are 4-fold larger (6.0 ± 1.0 nm) if Na-form precursors like Na-ZSM-5 are used, even at low 1.6 wt % loading. This supports a positive effect of Brønsted acid sites on the distribution of the Mo-precursor during synthesis and thus the dispersion of the resulting MoO_x nanostructures in the zeolite micropores.

We demonstrate that the TMP probe molecule is compatible with surface-coverage methods and can thus be used for determining the spatial distribution of oxidative sites. TEOS deposition in SBA-15 mesopores is used for selectively masking pore interiors, showing that $>3\%$ of all present Mo sites are deposited on the external surface. Measurements on Mo/SBA-15 samples loaded with the probe molecules TMPO and/or ammonia manifested that no quantifiable Lewis or Brønsted acid sites were generated. Finally, we demonstrate that TMP is also suitable for investigating complex supports, in particular the direct environment of the oxidative site. Because the oxidation product TMPO is unlike TMP a solid, TMPO

must be deposited immediately on the support surface, in close proximity to the oxidative site. Using the established chemical shift values for TMPO, we demonstrated the straightforward assignment of nearby functional groups. Briefly, we find up to 0.28 ± 0.10 mmol/g physisorbed TMPO on silica supported catalysts and 0.3 mmol/g TMPO on Na-exchanged zeolite, whereas we find 0.10 and 0.04 mmol/g TMPO deposited on Lewis acid sites of H-ZSM-5 and H-MCM-22 supports, respectively. Only at loadings of 6 wt % Mo on H-ZSM-5 do we find <0.01 mmol/g TMPO on Brønsted acid sites. Thereby a spatial proximity between molybdenum and acid sites of the support is evidenced by the ^{31}P MAS NMR peaks of adsorbed TMPO species. With our findings we establish a new application for the well-understood probe molecules TMP and TMPO for determining accessibility, spatial distribution, and surrounding of active catalyst metal oxide sites. These probes are for the first time suitable for getting reliable data on quantity, accessibility, and location of metal oxide sites deposited in solid catalysts.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.2c04114>.

Supplementary data containing further analytic data and tabulated quantities (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Ali M. Abdel-Mageed – Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), 18059 Rostock, Germany;
Email: Ali.AbdelMageed@catalysis.de

Michael Dyballa – Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany; orcid.org/0000-0002-8883-1145; Email: michael.dyballa@itc.uni-stuttgart.de

Authors

Carolin Rieg – Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany

Daniel Dittmann – Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany;
orcid.org/0000-0001-9110-0688

Zheng Li – Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany

Alan Kurtz – Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany

Elif Kaya – Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany

Stefan Peters – Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), 18059 Rostock, Germany

Benny Kunkel – Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), 18059 Rostock, Germany

Magdalena Parlinska-Wojtan – Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland

Sebastian Wohlrab – Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), 18059 Rostock, Germany; orcid.org/0000-0003-1407-7263

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcc.2c04114>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank Ann-Katrin Beurer, Dorothea Häussermann, Nagme Merdanoglou, and Heike Fingerle (all University of Stuttgart) for nitrogen adsorption studies and ICP-OES measurements. C.R., Z.L., and M.D. gratefully acknowledge funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Project 358283783, SFB 1333. S.P., A.M.A., and S.W. are grateful for the financial support by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) through the project (031B0345B) “Enzymatic and chemocatalytic oxidation in the gas phase (2) – Phenol from Biogas”.

■ REFERENCES

- (1) Bellussi, G.; Carati, A.; Millini, R. Industrial Potential of Zeolites. *Zeolites and Catalysis* **2010**, 449–491.
- (2) Dingerissen, U.; Martin, A.; Herein, D.; Wernicke, H. J. The Development of Industrial Heterogeneous Catalysis. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, pp 37–56.
- (3) Derouane, E. G. Zeolites as solid solvents. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, 134 (1), 29–45.
- (4) Vogt, E. T. C.; Whiting, G. T.; Dutta Chowdhury, A.; Weckhuysen, B. M. In *Advances in Catalysis*; Jentoft, F. C., Ed.; Academic Press: 2015; Vol. 58, Chapter 2, pp 143–314.
- (5) Weitkamp, J. Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics* **2000**, 131 (1), 175–188.
- (6) Baltusis, L.; Frye, J. S.; Maciel, G. E. Phosphine oxides as NMR probes for adsorption sites on surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108 (22), 7119–7120.
- (7) Baltusis, L.; Frye, J. S.; Maciel, G. E. Phosphorus 31 NMR study of trialkylphosphine probes adsorbed on silica-alumina. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109 (1), 40–46.
- (8) Lunsford, J. H.; Rothwell, W. P.; Shen, W. Acid sites in zeolite Y: a solid-state NMR and infrared study using trimethylphosphine as a probe molecule. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107 (6), 1540–1547.
- (9) Lunsford, J. H.; Tutunjian, P. N.; Chu, P. J.; Yeh, E. B.; Zalewski, D. J. Solid-state NMR study using trimethylphosphine as a probe of acid sites in normal and dealuminated zeolite Y. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 (6), 2590–2595.
- (10) Zalewski, D. J.; Chu, P. J.; Tutunjian, P. N.; Lunsford, J. H. The oxidation of trimethylphosphine in zeolite Y: a solid-state NMR study. *Langmuir* **1989**, 5 (4), 1026–1030.
- (11) Yi, X.; Peng, Y.-K.; Chen, W.; Liu, Z.; Zheng, A. Surface Fingerprinting of Faceted Metal Oxides and Porous Zeolite Catalysts by Probe-Assisted Solid-State NMR Approaches. *Acc. Chem. Res.* **2021**, 54 (10), 2421–2433.
- (12) Dyballa, M.; Pappas, D. K.; Borfecchia, E.; Beato, P.; Olsbye, U.; Lillerud, K. P.; Arstad, B.; Svelle, S. Tuning the material and catalytic properties of SUZ-4 zeolites for the conversion of methanol or methane. *Microporous Mesoporous Mater.* **2018**, 265, 112–122.
- (13) Rieg, C.; Li, Z.; Kurtz, A.; Schmidt, M.; Dittmann, D.; Benz, M.; Dyballa, M. A Method for the Selective Quantification of Brønsted Acid Sites on External Surfaces and in Mesopores of Hierarchical Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2021**, 125 (1), 515–525.
- (14) Li, Z.; Dittmann, D.; Rieg, C.; Benz, M.; Dyballa, M. Confinement and surface sites control methanol adsorbate stability on MFI zeolites, SBA-15, and a silica-supported heteropoly acid. *Catalysis Science & Technology* **2022**, 12 (7), 2265–2277.
- (15) Li, Z.; Dittmann, D.; Rieg, C.; Benz, M.; Dyballa, M. Hydronium Ion and Water Complexes vs. Methanol on Solid Catalyst Surfaces: How Confinement Determines Stability and Reactivity. *Catalysis Science & Technology* **2022**, DOI: [10.1039/D2CY00829G](https://doi.org/10.1039/D2CY00829G).

- (16) Zheng, A.; Liu, S.-B.; Deng, F. ^{31}P NMR Chemical Shifts of Phosphorus Probes as Reliable and Practical Acidity Scales for Solid and Liquid Catalysts. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (19), 12475–12531.
- (17) Chai, Y.; Shang, W.; Li, W.; Wu, G.; Dai, W.; Guan, N.; Li, L. Noble Metal Particles Confined in Zeolites: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Science* **2019**, *6* (16), 1900299.
- (18) Dyballa, M.; Rieg, C.; Dittmann, D.; Li, Z.; Buchmeiser, M.; Plietker, B.; Hunger, M. Potential of triphenylphosphine as solid-state NMR probe for studying the noble metal distribution on porous supports. *Microporous Mesoporous Mater.* **2020**, *293*, 109778.
- (19) Rieg, C.; Dittmann, D.; Li, Z.; Kurtz, A.; Lorenz, I.; Estes, D. P.; Buchmeiser, M.; Dyballa, M.; Hunger, M. Noble metal location in porous supports determined by reaction with phosphines. *Microporous Mesoporous Mater.* **2021**, *310*, 110594.
- (20) Borfecchia, E.; Beato, P.; Svelle, S.; Olsbye, U.; Lamberti, C.; Bordiga, S. Cu-CHA – a model system for applied selective redox catalysis. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (22), 8097–8133.
- (21) Guo, Y.; Wen, M.; Li, G.; An, T. Recent advances in VOC elimination by catalytic oxidation technology onto various nanoparticles catalysts: a critical review. *Appl. Catal. B: Environmental* **2021**, *281*, 119447.
- (22) Liang, J.; Liang, Z.; Zou, R.; Zhao, Y. Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal–Organic Frameworks. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (30), 1701139.
- (23) Yang, C.; Miao, G.; Pi, Y.; Xia, Q.; Wu, J.; Li, Z.; Xiao, J. Abatement of various types of VOCs by adsorption/catalytic oxidation: A review. *Chem. Eng. J.* **2019**, *370*, 1128–1153.
- (24) Peng, Y.-K.; Tsang, S.-c. E. Probe-assisted NMR: Recent progress on the surface study of crystalline metal oxides with various terminated facets. *Magnetic Resonance Letters* **2022**, *2* (1), 9–16.
- (25) Wang, J.; Su, Y.; Xu, J.; Ye, C.; Deng, F. Acid sites and oxidation center in molybdena supported on tin oxide as studied by solid-state NMR spectroscopy and theoretical calculation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (20), 2378–2384.
- (26) de Castro, I. A.; Datta, R. S.; Ou, J. Z.; Castellanos-Gomez, A.; Sriram, S.; Daeneke, T.; Kalantar-zadeh, K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality. *Adv. Mater.* **2017**, *29* (40), 1701619.
- (27) Ma, S.; Guo, X.; Zhao, L.; Scott, S.; Bao, X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. Energy Chem.* **2013**, *22* (1), 1–20.
- (28) Schwach, P.; Pan, X.; Bao, X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (13), 8497–8520.
- (29) Kosinov, N.; Coumans, F. J. A. G.; Uslamin, E. A.; Wijpkema, A. S. G.; Mezari, B.; Hensen, E. J. M. Methane Dehydroaromatization by Mo/HZSM-5: Mono- or Bifunctional Catalysis? *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 520–529.
- (30) Amakawa, K.; Wang, Y.; Kröhnert, J.; Schlögl, R.; Trunschke, A. Acid sites on silica-supported molybdenum oxides probed by ammonia adsorption: Experiment and theory. *Molecular Catalysis* **2019**, *478*, 110580.
- (31) Li, Z.; Rieg, C.; Beurer, A.-K.; Benz, M.; Bender, J.; Schneck, C.; Traa, Y.; Dyballa, M.; Hunger, M. Effect of aluminum and sodium on the sorption of water and methanol in microporous MFI-type zeolites and mesoporous SBA-15 materials. *Adsorption* **2021**, *27* (1), 49–68.
- (32) Unverricht, S.; Hunger, M.; Ernst, S.; Karge, H. G.; Weitkamp, J. Zeolite MCM-22: Synthesis, Dealumination and Structural Characterization. In *Studies in Surface Science Catalysis*; Weitkamp, J., Karge, H. G., Pfeifer, H., Hölderich, W., Eds.; Elsevier: 1994; Vol. 84, pp 37–44.
- (33) Rieg, C.; Dittmann, D.; Li, Z.; Lawitzki, R.; Gugeler, K.; Maier, S.; Schmitz, G.; Kästner, J.; Estes, D. P.; Dyballa, M. Quantitative Distinction between Noble Metals Located in Mesopores from Those on the External Surface. *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27* (68), 17012–17023.
- (34) Wojdyr, M. Fityk: a general-purpose peak fitting program. *J. Appl. Crystallogr.* **2010**, *43* (5), 1126–1128.
- (35) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J.-O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40* (1), 70–76.
- (36) Müller, D.; Gessner, W.; Behrens, H. J.; Scheler, G. Determination of the aluminium coordination in aluminium-oxygen compounds by solid-state high-resolution ^{27}Al NMR. *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *79* (1), 59–62.
- (37) Jiang, Y.; Huang, J.; Dai, W.; Hunger, M. Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2011**, *39* (3), 116–141.
- (38) Li, Z.; Benz, M.; Rieg, C.; Dittmann, D.; Beurer, A.-K.; Häussermann, D.; Arstad, B.; Dyballa, M. The alumination mechanism of porous silica materials and properties of derived ion exchangers and acid catalysts. *Materials Chemistry Frontiers* **2021**, *5* (11), 4254–4271.
- (39) Sang, H.; Chu, H. Y.; Lunsford, J. H. An NMR study of acid sites on chlorided alumina catalysts using trimethylphosphine as a probe. *Catal. Lett.* **1994**, *26* (3), 235–246.
- (40) Dubray, F.; Moldovan, S.; Kouvas, C.; Grand, J.; Aquino, C.; Barrier, N.; Gilson, J.-P.; Nesterenko, N.; Minoux, D.; Mintova, S. Direct Evidence for Single Molybdenum Atoms Incorporated in the Framework of MFI Zeolite Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (22), 8689–8693.
- (41) Wiper, P. V.; Amelse, J.; Mafra, L. Multinuclear solid-state NMR characterization of the Brønsted/Lewis acid properties in the BP HAMS-1B (H-[B]-ZSM-5) borosilicate molecular sieve using adsorbed TMPO and TBPO probe molecules. *J. Catal.* **2014**, *316*, 240–250.
- (42) Wang, Y.; Xin, S.; Chu, Y.; Xu, J.; Qi, G.; Wang, Q.; Xia, Q.; Deng, F. Influence of Trimethylphosphine Oxide Loading on the Measurement of Zeolite Acidity by Solid-State NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (17), 9497–9506.
- (43) Zhao, Q.; Chen, W.-H.; Huang, S.-J.; Wu, Y.-C.; Lee, H.-K.; Liu, S.-B. Discernment and Quantification of Internal and External Acid Sites on Zeolites. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106* (17), 4462–4469.
- (44) Zheng, A.; Chen, L.; Yang, J.; Zhang, M.; Su, Y.; Yue, Y.; Ye, C.; Deng, F. Combined DFT Theoretical Calculation and Solid-State NMR Studies of Al Substitution and Acid Sites in Zeolite MCM-22. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (51), 24273–24279.
- (45) Chu, Y.; Yu, Z.; Zheng, A.; Fang, H.; Zhang, H.; Huang, S.-J.; Liu, S.-B.; Deng, F. Acidic Strengths of Brønsted and Lewis Acid Sites in Solid Acids Scaled by ^{31}P NMR Chemical Shifts of Adsorbed Trimethylphosphine. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115* (15), 7660–7667.
- (46) Xu, J.; Zheng, A.; Yang, J.; Su, Y.; Wang, J.; Zeng, D.; Zhang, M.; Ye, C.; Deng, F. Acidity of Mesoporous MoOx/ZrO₂ and WOx/ZrO₂ Materials: A Combined Solid-State NMR and Theoretical Calculation Study. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110* (22), 10662–10671.
- (47) Chen, L. Y.; Lin, L. W.; Xu, Z. S.; Li, X. S.; Zhang, T. Dehydro-oligomerization of Methane to Ethylene and Aromatics over Molybdenum/HZSM-5 Catalyst. *J. Catal.* **1995**, *157* (1), 190–200.
- (48) Zhang, J.-Z.; Long, M. A.; Howe, R. F. Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene. *Catal. Today* **1998**, *44* (1), 293–300.
- (49) Zhang, W.; Ma, D.; Han, X.; Liu, X.; Bao, X.; Guo, X.; Wang, X. Methane Dehydro-aromatization over Mo/HZSM-5 in the Absence of Oxygen: A Multinuclear Solid-State NMR Study of the Interaction between Supported Mo Species and HZSM-5 Zeolite with Different Crystal Sizes. *J. Catal.* **1999**, *188* (2), 393–402.
- (50) Ma, D.; Shu, Y.; Han, X.; Liu, X.; Xu, Y.; Bao, X. Mo/HMCM-22 Catalysts for Methane Dehydroaromatization: A Multinuclear MAS NMR Study. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (9), 1786–1793.
- (51) Kumar Rana, R.; Viswanathan, B. Mo incorporation in MCM-41 type zeolite. *Catal. Lett.* **1998**, *52* (1), 25–29.
- (52) Lee, E. L.; Wachs, I. E. In Situ Spectroscopic Investigation of the Molecular and Electronic Structures of SiO₂ Supported Surface Metal Oxides. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (39), 14410–14425.

(53) Williams, C. C.; Ekerdt, J. G.; Jehng, J. M.; Hardcastle, F. D.; Turek, A. M.; Wachs, I. E. A Raman and ultraviolet diffuse reflectance spectroscopic investigation of silica-supported molybdenum oxide. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95* (22), 8781–8791.

(54) Cheng, M.; Kumata, F.; Saito, T.; Komatsu, T.; Yashima, T. Preparation and characterization of Mo catalysts over AlMCM-41/ γ -Al₂O₃ extruded supports. *Appl. Catal. A: General* **1999**, *183* (1), 199–208.

(55) Klimova, T.; Calderón, M.; Ramírez, J. Ni and Mo interaction with Al-containing MCM-41 support and its effect on the catalytic behavior in DBT hydrodesulfurization. *Appl. Catal. A: General* **2003**, *240* (1), 29–40.

(56) Thielemann, J. P.; Ressler, T.; Walter, A.; Tzolova-Müller, G.; Hess, C. Structure of molybdenum oxide supported on silica SBA-15 studied by Raman, UV–Vis and X-ray absorption spectroscopy. *Appl. Catal. A: General* **2011**, *399* (1), 28–34.

(57) Zhang, B.; Xiang, S.; Frenkel, A. I.; Wachs, I. E. Molecular Design of Supported MoO_x Catalysts with Surface TaO_x Promotion for Olefin Metathesis. *ACS Catal.* **2022**, *12* (5), 3226–3237.

(58) Yang, W.; Wang, Z.; Huang, J.; Jiang, Y. Qualitative and Quantitative Analysis of Acid Properties for Solid Acids by Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (19), 10179–10197.

Recommended by ACS

Kinetic Insights into the Tandem and Simultaneous Mechanisms of Propylene Epoxidation by H₂ and O₂ on Au–Ti Catalysts

Wei Du, Xingui Zhou, *et al.*

JANUARY 24, 2023

ACS CATALYSIS

READ 

Emerging Applications of ¹⁷O Solid-State NMR Spectroscopy for Catalytic Oxides

Junchao Chen, Luming Peng, *et al.*

FEBRUARY 23, 2023

ACS CATALYSIS

READ 

Acid Catalysis over Crystalline Zr₃SO₉: Role of the Local Structure in Generating Acidity

Meilin Tao, Wataru Ueda, *et al.*

MARCH 20, 2023

ACS CATALYSIS

READ 

Identifying the Performance Descriptor in Direct Syngas Conversion to Long-Chain α -Olefins over Ruthenium-Based Catalysts Promoted by Alkali Metals

Hailing Yu, Liangshu Zhong, *et al.*

MARCH 07, 2023

ACS CATALYSIS

READ 

Get More Suggestions >

Supporting Information

Introducing a Novel Method for Probing Accessibility, Local Environment and Spatial Distribution of Oxidative Sites on Solid Catalysts using Trimethylphosphine

Carolin Rieg,^[a] Daniel Dittmann,^[a] Zheng Li,^[a] Alan Kurtz,^[a] Elif Kaya,^[a] Stefan Peters,^[b] Benny Kunkel,^[b] Magdalena Parlinska-Wojtan,^[c] Sebastian Wohlrab,^[b] Ali M. Abdel-Mageed,^{[b]*} and Michael Dyballa^{[a]*}

[a] Institute of Technical Chemistry, University of Stuttgart, 70569 Stuttgart, Germany

[b] Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), 18059 Rostock, Germany

[c] Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland

*Corresponding authors, Email:

Ali.AbdelMageed@catalysis.de;

michael.dyballa@itc.uni-stuttgart.de

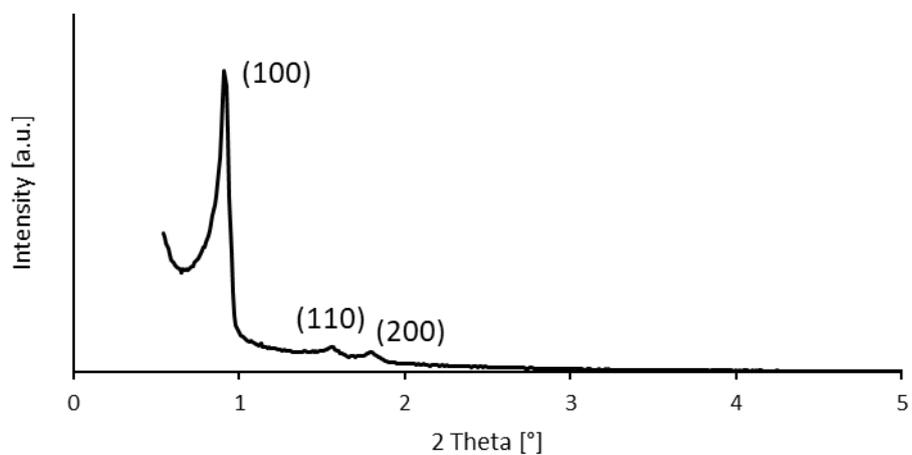


Figure S1: Small-angle X-ray powder diffraction (XRD) patterns of the mesoporous SBA-15 material.

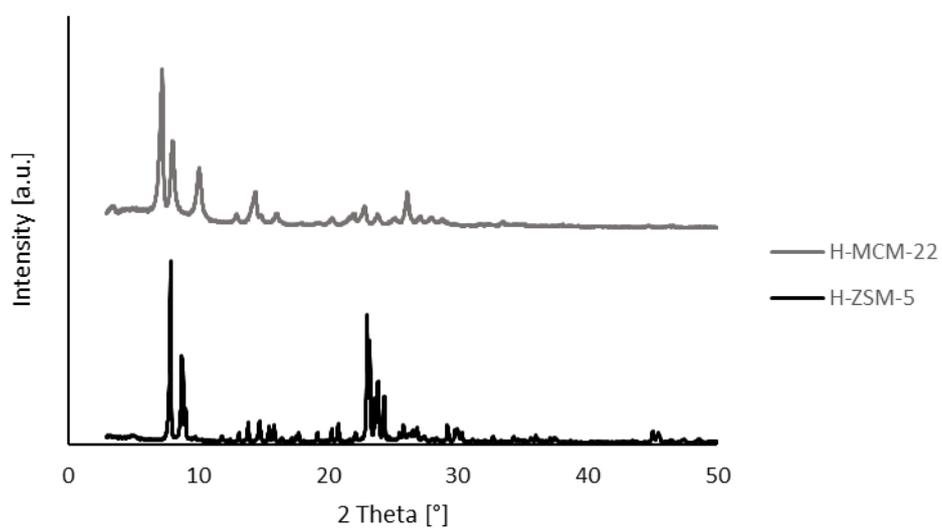


Figure S2: Wide-angle X-ray powder diffraction (XRD) patterns of the microporous H-MCM-22 and H-ZSM-5 zeolite parents.

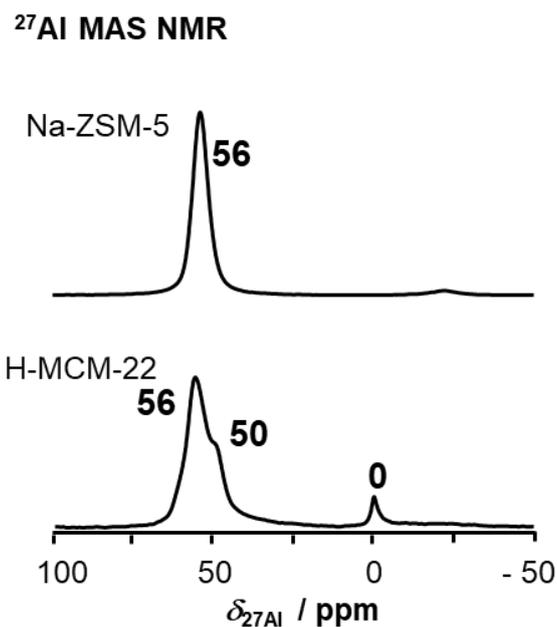


Figure S3: ^{27}Al MAS NMR spectra of the fully hydrated Na-ZSM-5 and H-MCM-22 zeolites under study.

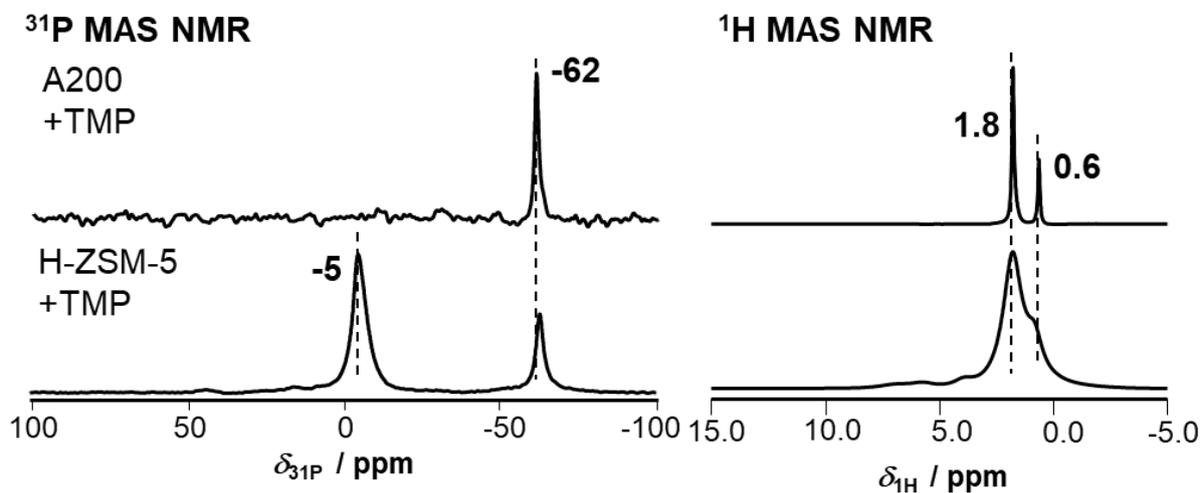


Figure S4: ^{31}P (left) and ^1H (right) MAS NMR spectra of siliceous (silica A200, top) and Brønsted acid site containing material (zeolite H-ZSM-5, bottom). Note the ^1H MAS NMR peaks of Si(OH) groups at 1.8 ppm and of TMP protons at 0.6 ppm.

Table S1: Molybdenum (Mo) loadings and TMPO generation by the various catalysts.

Sample	Mo [wt. %] ^a	Mo [mmol/g]	TMPO [mmol/g] ^b	total TMPO at Lewis acid sites (peak ~ 63 ppm, {LA}) and Brønsted acid sites (peak ~ 80 ppm, {BA}) [%]
0.05Mo/A200	0.05	0.05	0.01	0
0.1Mo/SBA-15	0.13	0.13	0.04	0
0.6Mo/SBA-15	0.58	0.60	0.09	0
1.2Mo/SBA-15	1.25	1.30	0.21	0
1.8Mo/SBA-15	1.82	1.91	0.28±0.10	0
2.7Mo/SBA-15	2.67	2.78	0.22±0.07	0
3.7Mo/SBA-15	3.71	3.87	0.26±0.04	0
5.0Mo/SBA-15	5.04	5.24	0.17±0.05	0
1.1Mo/H-MCM-22	1.13	1.18	0.04	14 {LA}
1.6Mo/Na-ZSM-5	1.65	1.72	0.03	0
6.3Mo/H-ZSM-5	6.30	6.57	0.10±0.02	85 {LA}, 9 {BA}

a determined by ICP-OES

b via quantitative ³¹P MAS NMR of the TMPO species, if not indicated: measured error below ±10% or ±0.01 mmol/g

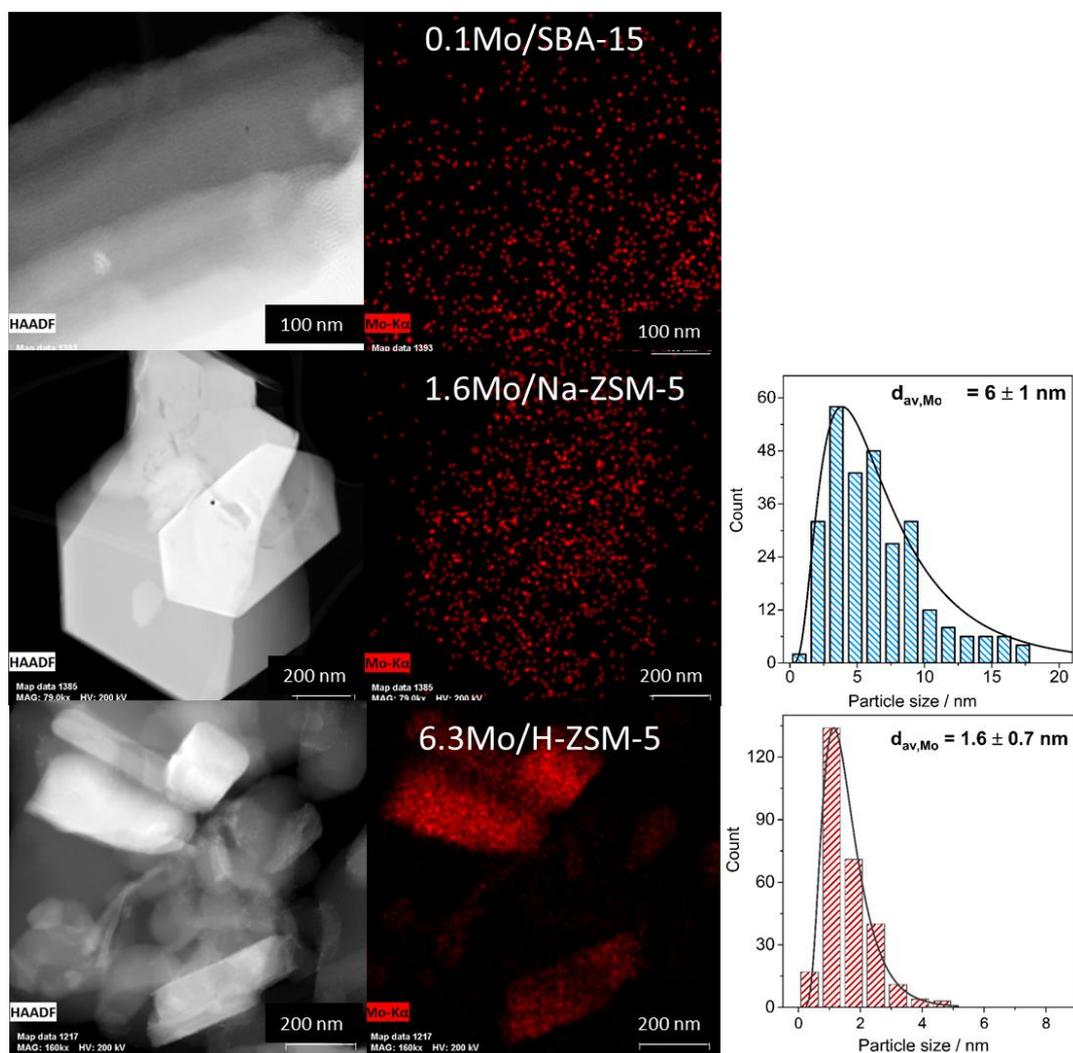


Figure S5: BF / HAADF-STEM images and corresponding EDX mappings of materials with different molybdenum contents and species. For 0.1Mo/SBA-15, no particle size distribution is given due to the invisible small particles.

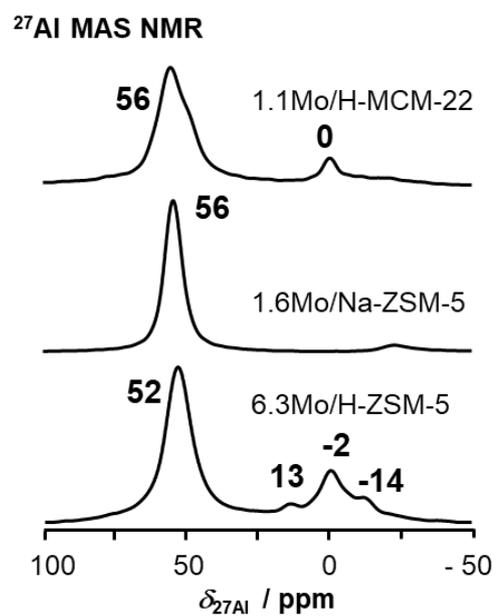


Figure S6: ²⁷Al MAS NMR spectra of the fully hydrated 1.1Mo/H-MCM-22, 1.6Mo/Na-ZSM-5 and 6.0Mo/H-ZSM-5 zeolites under study.

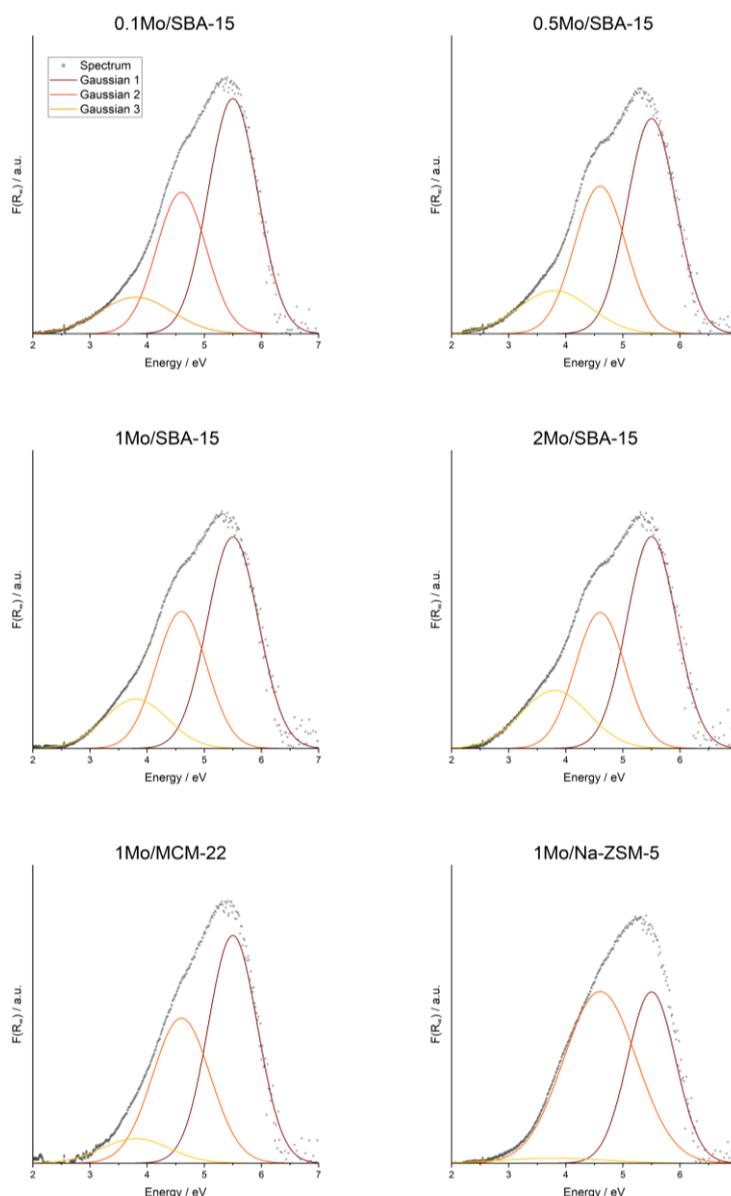


Figure S7: DR-UV-vis spectra of different Mo samples recorded at 200°C, directly after dehydration at 400°C. The spectra were normalized to the same integral intensity and deconvoluted by three Gaussians with fixed centers at 3.7, 4.6 and 5.5 eV.

Table S2: Summary of the percentage contribution of different Mo species obtained from the deconvolution of UV-vis spectra by three Gaussian curve shaped bands.

Area %	0.1Mo/SBA-15	0.5Mo/SBA-15	1Mo/SBA-15	2Mo/SBA-15	1Mo/MCM-22	1Mo/Na-ZSM-5
Peak 1 (5.5 eV)	54.5 %	49.5%	51.8%	49.4%	52.7%	38.6%
Peak 2(4.6 eV)	33.1 %	35.8%	33.3%	32.0%	39.5%	58.9%
Peak 2(3.7 eV)	12.4%	14.6%	15.0%	18.5%	7.8%	2.5%

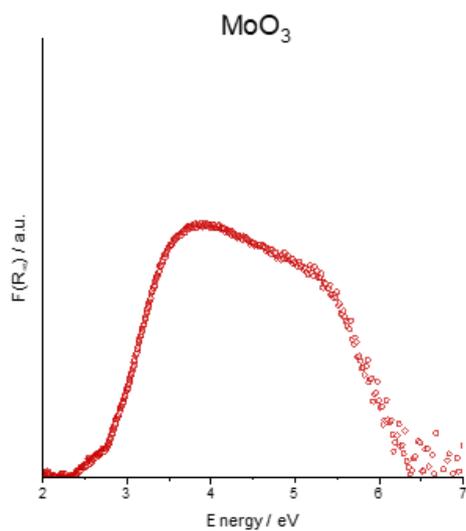


Figure S8: DR-UV-vis spectra of MoO₃ reference sample recorded at 200°C, directly after dehydration at 400°C. The spectra were normalized to the same integral intensity as other samples.

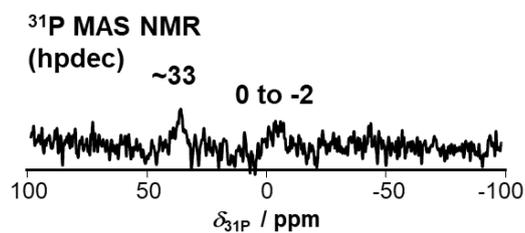


Figure S9: Direct excitation ³¹P MAS NMR spectra of bulk MoO₃ loaded with TMP.

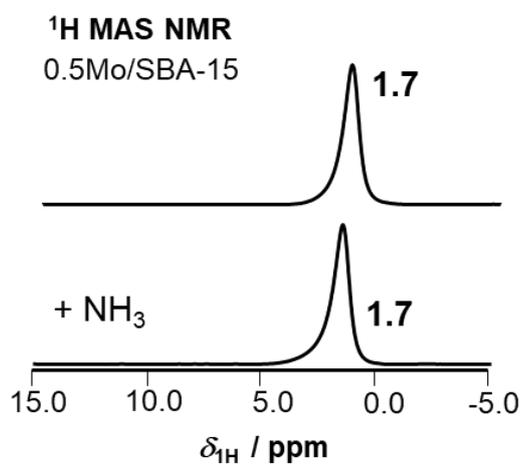


Figure S10: ^1H MAS NMR spectra of 0.5Mo/SBA-15 before (top) and after NH_3 -loading (bottom).

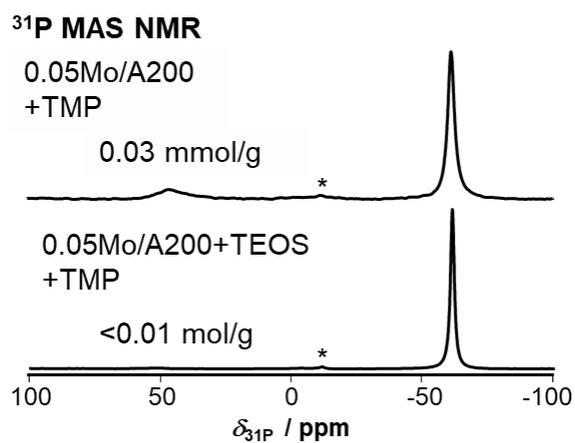


Figure S11: Top: 0.05Mo/A200 catalyst loaded with trimethylphosphine (TMP); bottom: TMP loading after covering the surface with tetraethyl orthosilicate (TEOS). Spinning sidebands are marked by asterisks (*).

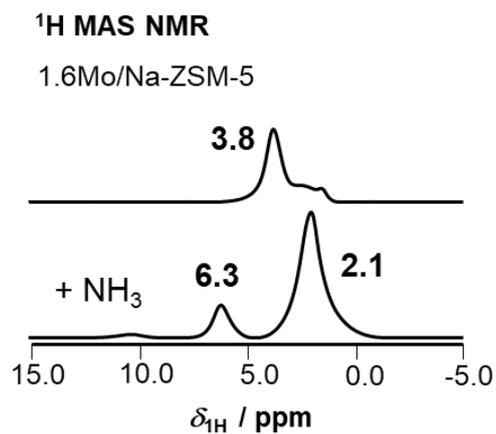


Figure S12: ^1H MAS NMR spectra of 1.6Mo/Na-ZSM-5 after molybdenum loading and calcination (top) and after subsequently loading with NH_3 (bottom).

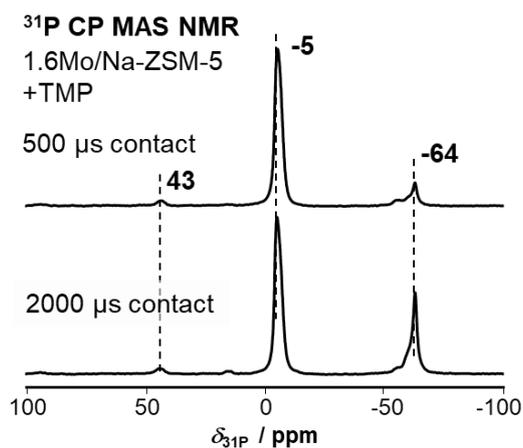


Figure S13: ^{31}P CP MAS NMR spectra of 1.6Mo/Na-ZSM-5 after TMP loading performed upon variation of ^1H - ^{31}P contact time.

7.2 Publikation 2

Accessibility of Reactants and Neighborhood of Mo Species during Methane Aromatization Uncovered by *Operando* NAP-XPS and MAS NMR

Stefan Peters, Carolin Rieg, Stephan Bartling, Magdalena Parlinska-Wojtan, Michael Dyballa, Sebastian Wohlrab, Ali Mohamed Abdel-Mageed

ACS Catal. **2023**, *13* (19), 13056-13070.

<https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02385>

Reproduziert mit Erlaubnis aus Referenz ^[227] (Publikationsdaten siehe oben).

Copyright © 2023 American Chemical Society.

Mitwirkung: S. P. verfasste den Hauptteil des Manuskripts und erstellte den Großteil der Abbildungen sowie der Supporting Information. Des Weiteren war er für die Herstellung, katalytische Testung und Auswertung grundlegender Charakterisierung der berichteten Materialien verantwortlich. Ebenso war er an Planung und Deutung der tiefergehenden Analysemethoden (NAP-XPS, MAS NMR) maßgeblich beteiligt. Seine Mitwirkung beläuft sich auf etwa 55 %.

Accessibility of Reactants and Neighborhood of Mo Species during Methane Aromatization Uncovered by Operando NAP-XPS and MAS NMR

Stefan Peters, Carolin Rieg, Stephan Bartling, Magdalena Parlinska-Wojtan, Michael Dybala,* Sebastian Wohlrab, and Ali M. Abdel-Mageed*



Cite This: *ACS Catal.* 2023, 13, 13056–13070



Read Online

ACCESS |

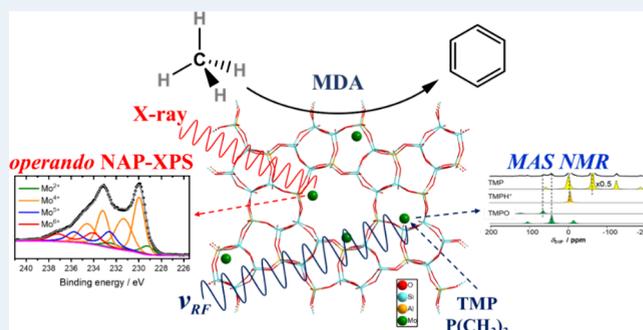
Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: One-step nonoxidative methane dehydroaromatization is a facile process to generate aromatics and CO-free hydrogen. Despite their high activity and aromatics selectivity, Mo/HZSM-5 catalysts suffer from a continuous deactivation, hampering their application, yet the cause is intensively debated. Employing a combination of characterizations including, but not restricted to, high-resolution electron microscopy, operando NAP-XPS, and MAS NMR spectroscopy, we endeavored in this contribution to get deeper insight into the nature of active sites and origin of catalyst deactivation. Our results indicated (i) an irreversible reaction-induced MoO_x particle sintering, (ii) reversible buildup/removal of coke species, (iii) no quantitative correlation between the deactivation rate and the presence/loss of Brønsted acid sites, and (iv) that coke accumulation occurs almost exclusively on Mo instead of Brønsted acid sites. Deactivation is explained by partial blocking of Mo species by coke, which diminishes the accessibility of methane to active sites and successive narrowing and/or blocking of pores hindering the diffusion of larger reaction products (e.g., naphthalene) to the outer surface. Active sites for aromatics formation are referred to as highly dispersed Mo species (mononuclear and tiny subnanometer oxy- and/or oxycarbide Mo clusters) located inside the micropores on/ or close to Brønsted sites.

KEYWORDS: methane valorization, Mo/HZSM-5, dehydroaromatization, deactivation/Activation, operando NAP-XPS, MAS NMR



1. INTRODUCTION

Converting methane into chemicals such as oxygenates and aromatics is gaining increasing importance due to the large proven natural gas resources as well as its anticipated future production from biomass^{1,2} and through CO_2 methanation by green hydrogen (i.e., power-to-gas^{3–5}). This makes methane a greener and sustainable replacement for crude oil in the chemical industries. One-step conversion of methane to chemicals is, however, hindered by the high activation barrier of the C–H bonds. Thus, the use of strong oxidizing agents and/or harsh reaction conditions that would strongly affect the product selectivity are often necessary.⁶ Therefore, methane is commonly used only as combustible gas while conversion to bulk chemicals is accomplished indirectly by converting it to synthesis gas (a mixture of CO and H_2) via reforming reactions.^{7,8}

Noncommercial processes, such as the partial oxidation or the oxidative coupling of methane, convert methane to small oxygenates or C–C-coupling products (C_{2+}), respectively.^{1,9,10} A promising single-step pathway for upgrading methane to aromatics and H_2 (e.g., to benzene: $6 \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + 9 \text{H}_2$) is

the nonoxidative methane dehydroaromatization (MDA).^{2,11,12} This process requires a bifunctional catalyst with active sites able to activate the C–H bond and other sites for dehydrogenation/coupling of CH_x species. Among others, Mo/HZSM-5 catalysts have been intensively investigated for the MDA process.¹² Some studies indicated that upon exposure to methane at high temperatures, the Mo centers are mainly converted to Mo_xC , which acts, together with Brønsted acid sites, as the active ensemble for dehydroaromatization. Theoretical studies suggest a methylene-molybdenum complex stabilized by Brønsted acid centers^{13–15} as the active site, where methane is presumably activated on Mo sites to form adsorbed methyl (CH_3), methylene (CH_2), and methine (CH) fragments. These species can combine to form ethylene

Received: May 26, 2023

Revised: September 6, 2023

Published: September 22, 2023



and ethane or oligomerize to benzenoids via acid catalysis.^{13–16} Recent studies by Kosinov et al. have shown that aromatization is possible without the presence of acid sites, suggesting an innate bifunctional nature of Mo active species.¹⁷

Despite their high selectivity toward benzene, these catalysts suffer from strong deactivation with time on stream, which hinders their introduction into industrial application. Hensen and co-workers reported that coke formed during reaction has a reversible nature and increasing the reaction pressure can accelerate its hydrogenation to aromatics.¹⁸ This would mean that coke has a dual nature, in part as deactivating species and on the other hand as active intermediate in a hydrocarbon pool, as evidenced in pulse experiments.^{19,20}

Apparently, the simplest explanation of the deactivation is the blockage of active sites by coke formation during reaction. Nevertheless, coke formation also occurs haphazardly on the whole catalyst and it is difficult to assess whether pore blockage can affect the reaction. In addition, considering the simultaneous evolution of other structural parameters with the coke formation during reaction (e.g., oxidation state and particle size of Mo species), adequate understanding of the deactivation process and thus precise elucidation of the nature of active sites are quite challenging. Therefore, disentanglement of these parameters and their possible interrelationships are indispensable to further understanding the fundamentals of these dual active sites and helping to design better catalysts for MDA and similar reactions.

In this work, we aimed at a deeper understanding of the nature of active sites for the MDA reaction on Mo/HZSM-5 by investigating the interplay of different parameters contributing to the loss of catalyst activity. For that purpose, we mapped out changes in the catalyst characteristics during and after reaction and regeneration steps by employing a combination of chemical and spectroscopic analyses (XRD, N₂ adsorption studies, ICP-OES, solid-state MAS NMR and time-resolved *operando* NAP-XPS) together with detailed high-resolution electron microscopy studies of the catalysts after the respective reaction/regeneration phases. Findings from these techniques are supplemented by insights from an O₂ temperature-programmed oxidation (TPO) analysis of the quantitative buildup of coke during reaction and temperature-programmed desorption of ammonia (NH₃-TPD).

2. EXPERIMENTAL METHODS

2.1. Catalyst Preparation. All catalysts were prepared by wet impregnation of commercially available NH₄-ZSM-5 (CBV3024E, Zeolyst International, Si/Al = 15). The experimentally derived molar Si/Al ratio was found to be ≈13.6 (2.67 wt % Al, 37.8 wt % Si). Targeting about 6 wt % of Mo loaded on HZSM-5 support, 5.057 g of the zeolite material (5 g accounting for loss of NH₃) was suspended in 50 mL of deionized water containing of 612.7 mg of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4 H₂O precursor under continuous stirring for 24 h at 25 °C. Afterward, the water was slowly evaporated using a rotary evaporator. The obtained solid was then dried under vacuum and calcined for 6 h at 550 °C with a ramp of 10 °C min⁻¹ to transform the support material to HZSM-5 and the precursor to Mo oxide. The ICP-OES results revealed a Mo loading of 6.3 wt % and no measurable loss of Al (2.44 wt % Al; reduction by the same factor as the mass increase from MoO₃). The resulting catalyst was subsequently pressed with a hydraulic press at a pressure of 1.4 t cm⁻², crushed, and sieved to obtain particle sizes of 400–600 μm. The catalyst samples obtained

this way will be labeled as “fresh” in the following chapters. Samples subjected to reaction conditions will be labeled “spent”, while catalysts obtained after consecutive reaction and regeneration runs will be labeled “regenerated”.

2.2. Structural Characterization. **2.2.1. Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES).** The elemental compositions were determined by ICP-OES using a 715-ES ICP emission spectrometer (Varian, Palo Alto, California, USA). The samples were digested for experiments in a mixture of HF and aqua regia and were then thermally treated in a microwave-assisted sample preparation apparatus at 200 °C and 60 bar.

2.2.2. Surface Area and Porosity Measurements. The specific surface area of the support material and fresh catalyst sample was obtained from N₂ adsorption experiments employing the BET and BJH methods. The N₂ adsorption isotherms were measured at –196 °C by using a Micromeritics ASAP 2010 device. Before measurement, each sample was degassed at 200 °C for 4 h. The tested samples showed type I isotherms (see Figure S1 and Table S1) typical for microporous zeolites,²¹ although minor hysteresis hinting at intercrystallite mesopores (comparable to results by Kostyniuk et al.²²) can be observed.

2.2.3. Temperature-Programmed NH₃ Desorption (NH₃-TPD). The acidity of the catalyst and support material was determined using NH₃ as a probe molecule. The calcined samples (≈100 mg) were placed in a quartz reactor and pretreated at 400 °C under He (30 mL min⁻¹) for 30 min to remove adsorbed surface species. The temperature was subsequently decreased to 100 °C. The samples were then loaded with 1000 ppm of NH₃ in He (100 mL min⁻¹) followed by flushing with He (100 mL min⁻¹) for 60 min. NH₃ desorption was performed by increasing the temperature at a rate of 10 °C min⁻¹ up to 600 °C while continuously measuring the concentration of NH₃ in the outlet gas with a commercial gas analyzer, ABB AO2000.

2.2.4. X-ray Diffraction (XRD). Powder diffraction patterns were recorded on an X'Pert diffractometer (Panalytical, Almelo, The Netherlands) equipped with an Xcelerator detector, used with automatic divergence slits and Cu Kα₁/α₂ radiation (40 kV, 40 mA). Cu Kβ radiation was excluded using nickel filter foil. The measurements were performed in 0.0167° steps and 25 s of data collecting time per step. The samples were mounted on silicon zero background holders. The collected data were converted from automatic divergence slits to fixed divergence slits (0.25°) before data analysis to obtain the correct intensities. Peak positions and profiles were fitted with the pseudo-Voigt function by using the HighScore Plus software package (Panalytical, Almelo, The Netherlands).

2.2.5. Thermogravimetric Analysis (TGA) and Scanning Calorimetry (DSC). TGA and DSC measurements of the spent (after 360 min of MDA reaction), fresh, and regenerated catalysts were conducted using a NETZSCH STA 449 F3 Jupiter thermal analyzer. Samples of 20–30 mg were put into an Al₂O₃ crucible and held under continuous flow of 20% O₂/N₂ at atmospheric pressure. Subsequently, the samples were heated with a temperature ramp of 10 °C min⁻¹ to 800 °C and held at this temperature for 15 min.

2.2.6. Transmission Electron Microscopy and Elemental Mapping. The size of the Mo particles was characterized after different phases of the reaction by bright-field (BF) and high-angle annular dark-field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM). For these measurements, the

catalyst powder was dispersed and sonicated in ethanol. Afterward, it was deposited onto Cu-coated carbon grids by drop coating. BF/HAADF-STEM measurements were carried out on a Cs-corrected FEI Titan electron microscope operated at 300 keV. Additional energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements were performed on a FEI Talos instrument operated at 200 kV. To evaluate the data, we used ImageJ software package to measure particle sizes and the lattice fringe distances.

2.2.7. Ex Situ and Near Ambient Pressure (NAP) X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). *Ex situ* analyses were performed on an ESCALAB 220iXL instrument (Thermo Fisher Scientific) with monochromated Al K α radiation ($E = 1486.6$ eV). Samples were prepared on a stainless steel holder with conductive double-sided adhesive carbon tape. The measurements were performed with charge compensation using a flood electron system combining low-energy electrons and Ar⁺ ions ($p_{\text{Ar}} = 1 \times 10^{-7}$ mbar). NAP measurements were carried out on a laboratory NAP-XPS instrument (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Germany). The setup is equipped with a differentially pumped Phoibos 150 electron energy analyzer with a nozzle of 500 μm diameter, a monochromated Al K α X-ray source ($E = 1486.6$ eV), and laser system sample heating. After evacuation, the gases were fed to the analysis chamber by mass flow controllers (Brooks, GF40) at a total pressure of 2 mbar. Reactants and products were monitored by a quadrupole mass spectrometer (QMS, MKS e-Vision 2) attached to the lens system of the spectrometer. The catalyst powder samples were pressed as small disks with a 5 mm diameter on a stainless steel sample plate using a laboratory press and a load of about 1 t. Temperature was monitored by a thermocouple attached to a sample plate pressed onto the sample surface. For both methods, the electron binding energies were referenced to the Si 2p core level of ubiquitous SiO₂ species in HZSM-5 at an energy of 103.3 eV. For quantitative analysis, the peaks were deconvoluted with Gaussian–Lorentzian curves using the software Unifit 2021. The peak areas were normalized by the transmission function of the spectrometer and the element specific sensitivity factor of Scofield. Measurements were done for the fresh, spent (exposed to MDA reaction for 360 min), and regenerated catalysts (at either 700 or 450 °C).

2.2.8. Magic Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance (MAS NMR) Spectroscopy. ¹H, ²⁷Al, and ³¹P MAS NMR measurements were carried out on a Bruker Avance III 400 WB spectrometer at 9.4 T using a 4 mm MAS NMR probe with a spinning rate of 8 kHz, if not otherwise stated. ¹H, ²⁷Al, and ³¹P MAS NMR spectra were recorded at the resonance frequencies of 400.1, 104.2, and 161.9 MHz, respectively, with single-pulse $\pi/2$ (¹H, ³¹P) or $\pi/8$ (²⁷Al) excitation and repetition times of 20 s for ¹H and ³¹P and 0.5 s for ²⁷Al nuclei. Before loading probe molecules, a dehydration was performed at 450 °C for 12 h at $p < 10^{-2}$ mbar (heating rate 1 °C min⁻¹). In quantitative ¹H and ³¹P MAS NMR measurements, a dehydrated Na–Y (ammonium exchange degree of 35%) and a hydrated VPI-5 were used as external intensity standards, as described elsewhere.^{23,24} ¹H{²⁷Al} TRAPDOR MAS NMR measurements were performed as described on dehydrated samples rotor-synchronized with a repetition time of 20 s at a 2.8 kHz spinning rate.²⁵ For ammonia loading, samples were packed in rotors, and after evacuation, NH₃ was loaded with a pressure of typically 60 mbar for 10 min. Physisorbed NH₃ was desorbed under a vacuum at 180 °C for 2 h. Loading of

trimethylphosphine (TMP) on dehydrated materials was carried out as described elsewhere.²⁶ Prior to loading, the sample was placed in the rotor and treated in vacuum. The vacuum line was flushed three times with 30 mbar of evaporated TMP before loading to remove any oxygen impurities. The sample was then contacted with 30 mbar of TMP until the gas pressure remained constant due to stopped TMP oxidation. Remaining TMP was subsequently removed under a vacuum for at least 10 min. Spectra were processed and simulated using Bruker TopSpin and the software DMFIT.²⁷

2.3. Catalytic Measurements. Catalytic performance of the Mo/HZSM-5 catalysts during MDA was conducted using the experimental setup sketched in Figure S2 in the Supplementary Information. The required gas flows for these reactions were established using Bronkhorst Mass Flow Controllers. The reactant gas consisted of 90% CH₄ (purity 4.5) and 10% N₂ (purity 5.0, used as an internal standard for analysis), premixed and supplied by Linde. For different measurements, we used 300 mg of catalyst, which was placed inside a quartz reactor (inner diameter 7 mm) using quartz wool plugs. The catalyst was then heated to 700 °C in 20 min (33.75 °C min⁻¹) with an electrical three-zone furnace equipped with PID controllers under continuous flow of nitrogen atmosphere (purity 5.0, supplied by Linde). The sample temperature was controlled using a thermocouple inserted into the reactor via a quartz capillary, allowing for precise monitoring of the temperature of the catalyst bed.

After a temperature equilibrium was reached at 700 °C after 10 min, the gas supply was switched from nitrogen to the methane mixture. Catalysts were held on stream for 360 min with a gas flow of 16 SCCM ($SV = 3200 \text{ SCC g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, $WHSV = 1.89 \text{ h}^{-1}$ based on CH₄) at ambient pressure. Afterward, the furnace was turned off and allowed to cool down overnight under continuous flow of nitrogen. Spent catalyst samples were removed from the reactor at room temperature and stored under ambient conditions. Reactants and products were analyzed with a custom Agilent GC 7890D equipped with a thermal conductivity detector (TCD) and a flame ionization detector (FID), as well as an Agilent 5977B mass spectrometric detector. The products in this device were divided into two channels with independent sample injection loops. In the first channel, H₂, CH₄, N₂, and CO were analyzed with the TCD and separated using HayeSep Q and Molesieve 5A columns, the former enabling an efficient backflush of all C₂₊ compounds via a 10-port valve. In the second channel, all hydrocarbons were pre-separated by an HP-5 column. Gaseous compounds were further separated by an Rt-Alumina BOND/MAPD column and analyzed using the FID. Via a timed Deans switch, all aromatic compounds (starting with C₆) were analyzed with the MSD. This method allowed for qualitative and quantitative analyses of aromatic products. To prevent condensation or crystallization of products, all transfer lines after the reactor as well as the bypass valve and GC valve box were heated to 200 °C. Methane was used as the reference peak between the two detector channels. Conversions X , selectivities S , and yields Y were calculated based on carbon balance according to eqs 1–3, with n being the molar amount of product P or CH₄ at reaction time t and ν being the stoichiometric factor of product P (i.e., the carbon number). For these calculations, the amount of CH₄ at $t = 0$ is assumed to be the same amount as in bypass measurements performed before each individual run. The amounts of noncalibrated

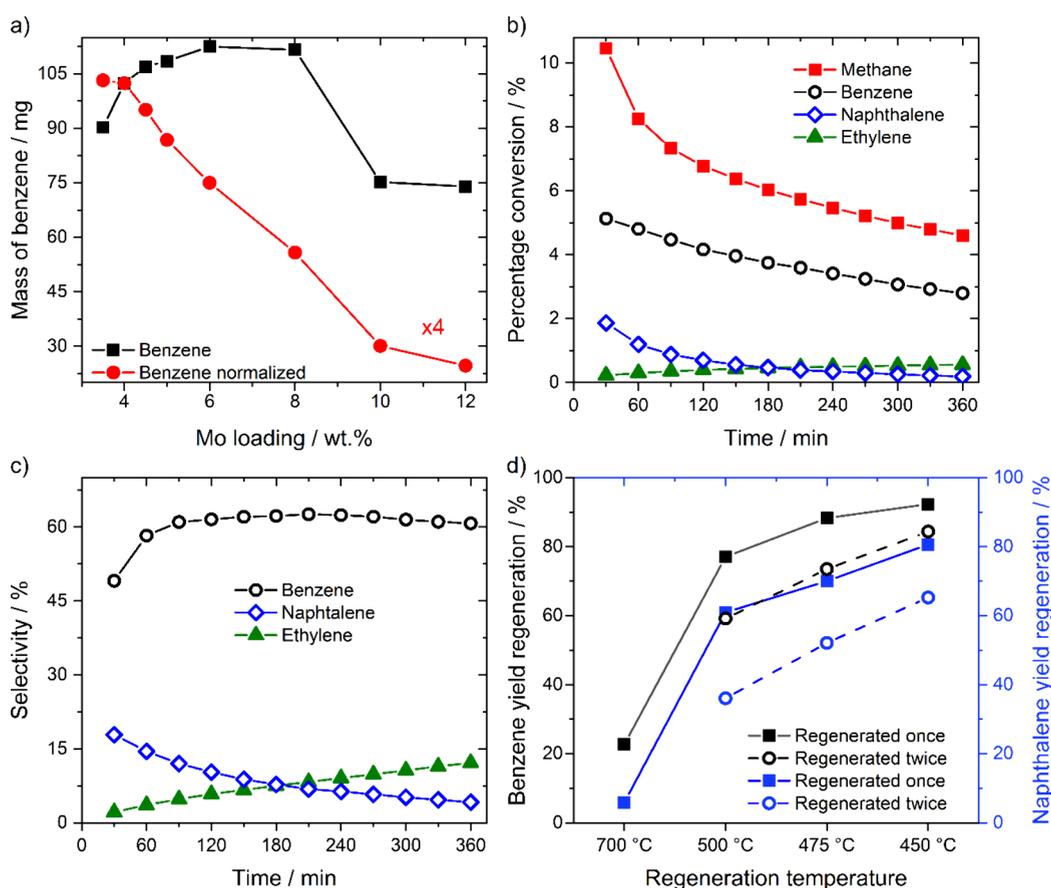


Figure 1. (a) Absolute and Mo-mass-normalized amounts of benzene in dependence of Mo loading in Mo/HZSM-5 collected after 360 min of MDA reaction (90% CH₄/10% N₂, 16 SCCM) using 300 mg of catalyst. (b) Time on stream methane conversion and resulting yields of benzene, ethylene, and naphthalene for 6Mo/HZSM-5. (c) Corresponding selectivities for benzene, ethylene, and naphthalene. (d) Percentage of catalyst regeneration (benzene and naphthalene yields after oxidative reactivation relative to the yield of the fresh sample) of 6Mo/HZSM-5 for subsequent 2 h MDA runs with different regeneration temperatures.

aromatic compounds were approximated via interpolation of MS responses of benzene, toluene, and naphthalene in dependence of their respective m/z . This interpolation was done using a second-order polynome.

$$X_{\text{CH}_4,t} = \frac{n_{\text{CH}_4,0} - n_{\text{CH}_4,t}}{n_{\text{CH}_4,0}} \quad (1)$$

$$S_{p,t} = \frac{\nu_p^* n_{p,t}}{n_{\text{CH}_4,0} - n_{\text{CH}_4,t}} \quad (2)$$

$$Y_{p,t} = \frac{\nu_p^* n_{p,t}}{n_{\text{CH}_4,0}} \quad (3)$$

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Activity Measurements. First, we examined the impact of varying Mo loadings of Mo/HZSM-5 (3.5 to 12 wt %) catalysts on their performance in the MDA reaction. In these screening experiments, we analyzed the activity toward benzene, toluene, and naphthalene formation using an off-stream setup employing a cool trap (−40 °C) containing ethanol as absorbent. Experiments without catalyst or with unmodified HZSM-5 did not show any detectable aromatics production or visible coke formation (see Figure S3). The quantified benzene yields after 360 min on stream (Figure 1a)

indicated a volcano-type dependence of activity on the Mo loading, with the maximum productivity achieved for 6 wt % Mo. The benzene yield for 10 wt % Mo was reproducibly lower, hinting at a significant change in Mo speciation above loading of 8 wt % with an almost negligible decrease in activity when further increasing loading to 12 wt %. In XRD analyses of the differently loaded Mo/HZSM-5 catalysts, characteristic reflexes of MoO₃ as well as a loss of crystallinity were observed for higher Mo contents (Figure S4). Both of these effects were reported in literature and can be attributed to the formation of bulk-like MoO₃ and Al extraction from the zeolite to form Al₂(MoO₄)₃ phases, which were shown to preferably produce coke.^{28,29}

Furthermore, by normalizing the amount of benzene yield by the Mo loading, we observe a continuous decline of productivity at higher amounts of Mo. This can be explained by a decrease of Mo dispersion and stabilization by Al with increasing loading. Optimal intrinsic activity was achieved at loadings with molar Al/Mo ratios ≥ 2 (3.5 and 4 wt %), relatable to research by Hu et al.³⁰ and Podkolzin et al.³¹ on the most active Mo site. Based on our observations, we decided to focus our on-stream studies on the 6 wt % Mo/HZSM-5 catalyst, which showed the highest productivity for benzene rather than the highest Mo-specific activity. Recent investigations by Kosinov et al. have shown that Mo loading has little effect on the nature of active sites.³² With the time on

stream measurements, we quantified the yields of different gaseous products, aromatics, and the estimated amount of coke (based on the carbon balance) formed during the reaction (see Figure S5). The main products in terms of activity and selectivity are benzene > naphthalene > ethylene > toluene > ethane, in addition to the coke accumulation on the catalyst. In contrast, the ethylene production was very limited at the start of reaction (yield = 0.22%) but it increased steadily with time on stream reaching $\approx 0.55\%$ after 360 min (see Figure 1b). When plotting the total yields of aromatics and gas products together with the calculated buildup of coke (Figure S6), we can see that the yield of aromatics decreases with time on stream while at the same time the yield of gaseous products increases. This observation refers to different transient active sites for the formation of aromatics and gas products.^{20,33} The selectivities for different products are displayed in Figure 1c and Figure S7.

The selectivity toward benzene increases initially from 49 to 62% during the first 150 min, and then it remained relatively stable. In addition, we evaluated the catalyst productivity for hydrogen (Figure S8). Results indicate a decrease of hydrogen formation of about 58% after 360 min on stream, which is roughly equivalent to the loss of methane conversion over this period of time.

Finally, we examined the possibility of catalyst regeneration by calcination at temperatures between 700 and 450 °C in air for 45 min. The results in Figure 1d depict that the residual activity after multiple 2 h reaction runs depends strongly on the regeneration temperature. The regeneration at 700 °C resulted in a significantly lower catalyst performance than that of the fresh sample; only 23 and 6% of the initial productivity for benzene and naphthalene could be restored. This can be attributed to a loss of Mo from the catalyst due to sublimation of MoO₃, resulting in a negative effect on the catalytic activity (see Figure S9a). Kosinov and Coumans³⁴ reported similar results when Mo/HZSM-5 was calcined at temperatures above 600 °C. They additionally observed framework dealumination by the formation of Al₂(MoO₄)₃, which was also confirmed in our case by BET and XRD measurements (see Figure S1 and Table S1 for BET and Figure S10 for XRD, respectively). By decreasing the calcination temperature to 500 °C, our catalyst retained about 77% of its initial benzene productivity while still exhibiting a small sublimation loss (see Figure S9b).⁵

Regenerability increased further to 92% of initial productivity for the calcination at 450 °C with no visible decrease in Mo content. This regeneration temperature was the lowest feasible temperature for the reliable removal of carbonaceous deposits, as evidenced by thermogravimetric investigations (see Figure S11). After the second regeneration step, the yield of aromatics further decreased for all samples (i.e., 84% of initial benzene activity after second regeneration at 450 °C), suggesting an irreversible deactivation process either during reaction or during oxidative treatment.

3.2. Reaction-Induced Changes in MoO_x Species/Nanoparticles. To evaluate the impact of the reaction and reactivation on the structure of the catalysts, we first characterized the samples via STEM. We analyzed the size of Mo particles in 6Mo/HZSM-5 present during four different phases of reaction. For the fresh sample, the sizes of MoO_x NPs were in the range from 0.6 to 5 nm with an average size at 1.6 ± 0.8 nm (see Figure 2a,d). STEM micrographs and EDS maps of the fresh sample also indicate the presence of finely

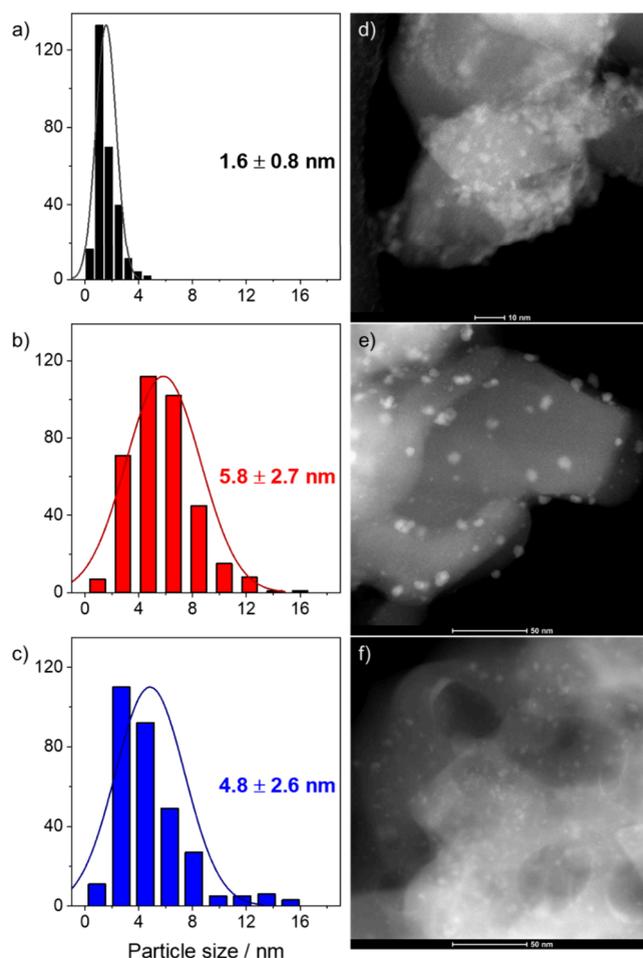


Figure 2. Particle size distribution of MoO_x nanoparticles on the fresh 6Mo/HZSM-5 catalyst (a). The spent sample after reaction on stream for 360 min at 700 °C (b) and after four reaction/regeneration steps (reactivation at 450 °C) (c). STEM micrographs of the fresh (d), spent (e), and regenerated (f) 6Mo/HZSM-5 catalysts.

dispersed MoO_x species which are uniformly distributed outside the zeolite framework (see Figures S12 and S13).

After exposing the catalyst to reaction conditions for only 15 min, a significant increase in average Mo particle size during the activation and induction period was visible (see Figure S14). Surface particle growth can therefore be predominantly attributed to the initial temperature treatment or reduction of MoO_x and the concomitant formation of the active sites. At an extended reaction time, we observed a further increase of MoO_x particle size to 5.8 ± 2.7 nm. Although we see a broader distribution of particles between 1 and 15 nm, we can still see a measurable fraction ($\approx 5\%$) of particles <2 nm (see Figure 2b,e and Figure S15). Consecutive reaction and oxidative regeneration at temperatures between 450 and 500 °C resulted in a decreased average size of Mo particles. As indicated in Figure 2c, by employing shortened reaction time and regeneration at 450 °C, the fraction of particles smaller than 4 nm is increased, suggesting a slowed agglomeration or even redispersion of Mo (see Figure 2c,f; also Figure S16). Comparable findings were obtained upon regeneration of the spent catalyst at 475 and 500 °C (see Figures S17 and S18). The increased occurrence of both particles <2 nm and >10 nm at a regeneration temperature of 500 °C is most likely caused

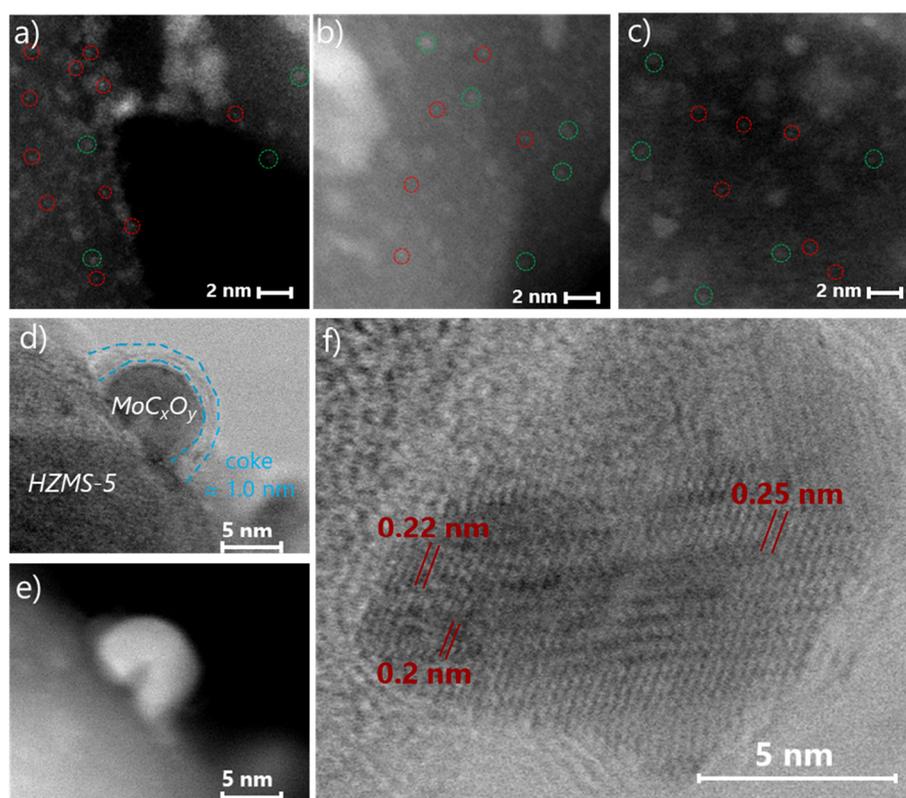


Figure 3. High-resolution HAADF-STEM micrographs of the 6Mo/HZSM-5 catalyst (a: fresh catalyst; b: spent catalyst after 360 min; c: catalyst regenerated four times at 450 °C), illustrating the distribution of isolated oxo-Mo sites (red circles) and subnm MoO_x species (green circles <0.6 nm cluster). (d) High-resolution bright-field STEM micrograph of a single Mo particle of spent 6Mo/HZSM-5 overgrown by a thin layer of carbon. (e) The corresponding HAADF-STEM micrograph. (f) High-resolution micrograph of a single Mo particle in the spent catalyst with lattice fringes analyzed.

by the increased surface mobility of MoO_x, leading to both sintering and redispersion on Bronsted sites.³⁵

Next, we employed high-resolution STEM to learn about other possible structural forms of MoO_x species and changes therein during reaction. We first looked carefully for isolated monomeric oxo-Mo species (named as Iso-Mo) on the three samples (fresh, spent, regenerated). On the fresh sample, we see clearly, together with small MoO_x NPs, a large concentration of Iso-Mo species (see red circles in HAADF-STEM micrographs in Figure 3a). Z-contrast intensity analysis³⁶ shows these to be mono- or binuclear in nature (see image analysis in Figure S19). Despite the significant increase in the size of the Mo particles described above, we can still see Iso-Mo species on the spent 6Mo/HZSM-5 catalyst (Figure 3b). The catalyst regenerated in 20% O₂/N₂ at 450 °C also indicated a clearer persistence of these species (Iso-Mo) (see Figure 3c). In addition, we have encircled visible subnanometer clusters on all samples, but their exact sizes cannot be reliably measured (roughly 0.6 nm). These observations agree well with the findings of Gao et al., who assumed that isolated oxo-Mo species anchoring on aluminum sites on ZSM-5 are dominant as active sites in MDA reaction.³⁵ We also examined the formation of coke after the reaction (Figure 3d,e).

Results revealed the formation of a thin layer of carbon around the Mo particles, which is marked by two dashed blue lines in Figure 3d. This agrees well with the reaction-induced deposition of carbon visible in TPO measurements (see Figure S11 and the description therein). While this layer of coke is

directly observed for larger Mo particles on the outer surface, a similar accumulation of carbon happens for highly dispersed Mo as well. This was demonstrated by Kosinov et al. through the liberation of a microporous/mesoporous carbon from spent 1% Mo/HZSM-5.¹⁹ For comparison, we also examined the fresh and regenerated samples via STEM, in which we expectedly could not find any carbonaceous species. Furthermore, we analyzed the lattice fringe distances of selected large particles (around 10 nm). On the spent catalyst, we observed lattice distances of 0.25 ± 0.02 , 0.22 ± 0.02 , and 0.2 ± 0.02 nm (see Figure 3f). According to literature, these lattice spacings may correspond to a multitude of Mo moieties, including MoO₂, MoC, and Mo₂C.^{37–40} Due to this ambiguity, these species are discussed in light of XPS results later.

In total, we found out an irreversible increase of the size of surface MoO_x and Mo_xC NPs and significant formation of coke on their surface during reaction, likely due to the lack of a shape-selective environment. This observation and the persistence of subnanometer Mo species even after repeated reaction and oxidative regeneration can be correlated with our experimental MDA results, where we saw both reversible (coke) and irreversible deactivation behavior. We would thus agree with proposals by Kosinov et al. and Han et al. that Iso-Mo sites and/or tiny Mo clusters are the most active Mo sites for aromatics production, which are nonetheless gradually deactivated by coke formation inside the zeolite pores.^{20,41} This will be further clarified and discussed in the following chapters.

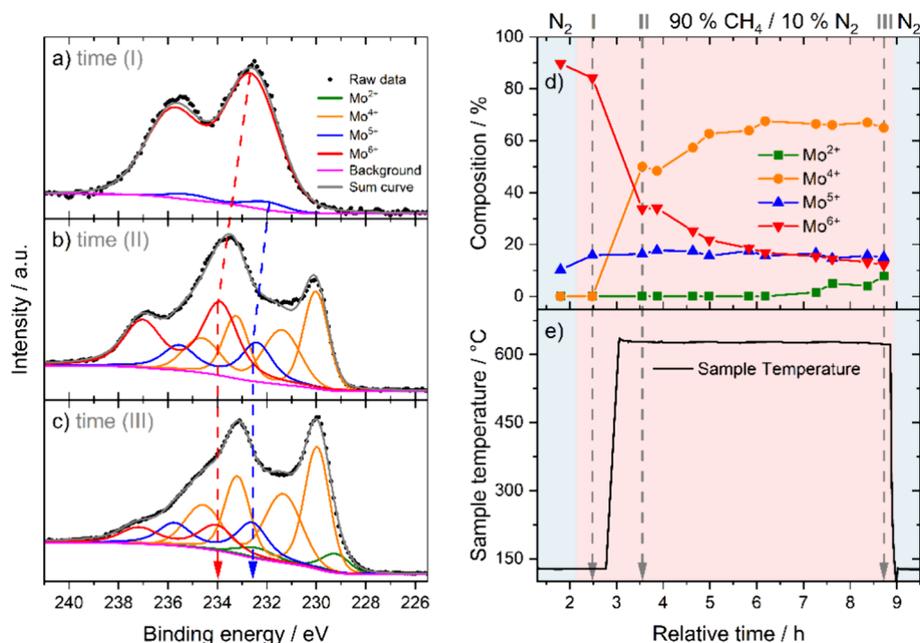


Figure 4. Operando collected Mo 3d spectra at different times (a: time (I)—2.5 h at 127 °C; b: time (II)—3.5 h at 627 °C; c: time (III)—8.7 h at 627 °C) showing the reduction of Mo during the NAP-XPS study of the catalyst at a total pressure of 2 mbar in the reaction atmosphere 90% CH₄/10% N₂. For higher temperatures, a shift of about 1 eV to higher binding energies can be observed for the Mo 3d components. (d) Contribution of different oxidation states of Mo during operando time-resolved NAP-XPS study of the fresh catalyst 6Mo/HZSM-5 during heating up and subsequent reaction in 90% CH₄/10% N₂ (highlighted in light pink). (e) Temperature program as a function of reaction time. Mo 3d spectra are shown for times I, II, and III in Figure 5a, b, and c, respectively.

3.3. XPS and Time-Resolved NAP-XPS—Electronic Properties of Mo. NAP-XPS measurements were performed under continuous flow of reaction gas mixture (90% CH₄/10% N₂; $p = 2$ mbar) to get insight on temporal evolution of different oxidation states of the 6Mo/HZSM-5 catalyst and their relevance to activity and selectivity (Figure 4a,b). The Mo 3d signal is deconvoluted assuming contributions of Mo²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁵⁺, and Mo⁶⁺ using a similar approach described by Murugappan et al.⁴² At the beginning of the experiment, a pure N₂ atmosphere at a sample temperature of 127 °C was applied, where we observed the presence of Mo mainly as Mo⁶⁺, with a minor contribution from Mo⁵⁺ (see Figure 4c). After switching to the MDA reaction gas at the same temperature, only minor changes in the relative concentration of Mo⁶⁺ and Mo⁵⁺ could be detected. Heating the sample to 627 °C led to an immediate reduction of a significant fraction of the Mo⁶⁺ ions.

After 30 min at these conditions (data point 3 in Figure 4a), the composition is drastically changed ($\approx 50\%$ Mo⁴⁺, 17% Mo⁵⁺, and 33% Mo⁶⁺—see relevant spectra). This Mo⁶⁺ reduction and the concomitant increase of Mo⁴⁺ during 30 min of reaction corresponds to the activation period,¹⁸ which is already completed during this time under realistic conditions (see Figure 1b). After about 1 h, the Mo⁵⁺ concentration reached a stable value ($\approx 18\%$) and remained mostly constant until the end of the reaction. In the meantime, we did not detect any measurable formation of Mo²⁺, which indicates the absence of Mo₂C during this reaction phase. Continuous, but slower, reduction of Mo⁶⁺ to Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺ is observed at an extended reaction time. The concentration of Mo⁴⁺ continued to increase until 6 h and then stayed relatively unchanged as well. At about 7.5 h relative time, Mo²⁺ starts to form and Mo⁶⁺ decreased further at a slower rate (see Figure 4e for the Mo 3d spectrum at time III in Figure 4a,b).

In summary, this experiment clearly proves the stepwise reduction of Mo⁶⁺ to Mo⁵⁺ and Mo⁴⁺ before a further reduction to Mo²⁺ starts, which might go along with the continuous loss of catalytic activity observed in the kinetic measurements. On the other hand, based on the vastly different parameters compared to the kinetic measurements, it can be assumed that the changes in Mo speciation observed during our NAP-XPS experiment occur significantly faster under realistic reaction conditions, as evidenced in pulse experiments by Kosinov et al.²⁰ Nevertheless, we cannot exclude completely that the gradual increase in concentration for Mo⁴⁺ during the NAP-XPS measurement may correlate positively to changes in benzene and toluene selectivities observed in the beginning of kinetic measurements (see Figure S7b).³³

Finally, we cross-checked the NAP-XPS results using *ex situ* XPS measurements of the fresh, spent, and regenerated catalysts. For the fresh sample, a doublet with the Mo 3d_{5/2} peak at ≈ 233.0 eV, characteristic for Mo⁶⁺, and a distance to the Mo 3d_{3/2} peak of about 3.15 eV can be observed in good agreement with the NAP-XPS experiment discussed above (see Figure S20a). Furthermore, both analysis methods show the same formal oxidation state ($\approx +5.8$, see Figure 4d and Table S2) before reaction, matching literature reports of XANES investigations at ambient pressure.³³ We can conclude that vacuum treatment does not visibly affect the state of molybdenum. After 15 min on stream, deconvolution of the spectrum already showed significant reduction of the dominant Mo⁶⁺ species observed on the fresh sample to lower oxidation states (see Figure S20b), comparable to the later reaction stage. For the spent catalyst after 360 min on stream (Figure S20c), the following composition was determined: Mo²⁺ (40%), Mo⁶⁺ (34%), Mo⁴⁺ (16%), and Mo⁵⁺ (10%) (see Table S2). Note that the fraction of Mo²⁺ in the spent samples

characterized with *ex situ* XPS is significantly higher than that observed during the time-resolved *operando* NAP-XPS. This can be attributed to the pressure gap during NAP-XPS experiments and lower temperature compared with reaction conditions as mentioned before, although the trends agree in general. We assume that Mo²⁺ is mainly resulting from the formation of Mo₂C, whose relative concentration only slightly increases at higher TOS under realistic conditions (from 37% at 15 min to 40% at 360 min; see Table S2). These results indicate that the loss of catalyst activity during time on stream cannot be solely related to the appearance and disappearance of different oxidation states of Mo on the observable catalyst surface. Under the assumption of limited analysis depth of XPS (information depth 3·λ, ≈5.7 nm for Mo 3d and Al Kα^{42,43}), this could agree with a decisive role of stabilized Iso-Mo or subnm MoO_x clusters inside the zeolite pore system as proposed from the microscopy results, whereas larger surface particles of Mo quickly reduce to Mo₂C. In this regard, the relevance of our XPS results has to be discussed, as species deep inside the zeolite micropores cannot be reliably detected. Authors performing *operando* XAS investigations of Mo/HZSM-5 under reaction conditions have shown a similar stepwise reduction of Al-stabilized Mo⁶⁺ as our reported NAP-XPS results.^{20,33} Furthermore, Kosinov et al. directly compared surface XPS with bulk XAS and found similar contributions of partially oxidized Mo species with both methods after controlled exposure to methane and stabilized product formation.²⁰ Stability of these intermediate Mo oxidation states was not related to the overall location (surface or pores), as highly dispersed surface Mo investigated by XPS also exhibited a significant amount of partially oxidized species. The authors likewise concluded that Al-dispersed, noncarbide Mo (MoO_x and/or MoC_xO_y) is the main contributor toward aromatics production. It should be noted, however, that observed surface particle sizes were significantly larger for similar Mo loadings compared to our contribution. Thus, a larger contribution of Mo₂C was reported by the authors. Based on our representative observations by XPS, we argue that intermediate oxidation states of finely dispersed Mo, which are formed after a short exposure to methane during the activation and induction period, are indispensable for highly active MDA catalysts.

Due to the described results and similarities between *operando* and *ex situ* analyses,²⁰ the occurrence of Mo⁴⁺, Mo⁵⁺, and Mo⁶⁺ in spent samples is most likely not caused by exposition to ambient air, although oxidation of highly transient species cannot be completely excluded.

In addition, we extracted the changes in the surface composition of the catalyst during the reaction by evaluating the relative ratios of different elements (Si, Al, O, Mo, and C), which are summarized in Table 1. For Mo, the surface concentration drops by a factor of 2 from 2.8 at % for the fresh catalyst to 1.5 and 1.4 at % after reaction for 15 and 360 min, respectively. From this, we can assume that, during the activation and induction period, a part of the molybdenum diffuses into the zeolite pore system. Due to the aforementioned information depth of our XPS experiments, surface particle agglomeration observed by STEM should only have a minor effect on the quantification of Mo or Al.⁴⁴ The Si concentration decreases as well by 4 at % after 360 min. At the same time, the carbon concentration rises strongly from 9.6 to 31.3 at %, clearly confirming the deposition of carbon on the surface. In the same way, we collected XP spectra of the

Table 1. XPS Elemental Quantification Data of the Fresh, Spent (15 and 360 min on Stream), and Regenerated 6Mo/HZSM-5 Catalysts

catalyst sample	C (at %)	O (at %)	Si (at %)	Al (at %)	Mo (at %)
fresh	9.6	58.1	27.6	1.4	2.8
spent (15 min)	11.2	57.0	28.2	2.1	1.5
spent (360 min)	31.3	42.3	23.6	1.4	1.4
regenerated (450 °C)	4.8	60.2	30.9	1.4	2.7
regenerated (700 °C)	2.8	61.2	32.8	1.6	1.6

regenerated 6Mo/HZSM-5 catalyst (after four consecutive reaction and regeneration runs) to examine the change in electronic properties occurring upon repeated oxidative reactivation at 450 °C, burning the deposited coke species. The recorded spectrum (see Figure S20d) indicated that the reduced Mo during reaction on stream (Mo⁴⁺ and Mo²⁺) was oxidized to mainly Mo⁶⁺ (≈85%) and smaller contribution of Mo⁵⁺ (≈15%). This composition is almost the same as for the fresh catalyst or the initial state of the samples in both NAP-XPS and *ex situ* XPS results. The disappearance of Mo⁴⁺/Mo²⁺ contributions indicates that Mo_xC species are oxidized during regeneration and their formation during reaction is reversible.⁴⁵ These findings are further clarified and supported by MAS NMR, as detailed below.

3.4. Species, Accessibility, and Interactions Investigated by MAS NMR. Finally, we examined the accessibility and surrounding environment of active sites during coking by employing MAS NMR spectroscopy. All experiments were carried out on the fresh, spent, and regenerated samples of the 6Mo/HZSM-5 catalyst. ²⁷Al MAS NMR spectra of catalysts at two different reaction stages are shown in Figure 5 (left panel). The peak at a chemical shift δ_{27Al} = 52 ppm belongs to tetrahedral framework aluminum, while the peak at −2 ppm is associated with octahedral extra-framework aluminum (EFAL)^{46–48} (Figure 5a–c—left panel). After burning off the carbonaceous deposits in air, a broad feature around 20–30 ppm appears while the peak at 52 ppm is remarkably broadened (Figure 5d—left panel). The broad feature belongs to pentahedral or disturbed tetrahedral aluminum sites.²⁵ The asymmetry and decreased intensity around 52 ppm might be explained by molybdenum-induced changes in Al coordination.⁴⁹ The appearance of these peaks indicates a partial irreversible aluminum release from the HZSM-5 lattice upon regeneration.^{25,47} A quantitative evaluation of the ²⁷Al MAS NMR spectra at a low pulse angle is not strictly accurate due to the unequal excitation of sites,^{50,51} and thus only approximate values are accessible. Here, however, we also investigate partially coked, thus incompletely hydrated, and molybdenum-containing samples. Such chemical imperfections can broaden aluminum peaks up to invisibility.^{24,52,53} Thus, the ²⁷Al MAS NMR peak intensities should be treated with caution. To avoid misleading interpretation, we thus do not provide an approximation of the quantities of the ²⁷Al framework or extra-framework species.

Notably, a peak at δ_{27Al} = −14 ppm is present in the fresh and regenerated samples (Figure 5d) while a peak at 13 ppm appears in the fresh catalyst only. According to literature, these peaks are assigned to an Al₂(MoO₄)₃ phase.^{47,48,54} This agrees with reported findings that oxo-Mo species reside on Al centers.^{14,33,55} We point out that the Al₂(MoO₄)₃ phase might

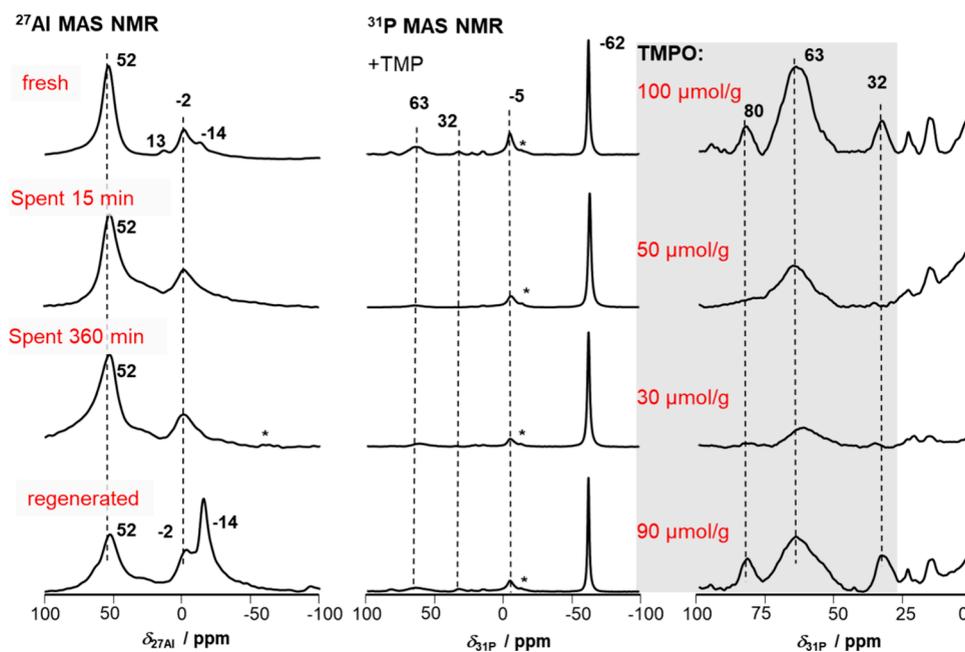


Figure 5. ^{27}Al MAS NMR spectra of hydrated samples (left panel) and ^{31}P MAS NMR spectra after TMP loading (middle panel, zoom-in and concentration of TMPO on the right panel) for 6Mo/HZSM-5 at different reaction stages: (a) fresh catalyst; (b) spent catalyst after 15 min on stream; (c) spent catalyst after 360 min on stream; (d) catalyst after four consecutive reaction/regeneration runs (reactivation at 450 °C). Spectral intensities were adjusted for a better peak visibility.

form likewise from the framework and extra-framework aluminum species.

The sharp increase of this peak's intensity after repeated oxidative treatment may also indicate that the presence of molybdenum results in a partial dealumination of the lattice.⁴⁸ The formed $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ phase vanishes completely upon short exposure to methane and is not observed at all in the spent samples (see Figure 5b,c). This may be explained by the phases' decomposition into reactive MoC_xO_y species. Al_2O_3 and finely distributed Mo species are formed during the activation period of the reaction. Again, we note that ^{27}Al MAS NMR peak intensities between fresh and regenerated catalysts might not be quantitative, especially if coked or regenerated samples are not fully hydrated because coke or $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ may block access to pores. Especially differences between the fresh and regenerated catalyst might thus appear harsher than they are in reality. We conclude that the regeneration of the catalyst has a strong effect on the shape of peaks in the ^{27}Al MAS NMR spectra *ex situ* but that catalyst properties *in situ* might still be comparable. Kosinov et al. reported similar changes in ^{27}Al MAS NMR for a 1% Mo/HZSM-5 catalyst after consecutive regeneration treatments without any apparent loss of activity.³⁴

Next, we examined the interaction between coke and acid sites and the accessibility of the latter to reactants by applying ^1H , $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR, and quantitative ^1H MAS NMR spectroscopy using ammonia (NH_3) (see Section 2, Figure 6, and Figure S21). Hydrocarbon or coke residues might contribute to the visible ^1H resonances below 1 ppm. Furthermore, peaks in the range 0 to 1 ppm are also associated with $\text{M}(\text{OH})$ groups,⁵⁶ here in particular with $\text{Si}(\text{OH})$ in defects like in silicalite,⁵⁷ or possibly $\text{Mo}(\text{OH})$, while an assignment to $\text{Al}(\text{OH})$ can be excluded due to absence of a TRAPDOR effect (*vide infra*). The Al irradiation during $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR decouples nearby protons,

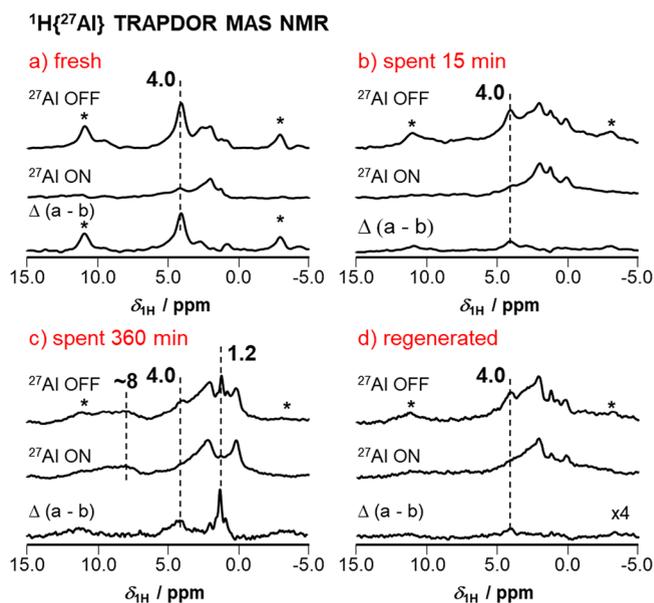


Figure 6. $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR of 6Mo/HZSM-5 catalyst at different reaction stages: (a) Fresh; (b) spent after 15 min on stream; (c) spent after 360 min on stream; (d) after four reaction/regeneration cycles (reactivation at 450 °C). Spectra shown from top to bottom: without ^{27}Al irradiation, with ^{27}Al irradiation, and difference spectra.

whose peaks vanish in the respective ^1H MAS NMR spectra.⁵⁸ Thus, the peaks at $\delta_{1\text{H}} = 4.0$ ppm, belonging to the HZSM-5 Brønsted acid sites ($\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$), vanish as expected due to irradiation while signals at $\delta_{1\text{H}} = 1.8$ ppm and above caused by $\text{Si}(\text{OH})$ groups prevail.⁴⁶ We note a strong decrease in the intensity of the $\delta_{1\text{H}} = 4.0$ ppm signals upon coking and regeneration, caused by the decrease of the amount of accessible acid sites (see Figure 6).

On the fresh catalyst, $150 \mu\text{mol g}^{-1}$ Si(OH)Al was accessible for NH_3 , while upon exposure to reaction gas for 15 min, the value decreased immediately to $50 \mu\text{mol g}^{-1}$ and eventually to $30 \mu\text{mol g}^{-1}$ for the spent and regenerated 6Mo/HZSM-5 catalysts. Thus, the initially present Brønsted acid sites on the fresh catalyst are irreversibly occupied after exposure to methane and cannot be exposed upon burning of the coke during the regeneration step. This might be caused by either dealumination or additional methane-induced dispersion and anchoring of Mo on Al sites upon first reaction. The latter is supported by the increase in surface Al/Mo after 15 min of reaction observed by XPS (see Table 1). The Brønsted protons are exchanged with cationic molybdenum species, coinciding with a broadening of the framework Al feature in ^{27}Al MAS NMR.^{41,52} This indicates that the majority of these originally present acid species may not be playing the dominant role in the catalytic conversion of methane, as evidenced by the lack of activity of the unmodified HZSM-5 support and NH_3 -TPD experiments. We observed a significant decrease in concentration of strongly acidic sites (mostly Brønsted sites) upon loading of HZSM-5 with Mo (see Figure S22), whereas the amount of more weakly adsorbed NH_3 increased.^{59,60}

This agrees well with the findings reported by Kosinov et al. that the main function of Brønsted acid sites is enabling the stabilization and uniform distribution of MoO_x species inside the zeolite micropores.¹⁷ This is also underlined by the high benzene selectivity observed in our catalyst (see Figure S7b), which is generally attributed to the shape-selective environment of MFI channels in MDA and other reactions to aromatics.⁶¹ The presence of Mo mostly inside the micropores can also be concluded from our N_2 adsorption results and the relatively small external surface area (see Table S1). Moreover, the major deactivation occurring from 15 to 360 min during reaction on stream is not quantitatively correlated with the further loss of available Brønsted acid sites during this period ($50\text{--}30 \mu\text{mol g}^{-1}$ in 345 min). Usually, acid sites are considered as active sites for C_{2+} oligomerization and coke formation.² As already reported, the concentration of these species is very decisive for the competition of coking and the oligomerization of CH_x species. In our case, we detected, however, a very limited concentration of Brønsted acid sites available on our 6Mo/HZSM-5 catalysts in MDA. Thus, it can be concluded that either (i) the acid-catalyzed steps are significantly faster than the initial methane activation on Mo and a small concentration is enough to drive the reaction or (ii) a significant direct contribution of acid sites to the MDA reaction is unlikely. The latter assumption agrees with the concept of a hydrocarbon-mediated mechanism rather than bifunctional acid catalysis, where products are formed from a hydrocarbon pool (HCP) on Mo sites.⁶¹ Nevertheless, both proposed MDA reaction pathways are fundamentally possible with different contributions to methane conversion and still debated in recent literature.^{32,41,62} This is different from ZSM-5 catalysts used in the conversion of alcohols, where acid sites are directly used in the reaction and responsible for coke formation.⁶³

Furthermore, coke on our catalysts is not in close proximity to aluminum, as we find no signals appearing in the difference spectra of the $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR measurements after 15 min of TOS, except again the acid site signals at $\delta_{1\text{H}} = 4.0$ ppm. Minor additional ^1H peaks appear in the aliphatic region but remain unaffected by the ^{27}Al irradiation.⁶⁴ Peaks due to aromatic carbon species at ≈ 7 ppm or above remain

absent.⁶⁴ Obviously, coke deposits are mainly located on Mo particles and clusters at this point.

For the spent sample (6Mo/HZSM-5 catalyst after 360 min on stream), we also observe the appearance of a broad peak at around $\delta_{1\text{H}} = 8$ ppm and of a slim peak at 1.2 ppm. Only the peak at 1.2 ppm vanishes upon irradiation, while the aromatic peak at 8 ppm is present independently of the irradiation. Shifts around 8 ppm fit values reported for aromatic protons or carbocations at acid sites, both typically found in carbon deposits.⁶⁵ An assignment of the 1.2 ppm peak to Al(OH) is excluded due to its appearance in spent 6Mo/HZSM-5 catalysts only after 360 min on stream. This indicates a weak dipolar interaction with the surface. Based on its high-field shift, the 1.2 ppm peak can be assigned to CH_3 groups associated with paraffinic compounds.⁶⁴ As the peak vanishes upon irradiation, this species is close to aluminum in the framework. Not necessarily a Si(OH)Al group but also EFAL could be responsible for this. This corresponds well to the findings of our TGA/DSC analysis of the spent catalyst (see Figure S11). The carbon compounds associated with Mo make up the majority of carbonaceous deposits, whereas the species at $\delta_{1\text{H}} = 1.2$ ppm is Al-associated coke with a higher burnoff temperature, which agrees well with the high-resolution STEM/EDS results indicating strong buildup of carbonaceous species around Mo particles. Furthermore, this also ties into our previously observed availability of acid sites and their relevance for the MDA reaction network. Since the coke on Brønsted sites appears only after severe deactivation of the tested 6Mo/HZSM-5, acid-catalyzed coke formation is likely not a favorable kinetic pathway under the employed reaction conditions. This also agrees with results from Han et al., who found a significantly slower deactivation of acid sites compared to Mo.⁴¹

Summarizing, at the beginning of reaction, no aromatic species were detected and we find no ^1H peaks of coke species close to aluminum. Methane is almost exclusively converted on Mo sites, forming graphitic soft coke in the process. Hard coke species appear only after prolonged reaction time (360 min) and are likely associated with acidic sites. Our finding that coke formed at Brønsted acid sites occurs only with extended TOS is in good agreement with previous findings.⁶⁶

To elucidate the accessibility of the Mo centers, additional NMR measurements utilizing a probe molecule for oxidative sites were conducted. TMP can easily be oxidized to solid trimethylphosphine oxide (TMPO),⁶⁷ making it suitable as a probe molecule for $\text{Mo}^{6+}/\text{Mo}^{5+}$ ions by employing ^{31}P MAS NMR spectroscopy.²⁶ Assignments of peaks and a more detailed discussion of found surface species are found elsewhere.²⁶ These are the same sites that were shown to be reduced upon contact with reaction gas by *operando* NAP-XPS and discussed above in our results. TMPO is deposited directly after its formation. In Figure 5 (middle panels), we observe peaks at $\delta_{31\text{P}} = -62$ ppm due to physisorbed TMP and peaks at -5 ppm attributed to TMPH^+ . Peaks above 33 ppm (see right panels in Figure 5), in accordance with the literature, are assigned to the formed TMPO species.^{68,69} The intense, omnipresent peak at $\delta_{31\text{P}} = 63$ ppm is assigned to TMPO at EFAL sites.²⁶

On fresh and regenerated 6Mo/HZSM-5 catalysts, we find peaks of physisorbed TMPO at 33 ppm while TMPO at Si(OH)Al groups is found at $\delta_{31\text{P}} = 80$ ppm. The latter peak is absent after reaction for 15 min as well as after 360 min on stream but was present after burning off the coke during the

regeneration step. Thus, the respective oxidized molybdenum species and/or its corresponding acid sites must be absent or inaccessible in these cases. Based on our previous observations in $^1\text{H}\{^{27}\text{Al}\}$ TRAPDOR MAS NMR, we can conclude that the Brønsted acid sites are blocked by dispersed Mo species after 15 min and by hard coke after 360 min, respectively. We noted that the amount of generated TMPO decreases upon exposure to methane from $100 \pm 20 \mu\text{mol g}^{-1}$ (fresh) to $30 \pm 6 \mu\text{mol g}^{-1}$ (spent after 360 min). While the loss of accessible oxidized Mo species after 15 min can be primarily attributed to the partial reduction of MoO_3 by CH_4 , the change in Mo oxidation state between 15 and 360 min on stream is negligible (see Figure S20). We infer that with prolonged time on stream, coke species gradually block the partially reduced Mo active sites. Although coke deposition undoubtedly leads to a decrease in pore volume and potential narrowing of pores, from our experimental findings and N_2 adsorption (see Table S1), we can most likely exclude the significant blocking of micropores in a way that it hinders completely the diffusion of reactants toward and most products away from active sites. This would agree with earlier findings by Zhang et al., who indicated that blocking of micropores would lead to a drastic decline of the selectivity toward benzene, which is not observed in our present results.⁷⁰ Coke formed inside the pore network of HZSM-5 was demonstrated to be highly porous in nature, still allowing N_2 (and, by extension, CH_4) to diffuse relatively unimpeded.¹⁹ From the stable selectivity to benzene (kinetic diameter 0.585 nm^{71}) in our experiments, it can be concluded that diffusion of TMP (kinetic diameter 0.55 nm^{72}) should not be significantly hindered throughout the zeolite network, although pore blocking should still be considered. On a further note, pore narrowing might be responsible for the immediate decline in naphthalene selectivity observable from the beginning of the reaction due to its slightly larger kinetic diameter (0.62 nm^{73}). Additionally, Beuque et al. identified strongly adsorbed naphthalene as a deactivating species in MDA.⁷⁴ The concomitantly lower hydrogen production with decreasing methane conversion (see Figure S8) might play a role in deactivation since H_2 was shown to facilitate hydrocarbon desorption from active Mo sites. The authors noted, however, that this type of deactivation only occurs at significantly lower contact times ($\ll 1 \text{ s}$) and is therefore not directly applicable to our experiments.

We additionally observed a higher intensity of the TMPH^+ peak at -5 ppm ($90 \pm 20 \mu\text{mol g}^{-1}$) after 15 min of TOS compared with NH_3 loadings, which exhibited a significant decline of the available acid sites after the same methane treatment. This can be explained by the increased accessibility of Brønsted acid sites *in situ*. This is reasonable as the TMP loadings and TMPO formation lead to molybdenum reduction and should thus not be confused with simple adsorption of NH_3 . The potentially induced Mo agglomeration through this reduction by TMP would expose the Brønsted acid sites in the process. This agrees with an earlier proposal by Iglesia and co-workers.⁷⁵ A detachment of Mo from acid sites upon short reaction times with methane has also been reported.^{41,76} Hence, we infer that acid sites and those highly oxidized Mo species (Iso-Mo and/or highly dispersed MoO_x subnm clusters) should exist in close proximity. Findings from ^1H MAS NMR after NH_3 loading and ^{27}Al MAS NMR indicate that the amount of accessible acid sites decreases after regeneration (see Figure 6 and Figure S21). We note

furthermore a comparable decrease of acid site concentration determined by TMPH^+ (to $20 \pm 10 \mu\text{mol g}^{-1}$) for the spent sample after 360 min on stream (see Figure 5c).

A lesser quantity of TMPO is formed on the regenerated catalyst, indicating a loss of accessible Mo^{6+} sites or exposed surface area. XPS results showed similar surface concentrations of Mo^{6+} on the regenerated sample (85% Mo^{6+}) compared to the fresh parent catalyst (83% Mo^{6+}). Since STEM analysis already revealed irreversible Mo particle growth during reaction and regeneration, it is safe to assume that the exposed active surface of MoO_3 is reduced in the process. This agrees quite well with our finding that the activity of the regenerated catalyst is slightly lower than that for the fresh sample. Considering the observations from MAS NMR studies and earlier findings by Lercher and co-workers,⁷⁷ who showed that hydrogen transfer on HZSM-5 can occur on Lewis acid sites, we assume that the close proximity of Brønsted acid sites to highly dispersed and oxidized Mo species is indispensable for the nonoxidative dehydroaromatization of methane.

4. SUMMARY AND CONCLUSIONS

Our 6Mo/HZSM-5 catalyst shows continuous deactivation during the MDA at $700 \text{ }^\circ\text{C}$ with time on stream, resulting in a loss of 56% of initial activity for methane conversion after 360 min. The deactivated catalyst was restored up to 92% of its initial activity upon calcination in air at temperatures from 450 to $500 \text{ }^\circ\text{C}$, with increasing calcination temperature resulting in lower degrees of regeneration due to particle sintering and sublimation.

STEM and EDS mapping studies of the fresh and spent 6Mo/HZSM-5 catalysts indicated that Mo particles/clusters grow during reaction (from averages of 1.6 nm for the fresh catalyst to 5.8 nm for the spent catalyst after a 360 min reaction) while consecutive reaction and oxidative regeneration experiments also led to irreversible, albeit less pronounced, particle sintering. *Ex situ* and NAP-XPS results have shown that Mo exists initially on the fresh catalyst as Mo^{6+} ions, whose concentration is depleted strongly with the simultaneous formation of Mo^{4+} , which correlates to the formation of MoC_xO_y species. In addition, after only 15 min at atmospheric pressure or an extended reaction time at reduced pressure, further reduction to Mo^{2+} could be observed, which would account for Mo_2C species. Oxidative regeneration at temperatures as low as $450 \text{ }^\circ\text{C}$ was demonstrated to completely restore the Mo species to their initial states.

^1H TRAPDOR NMR coupled with quantitative ^1H NMR after loading with NH_3 indicated that free Brønsted acid sites are irreversibly lost during the reaction and cannot be regenerated upon oxidative catalyst treatment (i.e., burning of coke and oxidation of Mo_xC). In addition, initial coke is not formed in significant amounts near aluminum sites. In contrast, it forms on the Mo surface and hinders accessibility of reactants to Mo at prolonged reaction times, as proven by ^{31}P MAS NMR with TMP as a probe molecule.

These findings indicate clearly that neither the loss or blockage of Brønsted acid sites nor the partial agglomeration of Mo into larger particles is very decisive for the observed loss of activity on stream. Coke formation is occurring mostly on $\text{MoO}_x/\text{Mo}_x\text{C}$ sites, as concluded by MAS NMR and TGA. Its role in the deactivation mechanism of our Mo/HZSM-5 catalyst is hindering the accessibility of methane to the active sites situated inside the zeolite pore network. We believe that accumulation of coke results in a narrowing of pore openings

and supercages, successively impacting the shape selectivity and possible diffusion of reaction products toward the zeolite surface. These two steps would dynamically affect the overall rate of reaction negatively and are also expected to be exacerbated with time on stream. Blockage of micropores did not occur to such an extent that diffusion of methane was severely inhibited.

Finally, based on these observations, active sites are necessarily highly dispersed MoO_x species including isolated, partially reduced Mo species or subnanometer clusters located in proximity to Al-based acid sites inside the micropores. Therefore, it can be inferred that the majority of Mo⁶⁺ and Mo⁵⁺ species formed during the regeneration step still exist as Iso-Mo or subnanometer species upon treatment with methane. Based on our investigations with XPS and ³¹P MAS NMR with TMP, we can also conclude that a considerable amount of oxygen remains at Mo active sites even after extended exposure to CH₄, hinting at a decisive role of intermediate Mo oxidation states for highly dispersed MoO_x species in the MDA activity and agreeing with recent publications.^{20,33} Further stabilization of these active sites during reaction and regeneration remains a challenge and a pivotal topic for further studies to bring them into industrial applications.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.3c02385>.

Summary of surface area and porosity results of different catalysts; Quantification of different Mo oxidation states (Mo⁶⁺, Mo⁵⁺, and Mo⁴⁺) derived from XPS measurements; N₂ adsorption isotherms of Mo/HZSM-5 catalysts; illustration of the reaction setup for catalytic measurements; photography of fresh and reaction-spent HZSM-5 support; PXRD results of Mo/HZSM-5 catalysts with different loadings compared to that of MoO₃ and H-ZSM-5 support; product yields (all reaction products) during reaction on-stream for 360 min on the 6Mo/HZSM-5 catalyst; selected product yields (coke, total gas product, and aromatics during reaction on-stream for 360 min on the 6Mo/HZSM-5 catalyst; selectivity of selected products during reaction on-stream for 360 min on the 6Mo/HZSM-5 catalyst; methane conversion and rate of hydrogen production during reaction on-stream for 360 min on the 6Mo/HZSM-5 catalyst; photography of quartz reactors directly after regeneration of 6Mo/HZSM-5 at 700 and 500 °C; PXRD results of the 6Mo/HZSM-5 catalyst after different phases of reaction compared to the unmodified HZSM-5 support; TG and DSC results of fresh/spent 6Mo/HZSM-5 catalysts; high-resolution STEM micrographs of fresh 6Mo/HZSM-5; STEM micrograph and corresponding EDS maps of different elements of the fresh 6Mo/HZSM-5; STEM micrograph, Mo Ka EDS map, and the MoO_x particle size distribution after 15 min reaction on 6Mo/HZSM-5; STEM micrograph and corresponding EDS maps of different elements of the spent 6Mo/HZSM-5 catalyst for 360 min; STEM micrographs and MoO_x particle size distribution after four regeneration cycles (T: 450 °C) of the 6Mo/HZSM-5 catalyst; STEM micrographs and

MoO_x particle size distribution after four regeneration cycles (T: 475 °C) of the 6Mo/HZSM-5 catalyst; STEM micrographs and MoO_x particle size distribution after four regeneration cycles (T: 500 °C) of the 6Mo/HZSM-5 catalyst; exemplary of Z-contrast line scan analysis of STEM images; *ex situ* Mo 3d XP spectra of fresh/spent 6Mo/HZSM-5 catalysts; ¹H MAS NMR spectra after NH₃ loading on the 6Mo/HZSM-5 catalyst following different reactions; NH₃-TPD of fresh 6Mo/HZSM-5 catalyst and HZSM-5 support; and obtained characterization data from N₂ adsorption according to the BET method for the samples shown in Figure S7 (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Michael Dybala – Institute of Technical Chemistry, Stuttgart University, 70569 Stuttgart, Germany; orcid.org/0000-0002-8883-1145; Email: michael.dybala@itc.uni-stuttgart.de

Ali M. Abdel-Mageed – Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT), 18059 Rostock, Germany; orcid.org/0000-0003-4160-0611; Email: ali.abdelmageed@catalysis.de

Authors

Stefan Peters – Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT), 18059 Rostock, Germany

Carolin Rieg – Institute of Technical Chemistry, Stuttgart University, 70569 Stuttgart, Germany; orcid.org/0000-0002-7299-3414

Stephan Bartling – Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT), 18059 Rostock, Germany; orcid.org/0000-0001-5901-7235

Magdalena Parlinska-Wojtan – Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland

Sebastian Wohlrab – Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT), 18059 Rostock, Germany; orcid.org/0000-0003-1407-7263

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acscatal.3c02385>

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. All authors have given approval to the final version of the manuscript.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

S.P., S.W., and A.M.A. are grateful for the financial support by the German Federal Ministry of Education and Research (BMBF) through the project (031B0345B) “Enzymatic and chemocatalytic oxidation in the gas phase (2) – Phenol from Biogas”. C.R. and M.D. gratefully acknowledge funding by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) under Project 358283783, SFB 1333. We thank Reinhard Eckelt for N₂ adsorption measurements, A. Simmla for ICP-OES measurements, Dr. H. Atia for NH₃-TPD measurements, Dr. Henrik Lund for XRD, and Alexander Wotzka for TGA.

REFERENCES

- (1) Kondratenko, E. V.; Poppel, T.; Seeburg, D.; Kondratenko, V. A.; Kalevaru, N.; Martin, A.; Wohrlab, S. Methane conversion into different hydrocarbons or oxygenates: current status and future perspectives in catalyst development and reactor operation. *Catal. Sci. Technol.* **2017**, *7* (2), 366–381.
- (2) Schwach, P.; Pan, X.; Bao, X. Direct Conversion of Methane to Value-Added Chemicals over Heterogeneous Catalysts: Challenges and Prospects. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (13), 8497–8520.
- (3) Centi, G.; Perathoner, S. Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catal. Today* **2009**, *148* (3–4), 191–205.
- (4) Abdel-Mageed, A. M.; Wohrlab, S. Review of CO₂ Reduction on Supported Metals (Alloys) and Single-Atom Catalysts (SACs) for the Use of Green Hydrogen in Power-to-Gas Concepts. *Catalysts* **2022**, *12* (1), 16.
- (5) Chen, S.; Abdel-Mageed, A. M. Methanation reactions for chemical storage and purification of hydrogen: Overview and structure-reactivity correlations in supported metals. *Int. J. Hydrogen Energy* **2023**, *48* (64), 24915–24935.
- (6) Ahlquist, M.; Nielsen, R. J.; Periana, R. A.; Goddard, W. A., III. Product Protection, the Key to Developing High Performance Methane Selective Oxidation Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131* (47), 17110–17115.
- (7) Horn, R.; Schlögl, R. Methane Activation by Heterogeneous Catalysis. *Catal. Lett.* **2015**, *145* (1), 23–39.
- (8) Dingerissen, U.; Martin, A.; Herein, D.; Wernicke, H. J. The Development of Industrial Heterogeneous Catalysis. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd ed.; Ertl, G., Knözinger, H., Schüth, F., Weitkamp, J., Eds.; Vol. 1; Wiley-VCH, 2008; pp 37–56.
- (9) Pirovano, C.; Schönborn, E.; Wohrlab, S.; Kalevaru, V. N.; Martin, A. On the performance of porous silica supported VO_x catalysts in the partial oxidation of methane. *Catal. Today* **2012**, *192* (1), 20–27.
- (10) Lunsford, J. H. The catalytic oxidative coupling of methane. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34* (9), 970–980.
- (11) Wang, L.; Tao, L.; Xie, M.; Xu, G.; Huang, J.; Xu, Y. Dehydrogenation and aromatization of methane under non-oxidizing conditions. *Catal. Lett.* **1993**, *21* (1–2), 35–41.
- (12) Spivey, J. J.; Hutchings, G. Catalytic aromatization of methane. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43* (3), 792–803.
- (13) Zhou, D.; Zuo, S.; King, S. Methane Dehydrogenation and Coupling to Ethylene over a Mo/HZSM-5 Catalyst: A Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (6), 4060–4070.
- (14) Fadeeva, E. V.; Mamonov, N. A.; Kustov, L. M.; Mikhailov, M. N. The structure of active sites in a molybdenum/zeolite catalyst for methane dehydroaromatization: a DFT study. *Russ. Chem. Bull.* **2013**, *62* (9), 1967–1973.
- (15) Khan, T. S.; Balyan, S.; Mishra, S.; Pant, K. K.; Haider, M. A. Mechanistic Insights into the Activity of Mo-Carbide Clusters for Methane Dehydrogenation and Carbon–Carbon Coupling Reactions To Form Ethylene in Methane Dehydroaromatization. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (22), 11754–11764.
- (16) Liu, S.; Wang, L.; Ohnishi, R.; Ichikawa, M. Bifunctional catalysis of Mo/HZSM-5 in the dehydroaromatization of methane to benzene and naphthalene XAFS/TG/DTA/MASS/FTIR characterization and supporting effects. *J. Catal.* **1999**, *181* (2), 175–188.
- (17) Kosinov, N.; Coumans, F. J. A. G.; Uslamin, E. A.; Wijkema, A. S. G.; Mezari, B.; Hensen, E. J. M. Methane Dehydroaromatization by Mo/HZSM-5: Mono- or Bifunctional Catalysis? *ACS Catal.* **2017**, *7* (1), 520–529.
- (18) Kosinov, N.; Coumans, F. J. A. G.; Uslamin, E. A.; Kapteijn, F.; Hensen, E. J. M. Selective Coke Combustion by Oxygen Pulsing During Mo/ZSM-5-Catalyzed Methane Dehydroaromatization. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (48), 15086–15090.
- (19) Kosinov, N.; Uslamin, E. A.; Coumans, F. J. A. G.; Wijkema, A. S. G.; Rohling, R. Y.; Hensen, E. J. M. Structure and Evolution of Confined Carbon Species during Methane Dehydroaromatization over Mo/ZSM-5. *ACS Catal.* **2018**, *8* (9), 8459–8467.
- (20) Kosinov, N.; Wijkema, A. S. G.; Uslamin, E. A.; Rohling, R.; Coumans, F. J. A. G.; Mezari, B.; Parastayev, A.; Poryvaev, A. S.; Fedin, M. V.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. Confined Carbon Mediating Dehydroaromatization of Methane over Mo/ZSM-5. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57* (4), 1016–1020.
- (21) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87* (9–10), 1051–1069.
- (22) Kostyniuk, A.; Key, D.; Mdeleleni, M. Effect of Fe-Mo promoters on HZSM-5 zeolite catalyst for 1-hexene aromatization. *J. Saudi Chem. Soc.* **2019**, *23* (5), 612–626.
- (23) Rieg, C.; Dittmann, D.; Li, Z.; Lawitzki, R.; Gugeler, K.; Maier, S.; Schmitz, G.; Kästner, J.; Estes, D. P.; Dyballa, M. Quantitative Distinction between Noble Metals Located in Mesopores from Those on the External Surface. *Chem.—Eur. J.* **2021**, *27* (68), 17012–17023.
- (24) Rieg, C.; Li, Z.; Kurtz, A.; Schmidt, M.; Dittmann, D.; Benz, M.; Dyballa, M. A Method for the Selective Quantification of Brønsted Acid Sites on External Surfaces and in Mesopores of Hierarchical Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125* (1), 515–525.
- (25) Li, Z.; Benz, M.; Rieg, C.; Dittmann, D.; Beurer, A.-K.; Häussermann, D.; Arstad, B.; Dyballa, M. The alumination mechanism of porous silica materials and properties of derived ion exchangers and acid catalysts. *Mater. Chem. Front.* **2021**, *5* (11), 4254–4271.
- (26) Rieg, C.; Dittmann, D.; Li, Z.; Kurtz, A.; Kaya, E.; Peters, S.; Kunkel, B.; Parlinska-Wojtan, M.; Wohrlab, S.; Abdel-Mageed, A. M.; Dyballa, M. Introducing a Novel Method for Probing Accessibility, Local Environment, and Spatial Distribution of Oxidative Sites on Solid Catalysts Using trimethylphosphine. *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (31), 13213–13223.
- (27) Massiot, D.; Fayon, F.; Capron, M.; King, I.; Le Calvé, S.; Alonso, B.; Durand, J. O.; Bujoli, B.; Gan, Z.; Hoatson, G. Modelling one- and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magn. Reson. Chem.* **2002**, *40*, 70–76.
- (28) López-Martín, A.; Platero, F.; Colón, G.; Caballero, A. Elucidating the nature of Mo species on ZSM-5 and its role in the methane aromatization reaction. *React. Chem. Eng.* **2021**, *6* (7), 1265–1276.
- (29) Beuque, A.; Hu, H.; Berrier, E.; Sachse, A.; Paul, J.-F.; Pinard, L. How does the balance of metal and acid functions on the benchmark Mo/ZSM-5 catalyst drive the Methane dehydroaromatization reaction? *Catal. Today* **2022**, *405–406*, 168–181.
- (30) Hu, J. Z.; Kwak, J. H.; Wang, Y.; Peden, C. H. F.; Zheng, H.; Ma, D.; Bao, X. Studies of the Active Sites for Methane Dehydroaromatization Using Ultrahigh-Field Solid-State ⁹⁵Mo NMR Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (7), 2936–2942.
- (31) Gao, J.; Zheng, Y.; Fitzgerald, G. B.; de Joannis, J.; Tang, Y.; Wachs, I. E.; Podkolzin, S. G. Structure of Mo₂C_x and Mo₄C_x Molybdenum Carbide Nanoparticles and Their Anchoring Sites on ZSM-5 Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (9), 4670–4679.
- (32) Liu, Y.; Zhang, H.; Wijkema, A. S. G.; Coumans, F. J. A. G.; Meng, L.; Uslamin, E. A.; Longo, A.; Hensen, E. J. M.; Kosinov, N. Understanding the Preparation and Reactivity of Mo/ZSM-5 Methane Dehydroaromatization Catalysts. *Chem.—Eur. J.* **2022**, *28* (5), No. e202103894.
- (33) Lezcano-González, I.; Oord, R.; Rovezzi, M.; Glatzel, P.; Botchway, S. W.; Weckhuysen, B. M.; Beale, A. M. Molybdenum Speciation and its Impact on Catalytic Activity during Methane Dehydroaromatization in Zeolite ZSM-5 as Revealed by Operando X-Ray Methods. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55* (17), 5215–5219.
- (34) Kosinov, N.; Coumans, F. J. A. G.; Li, G.; Uslamin, E.; Mezari, B.; Wijkema, A. S. G.; Pidko, E. A.; Hensen, E. J. M. Stable Mo/HZSM-5 methane dehydroaromatization catalysts optimized for high-temperature calcination-regeneration. *J. Catal.* **2017**, *346*, 125–133.

- (35) Gao, J.; Zheng, Y.; Jehng, J.-M.; Tang, Y.; Wachs, I. E.; Podkolzin, S. G. Identification of molybdenum oxide nanostructures on zeolites for natural gas conversion. *Science* **2015**, *348* (6235), 686–690.
- (36) Yang, D.; Xu, P.; Browning, N. D.; Gates, B. C. Tracking Rh Atoms in Zeolite HY: First Steps of Metal Cluster Formation and Influence of Metal Nuclearity on Catalysis of Ethylene Hydrogenation and Ethylene Dimerization. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (13), 2537–2543.
- (37) Liu, Y.; Zhang, H.; Ouyang, P.; Li, Z. One-pot hydrothermal synthesized MoO₂ with high reversible capacity for anode application in lithium ion battery. *Electrochim. Acta* **2013**, *102*, 429–435.
- (38) Alhajri, N. S.; Anjum, D. H.; Takanebe, K. Molybdenum carbide–carbon nanocomposites synthesized from a reactive template for electrochemical hydrogen evolution. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (27), 10548–10556.
- (39) Lin, Z.; Cai, L.; Lu, W.; Chai, Y. Phase and Facet Control of Molybdenum Carbide Nanosheet Observed by In Situ TEM. *Small* **2017**, *13* (35), 1700051.
- (40) Mir, R. A.; Upadhyay, S.; Rather, R. A.; Thorpe, S. J.; Pandey, O. P. Single-step in situ synthesis of MoO₂-faceted structures as highly efficient HER electrocatalysts and electrode materials for pseudocapacitors. *Energy Adv.* **2022**, *1* (7), 438–448.
- (41) Wang, N.; Dong, X.; Liu, L.; Cai, D.; Cheng, Q.; Wang, J.; Hou, Y.; Emwas, A.-H.; Gascon, J.; Han, Y. Probing the Catalytic Active Sites of Mo/HZSM-5 and Their Deactivation during Methane Dehydroaromatization. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2021**, *2* (1), 100309.
- (42) Murugappan, K.; Anderson, E. M.; Teschner, D.; Jones, T. E.; Skorupska, K.; Román-Leshkov, Y. Operando NAP-XPS unveils differences in MoO₃ and Mo₂C during hydrodeoxygenation. *Nat. Catal.* **2018**, *1* (12), 960–967.
- (43) Seah, M. P.; Dench, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surf. Interface Anal.* **1979**, *1* (1), 2–11.
- (44) Peters, S.; Peredkov, S.; Neeb, M.; Eberhardt, W.; Al-Hada, M. Size-dependent XPS spectra of small supported Au-clusters. *Surf. Sci.* **2013**, *608*, 129–134.
- (45) Matus, E. V.; Sukhova, O. B.; Ismagilov, I. Z.; Zaikovskii, V. I.; Kerzhentsev, M. A.; Ismagilov, Z. R.; Dosumov, K. D.; Mustafin, A. G. Deactivation and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. *Eurasian Chem.-Technol. J.* **2015**, *12* (1), 1–8.
- (46) Dyballa, M.; Becker, P.; Trefz, D.; Klemm, E.; Fischer, A.; Jakob, H.; Hunger, M. Parameters influencing the selectivity to propene in the MTO conversion on 10-ring zeolites: directly synthesized zeolites ZSM-5, ZSM-11, and ZSM-22. *Appl. Catal. A: Gen.* **2016**, *510*, 233–243.
- (47) Zhang, J.-Z.; Long, M. A.; Howe, R. F. Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene. *Catal. Today* **1998**, *44* (1–4), 293–300.
- (48) Zhang, W.; Ma, D.; Han, X.; Liu, X.; Bao, X.; Guo, X.; Wang, X. Methane dehydro-aromatization over Mo/HZSM-5 in the absence of oxygen: A multinuclear solid-state NMR study of the interaction between supported Mo species and HZSM-5 zeolite with different crystal sizes. *J. Catal.* **1999**, *188* (2), 393–402.
- (49) Tessonnier, J.-P.; Louis, B.; Rigolet, S.; Ledoux, M. J.; Pham-Huu, C. Methane dehydro-aromatization on Mo/ZSM-5: About the hidden role of Brønsted acid sites. *Appl. Catal. A: Gen.* **2008**, *336* (1), 79–88.
- (50) Fenzke, D.; Freude, D.; Fröhlich, T.; Haase, J. NMR intensity measurements of half-integer quadrupole nuclei. *Chemical physics letters* **1984**, *111* (1–2), 171–175.
- (51) Massiot, D.; Bessada, C.; Coutures, J.; Taulelle, F. A quantitative study of 27Al MAS NMR in crystalline YAG. *J. Magn. Reson.* **1990**, *90* (2), 231–242.
- (52) Tempelman, C. H. L.; Hensen, E. J. M. On the deactivation of Mo/HZSM-5 in the methane dehydroaromatization reaction. *Appl. Catal. B: Environ.* **2015**, *176–177*, 731–739.
- (53) Rahman, M.; Sridhar, A.; Khatib, S. J. Impact of the presence of Mo carbide species prepared ex situ in Mo/HZSM-5 on the catalytic properties in methane aromatization. *Appl. Catal. A: Gen.* **2018**, *558*, 67–80.
- (54) Ma, S.; Guo, X.; Zhao, L.; Scott, S.; Bao, X. Recent progress in methane dehydroaromatization: From laboratory curiosities to promising technology. *J. Energy Chem.* **2013**, *22* (1), 1–20.
- (55) Ding, W.; Meitzner, G. D.; Iglesia, E. The Effects of Silanation of External Acid Sites on the Structure and Catalytic Behavior of Mo/H-ZSM5. *J. Catal.* **2002**, *206* (1), 14–22.
- (56) Jiang, Y.; Huang, J.; Dai, W.; Hunger, M. Solid-state nuclear magnetic resonance investigations of the nature, property, and activity of acid sites on solid catalysts. *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **2011**, *39* (3–4), 116–141.
- (57) Trzpit, M.; Soulard, M.; Patarin, J.; Desbiens, N.; Cailliez, F.; Boutin, A.; Demachy, I.; Fuchs, A. The effect of local defects on water adsorption in silicalite-1 zeolite: A joint experimental and molecular simulation study. *Langmuir* **2007**, *23* (20), 10131–10139.
- (58) Grey, C. P.; Vega, A. J. Determination of the quadrupole coupling constant of the invisible aluminum spins in zeolite HY with ¹H/²⁷Al TRAPDOR NMR. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (31), 8232–8242.
- (59) Rodríguez-González, L.; Hermes, F.; Bertmer, M.; Rodríguez-Castellón, E.; Jiménez-López, A.; Simon, U. The acid properties of H-ZSM-5 as studied by NH₃-TPD and ²⁷Al-MAS-NMR spectroscopy. *Appl. Catal. A: Gen.* **2007**, *328* (2), 174–182.
- (60) Sun, K.; Gong, W.; Gasem, K.; Adidharma, H.; Fan, M.; Chen, R. Catalytic Methane Dehydroaromatization with Stable Nano Fe Doped on Mo/HZSM-5 Synthesized with a Simple and Environmentally Friendly Method and Clarification of a Perplexing Catalysis Mechanism Dilemma in This Field for a Period of Time. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56* (40), 11398–11412.
- (61) Kosinov, N.; Hensen, E. J. M. Reactivity, Selectivity, and Stability of Zeolite-Based Catalysts for Methane Dehydroaromatization. *Adv. Mater.* **2020**, *32* (44), 2002565.
- (62) Razdan, N. K.; Bhan, A. Carbide Mo is the sole kinetically-relevant active site for catalytic methane dehydroaromatization on Mo/H-ZSM-5. *J. Catal.* **2020**, *389*, 667–676.
- (63) Ilias, S.; Bhan, A. Mechanism of the Catalytic Conversion of Methanol to Hydrocarbons. *ACS Catal.* **2013**, *3* (1), 18–31.
- (64) Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*; Thieme Chemistry, 2007.
- (65) Dai, W.; Dyballa, M.; Wu, G.; Li, L.; Guan, N.; Hunger, M. Intermediates and dominating reaction mechanism during the early period of the methanol-to-olefin conversion on SAPO-41. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119* (5), 2637–2645.
- (66) Liu, B. S.; Jiang, L.; Sun, H.; Au, C. T. XPS, XAES, and TG/DTA characterization of deposited carbon in methane dehydroaromatization over Ga–Mo/ZSM-5 catalyst. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253* (11), 5092–5100.
- (67) Zalewski, D. J.; Chu, P. J.; Tutunjian, P. N.; Lunsford, J. H. The oxidation of trimethylphosphine in zeolite Y: a solid-state NMR study. *Langmuir* **1989**, *5* (4), 1026–1030.
- (68) Lunsford, J. H.; Tutunjian, P. N.; Chu, P. J.; Yeh, E. B.; Zalewski, D. J. Solid-state NMR study using trimethylphosphine as a probe of acid sites in normal and dealuminated zeolite Y. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93* (6), 2590–2595.
- (69) Zheng, A.; Liu, S.-B.; Deng, F. ³¹P NMR chemical shifts of phosphorus probes as reliable and practical acidity scales for solid and liquid catalysts. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (19), 12475–12531.
- (70) Song, Y.; Xu, Y.; Suzuki, Y.; Nakagome, H.; Zhang, Z.-G. A clue to exploration of the pathway of coke formation on Mo/HZSM-5 catalyst in the non-oxidative methane dehydroaromatization at 1073 K°. *Appl. Catal. A: Gen.* **2014**, *482*, 387–396.
- (71) Baertsch, C. D.; Funke, H. H.; Falconer, J. L.; Noble, R. D. Permeation of Aromatic Hydrocarbon Vapors through Silicalite–Zeolite Membranes. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (18), 7676–7679.
- (72) Sun, T.; Xu, S.; Xiao, D.; Liu, Z.; Li, G.; Zheng, A.; Liu, W.; Xu, Z.; Cao, Y.; Guo, Q.; Wang, N.; Wei, Y.; Liu, Z. Water-Induced Structural Dynamic Process in Molecular Sieves under Mild Hydrothermal Conditions: Ship-in-a-Bottle Strategy for Acidity

Identification and Catalyst Modification. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59* (46), 20672–20681.

(73) Li, Z.; Liu, Y.; Yang, X.; Xing, Y.; Wang, Z.; Yang, Q.; Yang, R. T. Desorption Kinetics of Naphthalene and Acenaphthene over Two Activated Carbons via Thermogravimetric Analysis. *Energy Fuels* **2015**, *29* (8), 5303–5310.

(74) Beuque, A.; Hao, H.; Berrier, E.; Batalha, N.; Sachse, A.; Paul, J.-F.; Pinard, L. How do the products in methane dehydroaromatization impact the distinct stages of the reaction? *Appl. Catal. B: Environ.* **2022**, *309*, 121274.

(75) Ding, W.; Li, S.; D Meitzner, G.; Iglesia, E. Methane conversion to aromatics on Mo/H-ZSM5: structure of molybdenum species in working catalysts. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (2), 506–513.

(76) Agote-Arán, M.; Kroner, A. B.; Islam, H. U.; Sławiński, W. A.; Wragg, D. S.; Lezcano-González, I.; Beale, A. M. Determination of Molybdenum Species Evolution during Non-Oxidative Dehydroaromatization of Methane and its Implications for Catalytic Performance. *ChemCatChem* **2019**, *11* (1), 473–480.

(77) Müller, S.; Liu, Y.; Kirchberger, F. M.; Tonigold, M.; Sanchez-Sanchez, M.; Lercher, J. A. Hydrogen transfer pathways during zeolite catalyzed methanol conversion to hydrocarbons. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (49), 15994–16003.

Supporting Information

Accessibility of Reactants and Neighborhood of Mo Species during Methane Aromatization Uncovered by Operando NAP-XPS and MAS NMR

*Stefan Peters¹, Carolin Rieg², Stephan Bartling¹, M. Parlinska-Wojtan,³ Michael
Dyballa^{2*}, Sebastian Wohlrab¹, Ali M. Abdel-Mageed^{1*}*

¹Leibniz-Institut für Katalyse (LIKAT), Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

² Institute of Technical Chemistry, Stuttgart University, 70569 Stuttgart, Germany

³ Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland

**Corresponding authors Emails:*

michael.dyballa@itc.uni-stuttgart.de

ali.abdelmageed@catalysis.de

Table of contents – SI

Table S1: Summary of surface area and porosity results of different catalysts	page S3
Table S2: Quantification of different Mo oxidation states (Mo^{6+} ; Mo^{5+} , and Mo^{4+}) derived from XPS measurements	page S4
Figure S1: N_2 adsorption isotherms of Mo/HZSM-5 catalysts	page S5
Figure S2: Illustration of the reaction setup for catalytic measurements	page S6
Figure S3: Photography of fresh and reaction-spent HZSM-5 support	page S7
Figure S4: PXRD results of Mo/HZSM-5 catalysts with different loadings compared to that of MoO_3 and H-ZSM-5 support	page S8
Figure S5: Product yields (all reaction products) during reaction on-stream for 360 min on the 6Mo/HZSM-5 catalyst	page S9
Figure S6: Selected product yields (coke, total gas product, and aromatics during reaction on-stream for 360 min on the 6Mo/HZSM-5 catalyst	page S10
Figure S7: Selectivity of selected products during reaction on-stream for 360 min on the 6Mo/HZSM-5 catalyst	page S11
Figure S8: Methane conversion and rate of hydrogen production during reaction on-stream for 360 min on the 6Mo/HZSM-5 catalyst	page S12
Figure S9: Photography of quartz reactors directly after regeneration of 6Mo/HZSM-5 at 700 and 500°C	page S13
Figure S10: PXRD results of 6Mo/HZSM-5 catalyst after different phases of reaction compared to the unmodified HZSM-5 support	page S14
Figure S11: TG and DSC results of fresh/spent 6Mo/HZSM-5 catalysts	page S15
Figure S12: High-resolution STEM micrographs of fresh 6Mo/HZSM-5	page S16
Figure S13: STEM micrograph and corresponding EDS maps of different elements of the fresh 6Mo/HZSM-5	page S17
Figure S14: STEM micrograph, Mo Ka EDS map and the MoO_x particle size distribution after 15 min reaction on 6Mo/HZSM-5	page S18
Figure S15: STEM micrograph and corresponding EDS maps of different elements of the spent 6Mo/HZSM-5 catalyst for 360 min	page S19
Figure S16: STEM micrographs and MoO_x particle size distribution after 4 regeneration cycles (T: 450°C) of 6Mo/HZSM-5 catalyst	page S20
Figure S17: STEM micrographs and MoO_x particle size distribution after 4 regeneration cycles (T: 475°C) of 6Mo/HZSM-5 catalyst	page S21
Figure S18: STEM micrographs and MoO_x particle size distribution after 4 regeneration cycles (T: 500°C) of 6Mo/HZSM-5 catalyst	page S22
Figure S19: Exemplary of Z-contrast line scan analysis of STEM images	page S23
Figure S20: Ex-situ Mo 3d XP spectra of fresh / spent 6Mo/HZSM-5 catalysts	page S24
Figure S21: ^1H MAS NMR spectra after NH_3 loading on 6Mo/HZSM-5 catalyst following different reaction	page S25
Figure S22: NH_3 -TPD of fresh 6Mo/HZSM-5 catalyst and HZSM-5 support	page S26
References	page S27

Table S1. Obtained characterization data from N₂ adsorption according to the BET method for the samples shown in Figure S7: specific surface area (S_{BET}), micropore area (S_{micro}), external surface area (S_{ext}) as well as total pore volume (V_{total}) and micropore volume (V_{micro}).

Catalyst sample	S_{BET} [m ² g ⁻¹]	S_{micro} [m ² g ⁻¹]	S_{ext} [m ² g ⁻¹]	V_{total} [mL g ⁻¹]	V_{micro} [mL g ⁻¹]
HZSM-5	407	351	56	0.320	0.155
Fresh	328	280	48	0.264	0.118
Spent (360 min)	273	241	32	0.200	0.096
Regenerated (450 °C)	253	224	29	0.201	0.092
Regenerated (700 °C)	27	16	11	0.037	0.009

Table S2. XPS elemental quantification data for deconvoluted Mo species of the fresh, spent (15 and 360 min on stream) and regenerated 6Mo/HZSM-5 catalysts. Values are given as relative compositions of the total amount of found Mo.

Catalyst sample	Mo⁶⁺ [%]	Mo⁵⁺ [%]	Mo⁴⁺ [%]	Mo²⁺ [%]
Fresh	83.3	16.7	0	0
Spent (15 min)	26.7	16.7	20.0	36.7
Spent (360 min)	34.0	10.4	16.0	39.6
Regenerated (450 °C)	85.4	14.6	0	0
Regenerated (700 °C)	100	0	0	0

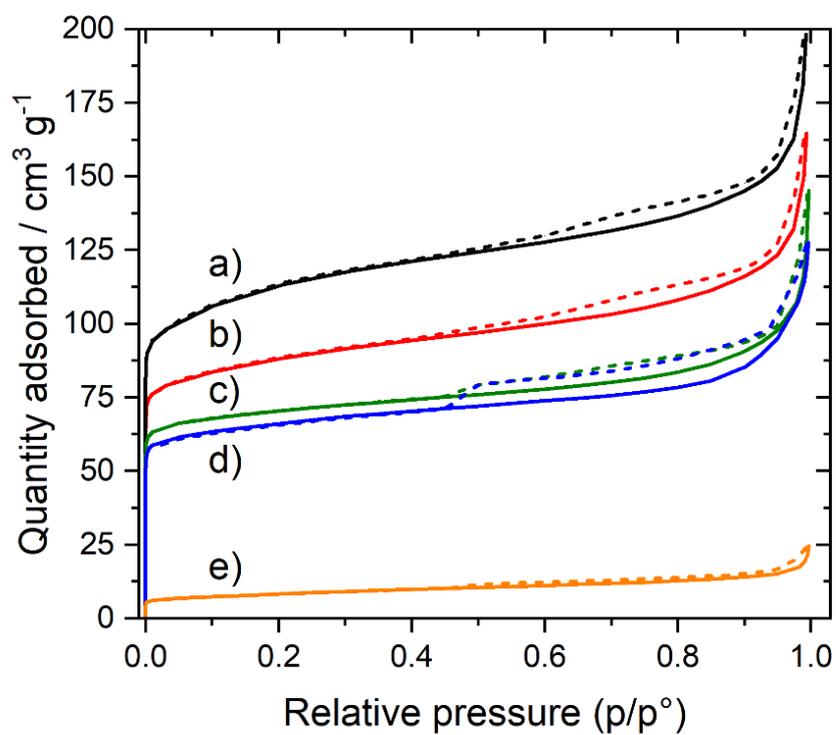


Figure S1. N₂ adsorption isotherms according to the BET method: (a) unmodified HZSM-5; (b) fresh 6Mo/HZSM-5; (c) spent 6Mo/HZSM-5 after 360 min on stream; (d) 6Mo/HZSM-5 after four reaction / regeneration runs (reactivation at 450 °C); (e) 6Mo/HZSM-5 after two reaction / regeneration runs (reactivation at 700 °C). Solid and dashed lines specify the adsorption and desorption branches, respectively.

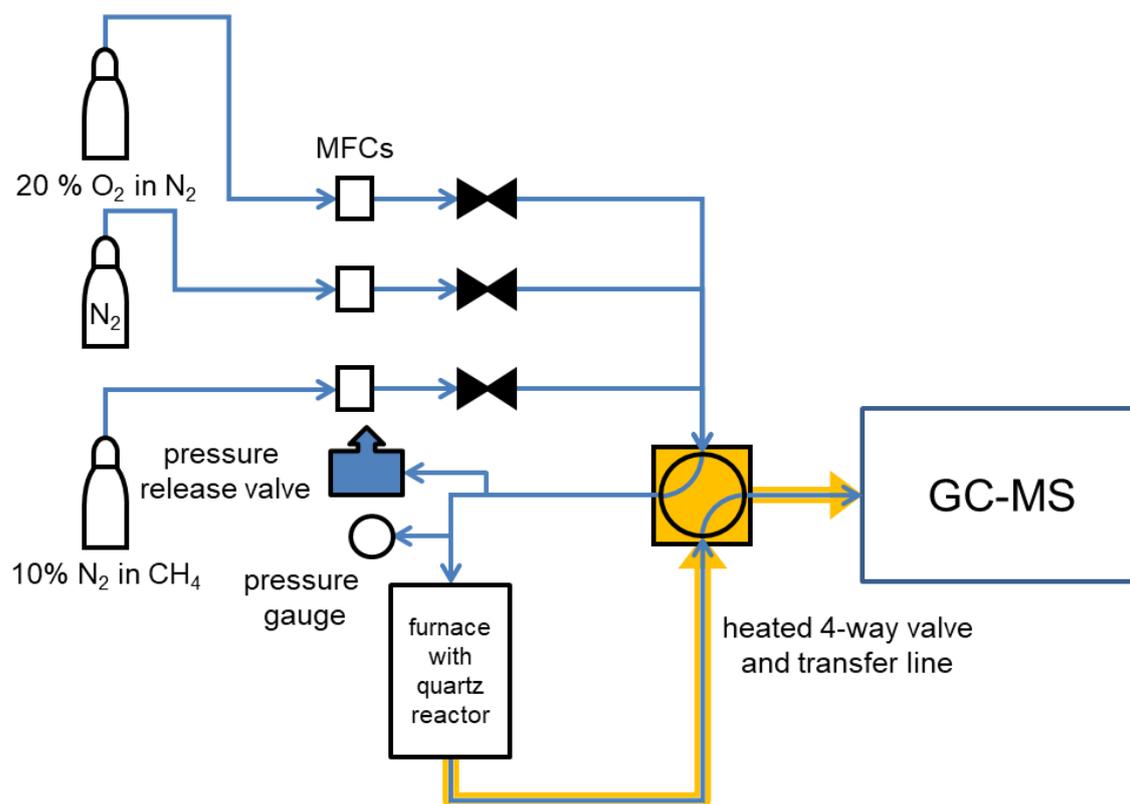


Figure S2. Experimental setup used in performing the catalytic dehydroaromatization measurements.



Figure S3. photography of unmodified HZSM-5 after calcination (left) and after exposure to methane at 700 °C (right). Although a slight discoloration is visible, no product formation or apparent carbon deposition could be detected.

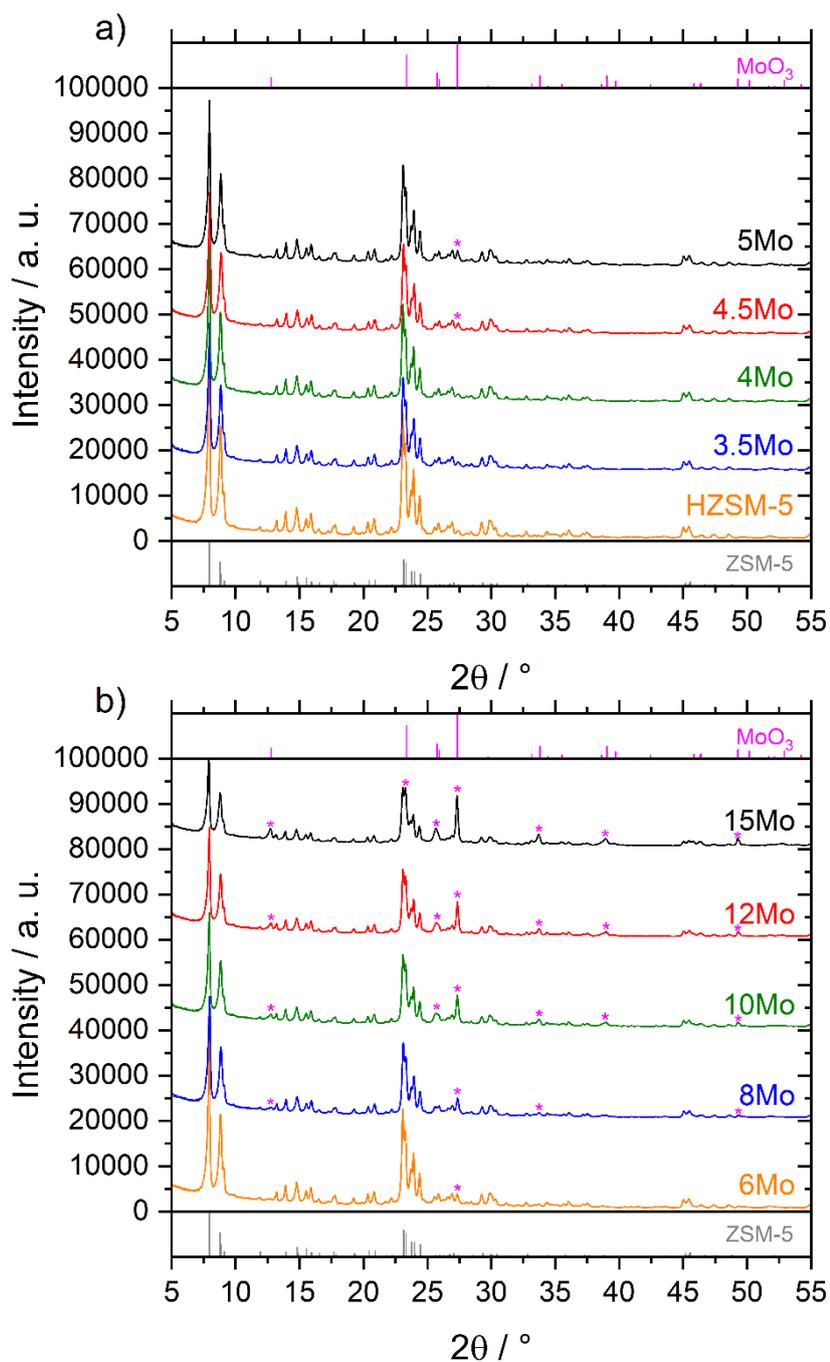


Figure S4. X-ray powder diffraction patterns of fresh Mo/HZSM-5 samples with different Mo loadings, recorded with Cu K α radiation: a) unmodified HZSM-5 and nominal Mo loadings up to 5 wt%; b) nominal loadings up to 15 wt%. Diffractograms of orthorhombic ZSM-5¹ (bottom) and orthorhombic MoO₃² (top) were added to each figure as reference. Reflexes marked with magenta asterisks (*) can be assigned to MoO₃.

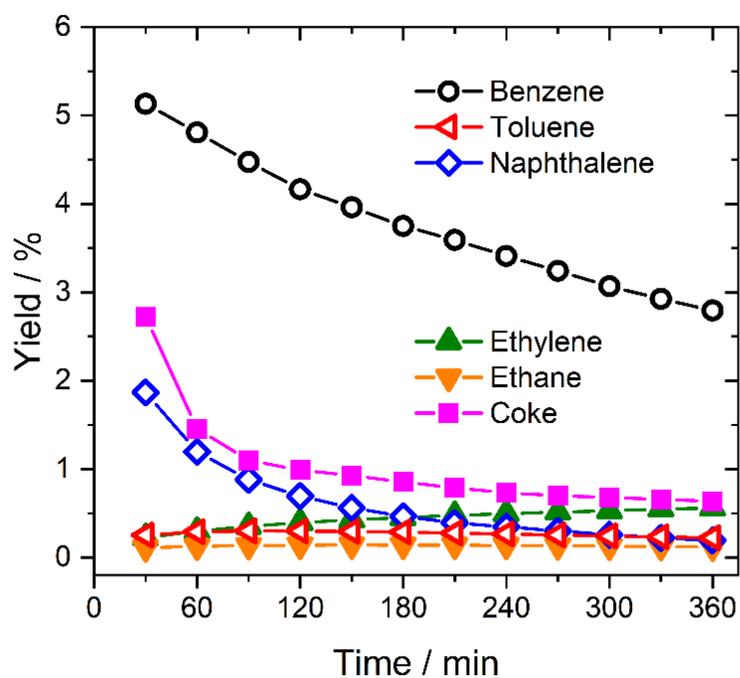


Figure S5. Yields of different products over 360 min time on stream during methane dehydroaromatization for 6Mo/HZSM-5 (90 % CH₄/ 10 % N₂, GHSV 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹) at 700 °C.

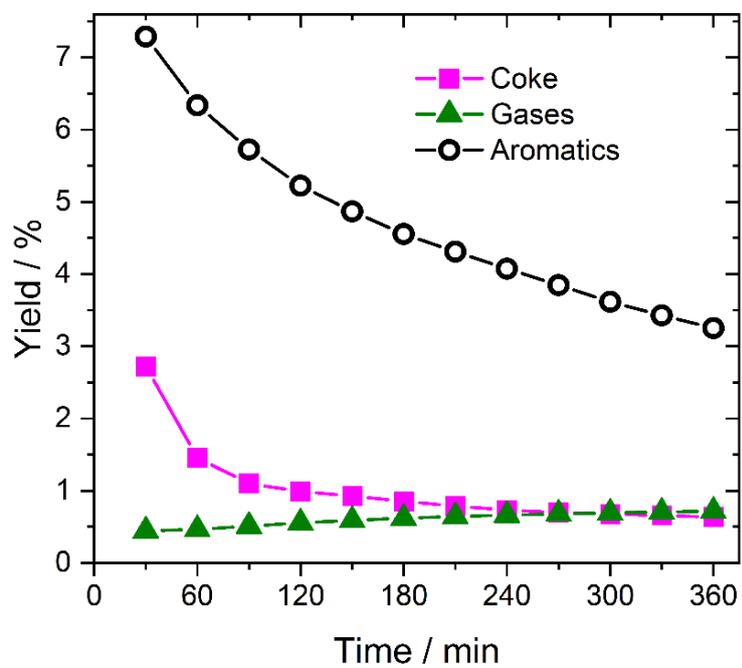


Figure S6. Yields of different product fractions over 360 min time on stream during methane dehydroaromatization for 6Mo/HZSM-5 (90 % CH₄ / 10 % N₂, GHSV 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹) at 700 °C.

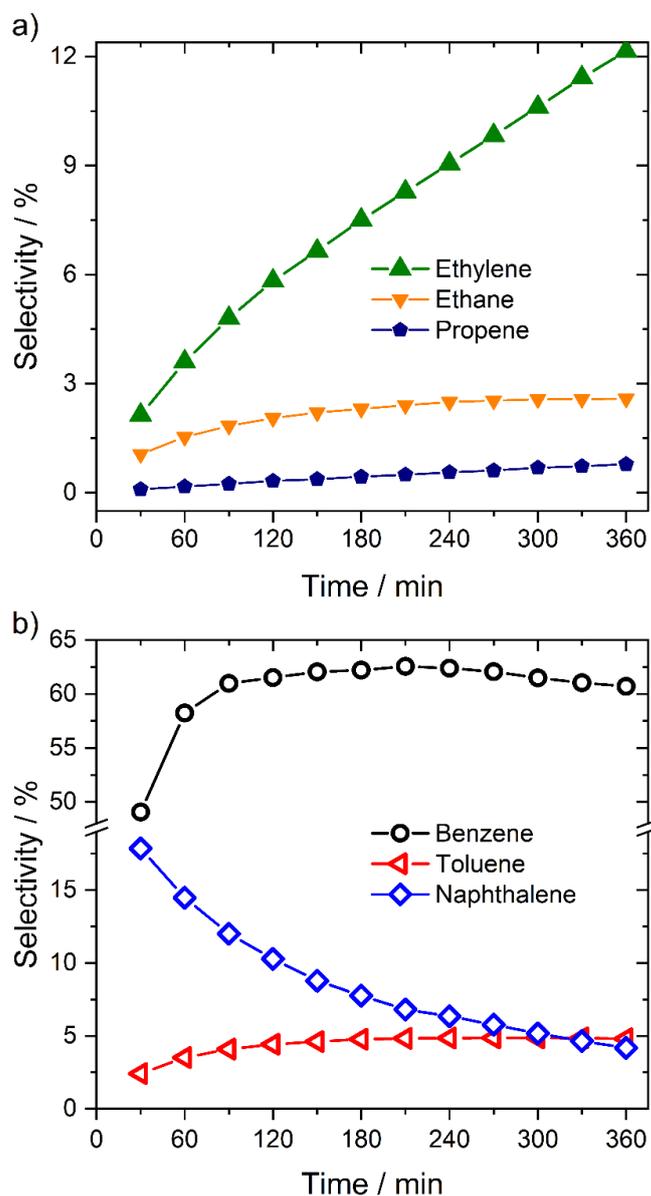


Figure S7. Product selectivities over 360 min time on stream during methane dehydroaromatization for 6Mo/HZSM-5 (90 % CH₄ / 10 % N₂, GHSV 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹) at 700 °C: (a) gas products including ethane, ethylene and propylene; (b) aromatic products including benzene, toluene and naphthalene. Furthermore, mass-spectrometric analysis revealed the formation of small amounts of styrene (C₈H₈, m/z 104), xylenes and ethyl benzene (C₈H₁₀, m/z 106), indene (C₉H₈, m/z 116), methylnaphthalenes (C₁₁H₁₀, m/z 142), acenaphthylene (C₁₂H₈, m/z 152), acenaphthene (C₁₂H₁₀, m/z 154), anthracene / phenanthrene (C₁₄H₁₀, m/z 178) and pyrene (C₁₆H₁₀, m/z 202). All these compounds are formed with selectivities well below 1 %.

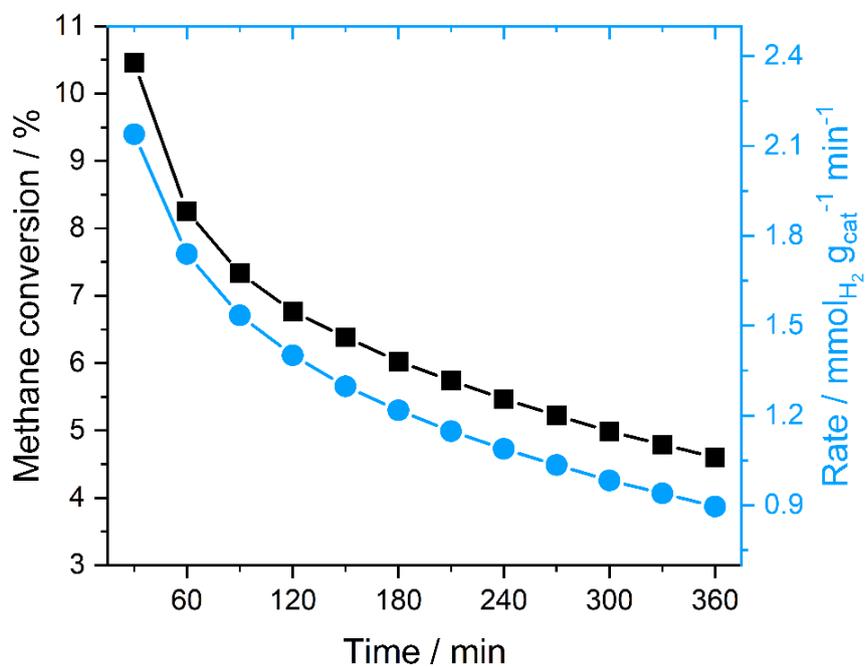


Figure S8. Conversion and H₂ formation rate over 360 min time on stream during methane dehydroaromatization for 6Mo/HZSM-5 (90 % CH₄ / 10 % N₂, GHSV 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹) at 700 °C.

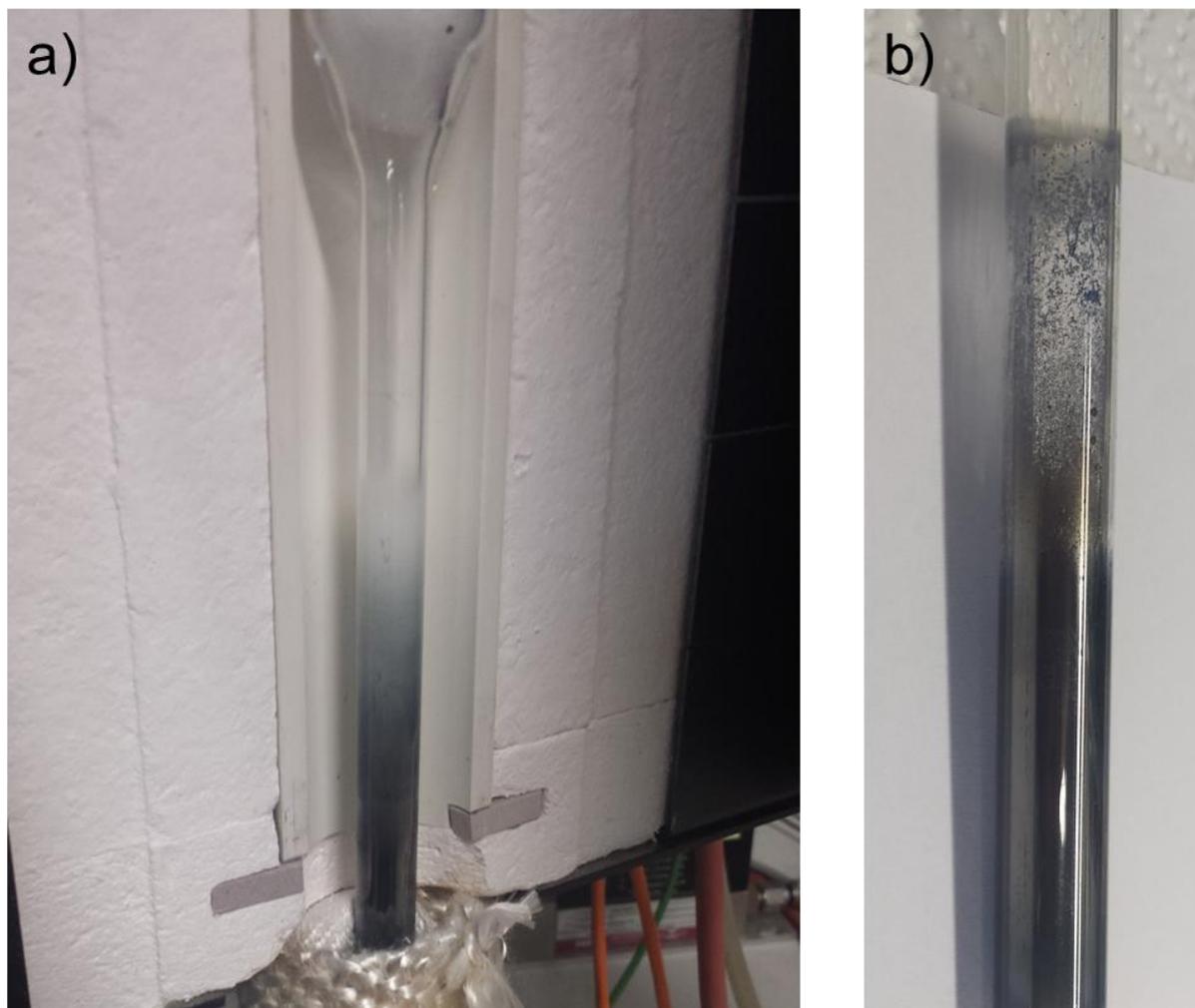


Figure S9: photographs of the quartz glass reactors after regeneration of 6Mo/HZSM-5 at 700 °C (a) and 500 °C (b). Note the downstream deposition of white MoO_3 and blue non-stoichiometric Mo_xO_y due to sublimation at higher oxidative treatment temperatures.

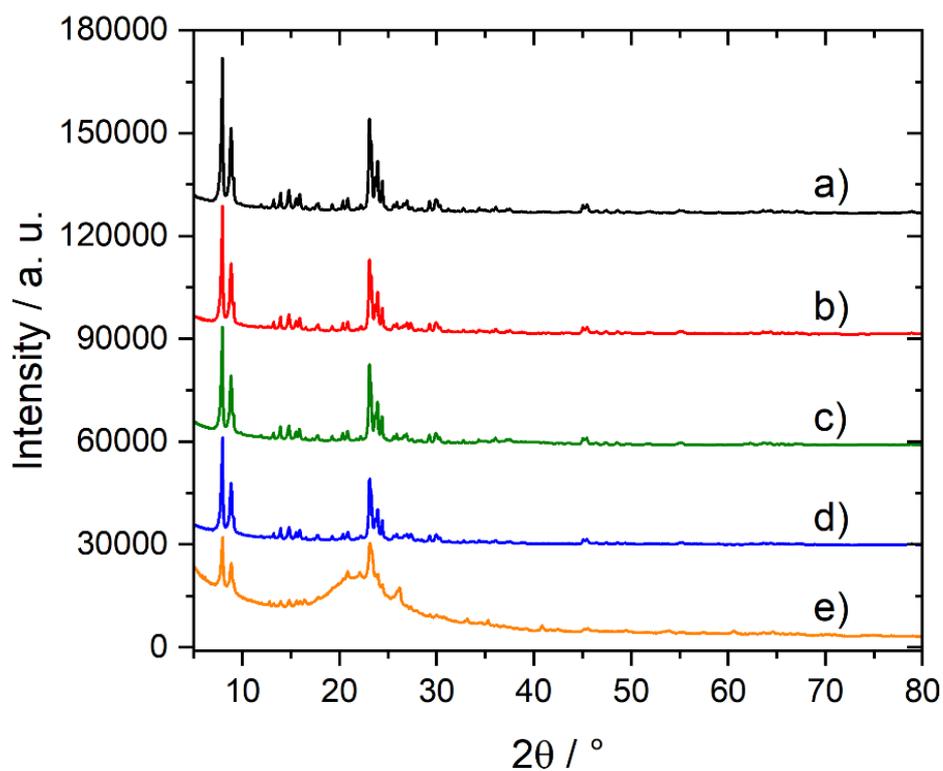


Figure S10. X-ray powder diffraction patterns of catalyst materials: (a) unmodified HZSM-5; (b) fresh 6Mo/HZSM-5; (c) spent 6Mo/HZSM-5 after 360 min on stream; (d) 6Mo/HZSM-5 after four reaction / regeneration runs (reactivation at 450 °C); (e) 6Mo/HZSM-5 after two reaction / regeneration runs (reactivation at 700 °C). The significant change of reflexes and decrease of intensity after regeneration at 700 °C can be attributed to dealumination by formation of $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ and partial collapse of the zeolite crystal structure.

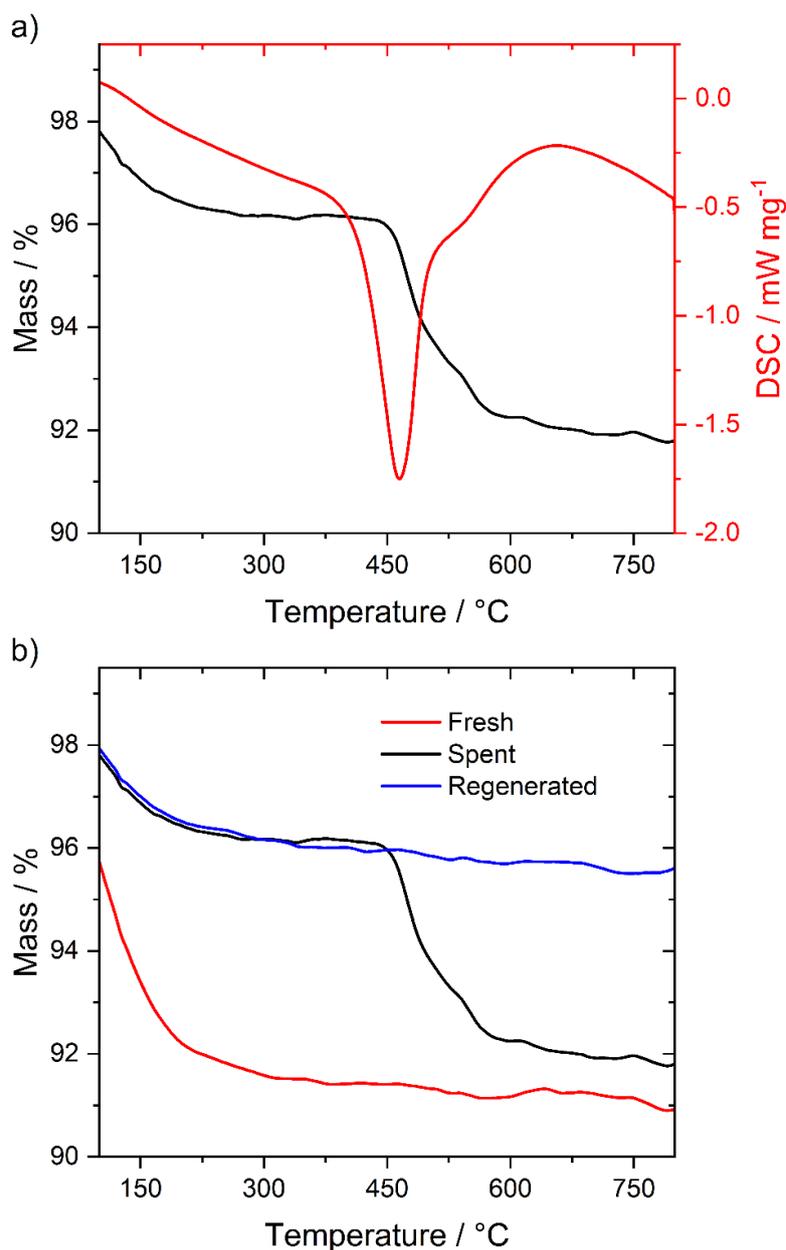


Figure S11. (a) TG/DSC results for the spent 6Mo/HZSM-5 catalyst and (b) comparison of mass losses during TGA for the fresh and spent 6Mo/HZSM-5 catalysts as well as after four reaction / regeneration runs (reactivation at 450 °C); atmosphere 80% N₂ / 20% O₂, heating rate 10 °C min⁻¹. Mass loss below 300 °C corresponds to the desorption of water. “Soft” coke combustion begins at ~ 450 °C with a sharp DSC peak, followed by a small peak shoulder at ~ 550 °C corresponding to “hard” coke. The amount of water desorbed from the regenerated catalyst is similar to that of the spent sample and corresponds to the observed N₂ adsorption capacity (Figure S1).

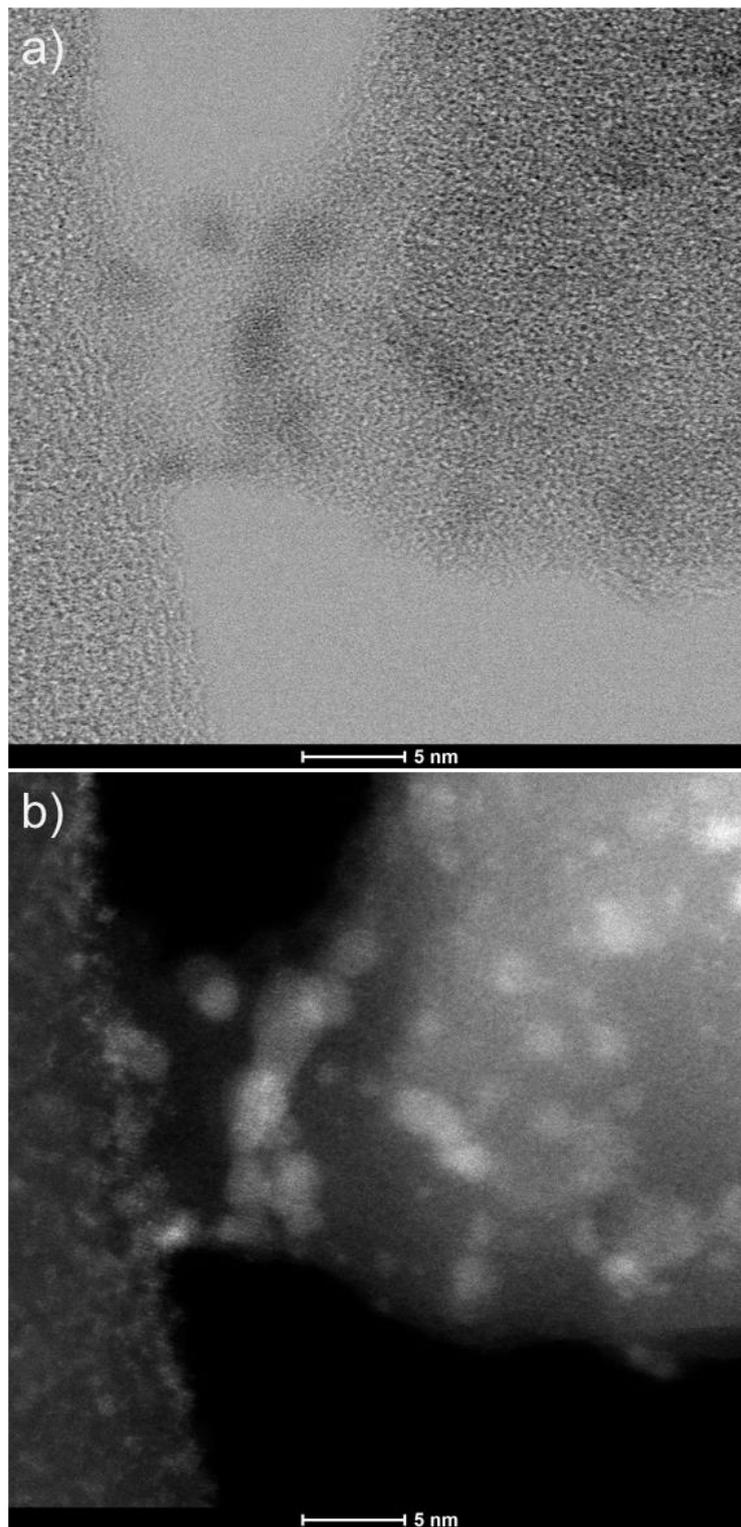


Figure S12. High resolution STEM micrographs of the fresh 6Mo/HZSM-5 catalyst: (a) BF; (b) HAADF.

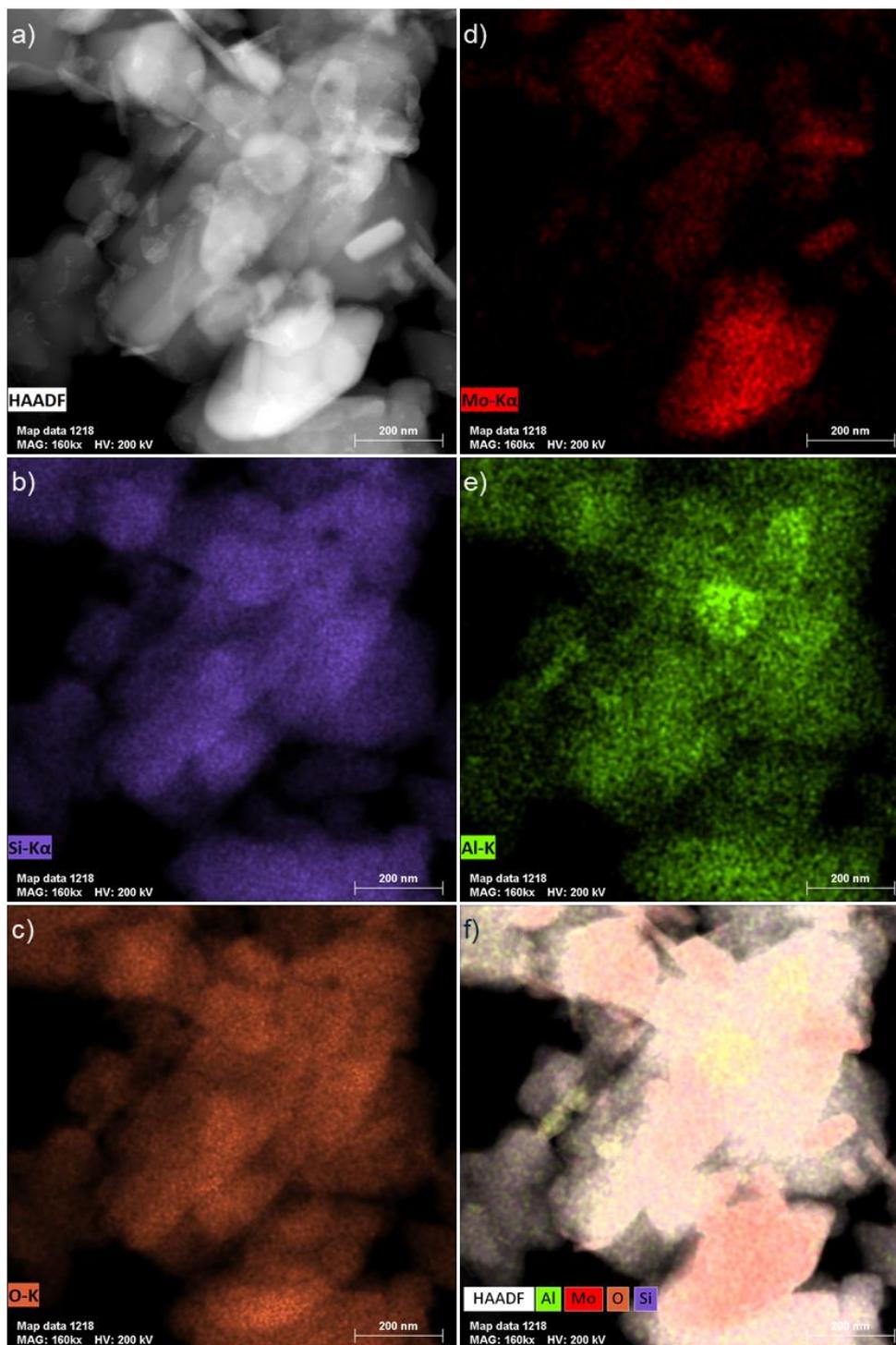


Figure S13. STEM micrograph (a) and the corresponding EDS maps of different elements together with their overlay of the fresh 6Mo/HZSM-5 catalyst: (b) Al K α ; (c) O K; (d) Mo K α ; (e) Si K α ; (f) overlay.

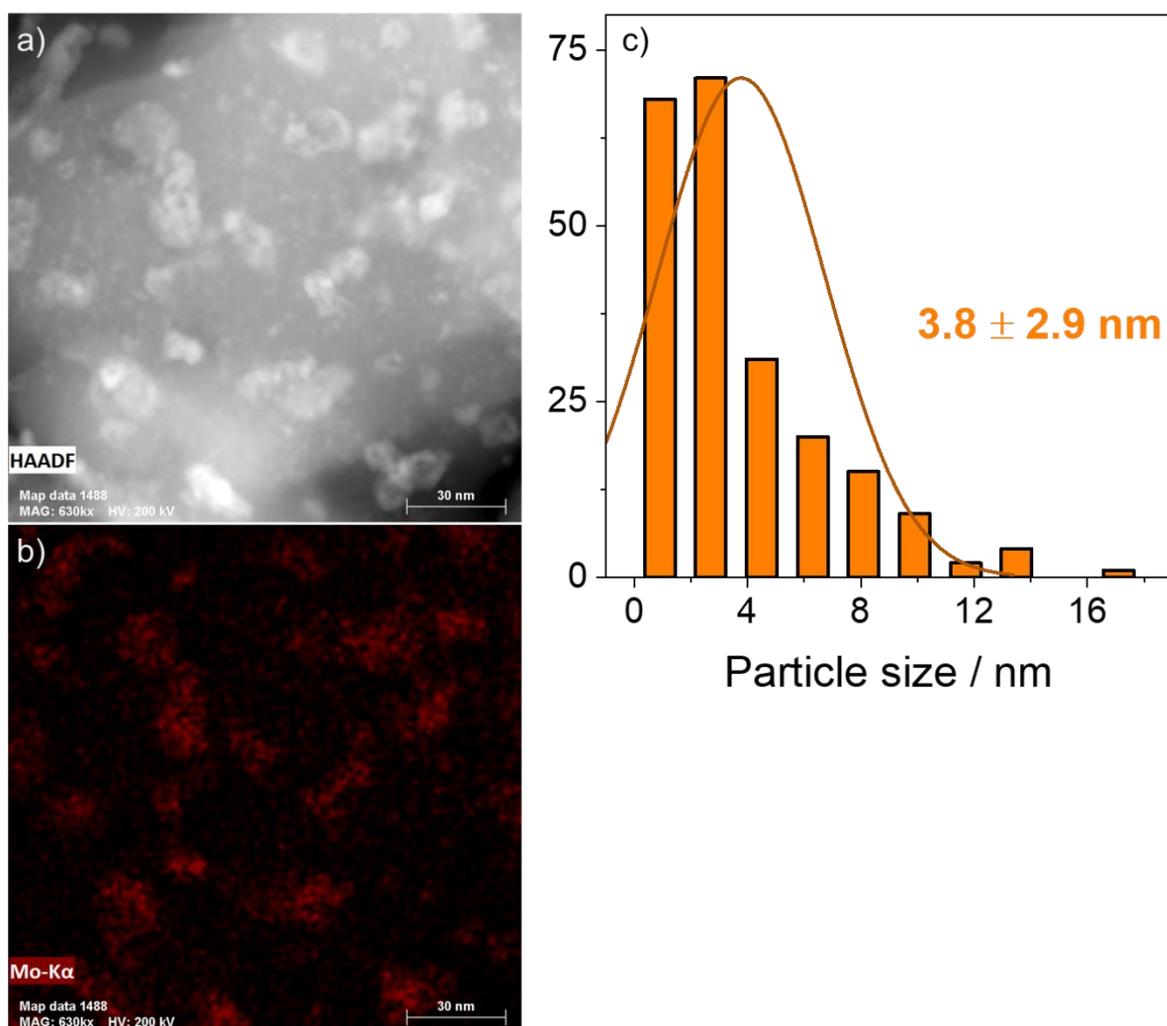


Figure S14. STEM micrograph and analysis of the 6Mo/HZSM-5 catalyst after 15 min on stream: (a) HAADF; (b) the corresponding Mo K α EDS map; (c) the corresponding MoO $_x$ nanoparticle size distribution. Scale bar on images 30 nm.

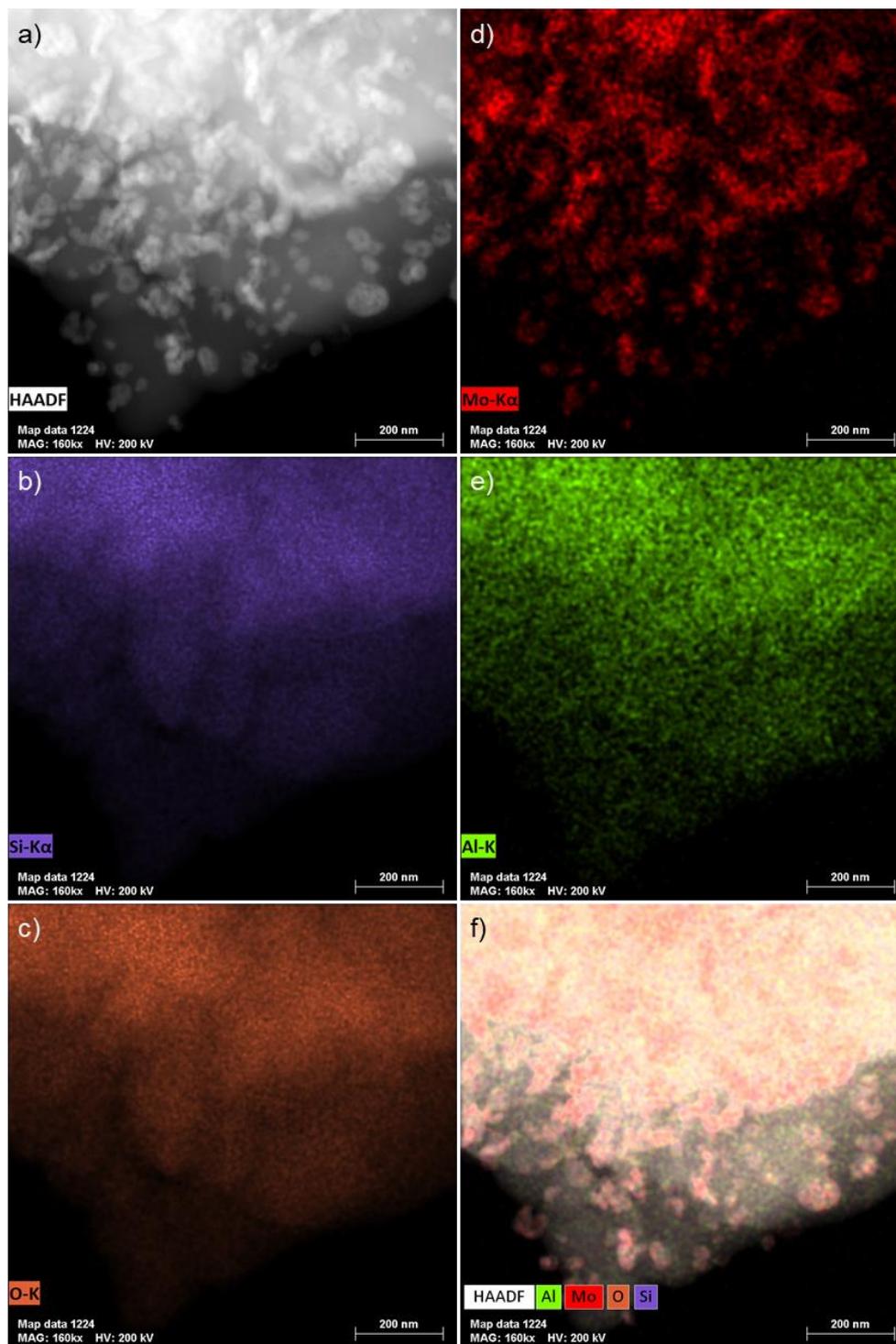


Figure S15. STEM micrograph (a) and the corresponding EDS maps of different elements together with their overlay of the spent 6Mo/HZSM-5 catalyst (360 min on stream): (b) Al K α ; (c) O K; (d) Mo K α ; (e) Si K α ; (f) overlay.

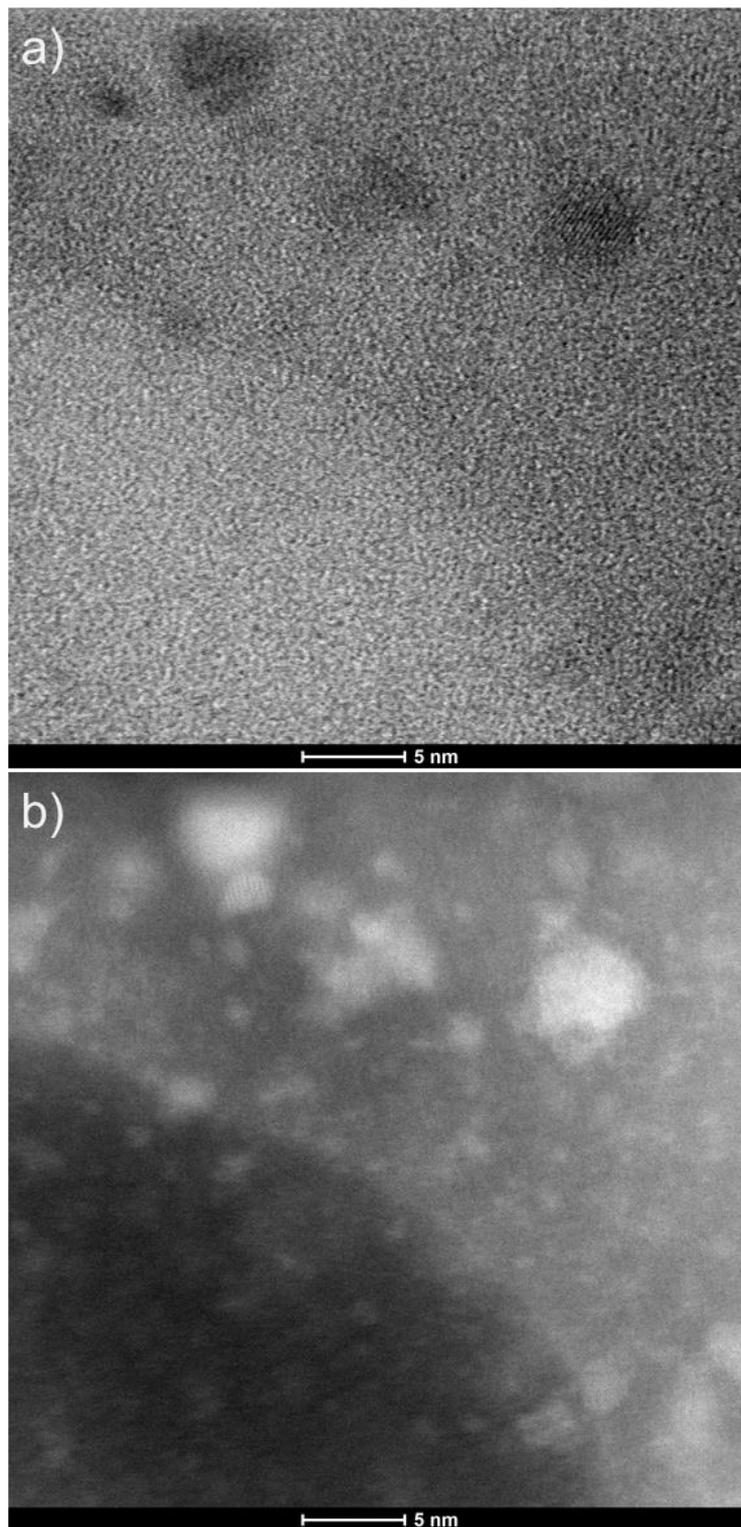


Figure S16. High resolution STEM micrographs of the 6Mo/HZSM-5 catalyst after four reaction / regeneration cycles (reactivation at 450 °C): (a) BF; (b) HAADF.

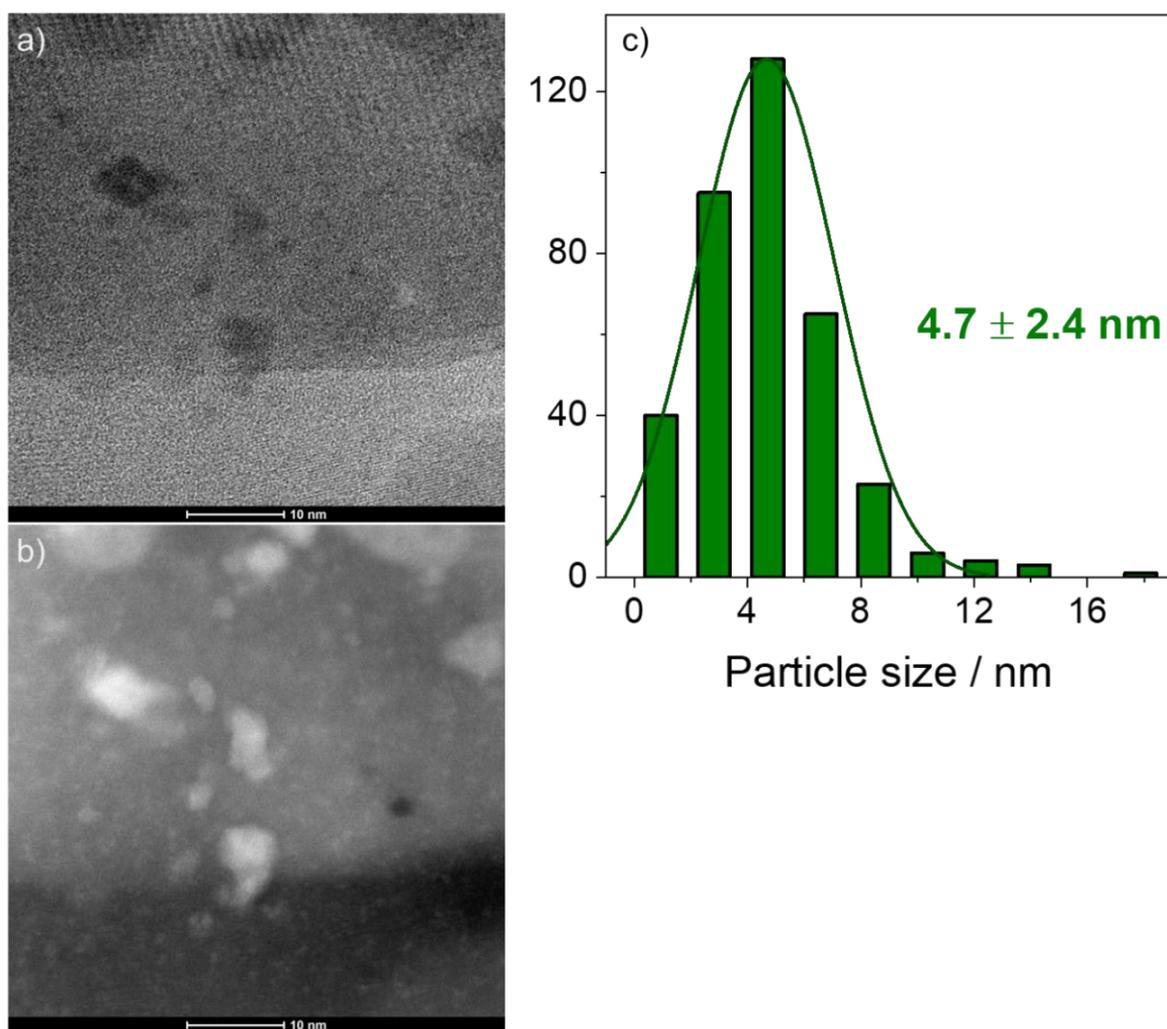


Figure S17. STEM micrographs and analysis of the 6Mo/HZSM-5 catalyst after four reaction / regeneration cycles (reactivation at 475 °C): (a) BF; (b) HAADF; (c) the corresponding MoO_x nanoparticle size distribution. Scale bar on images 10 nm.

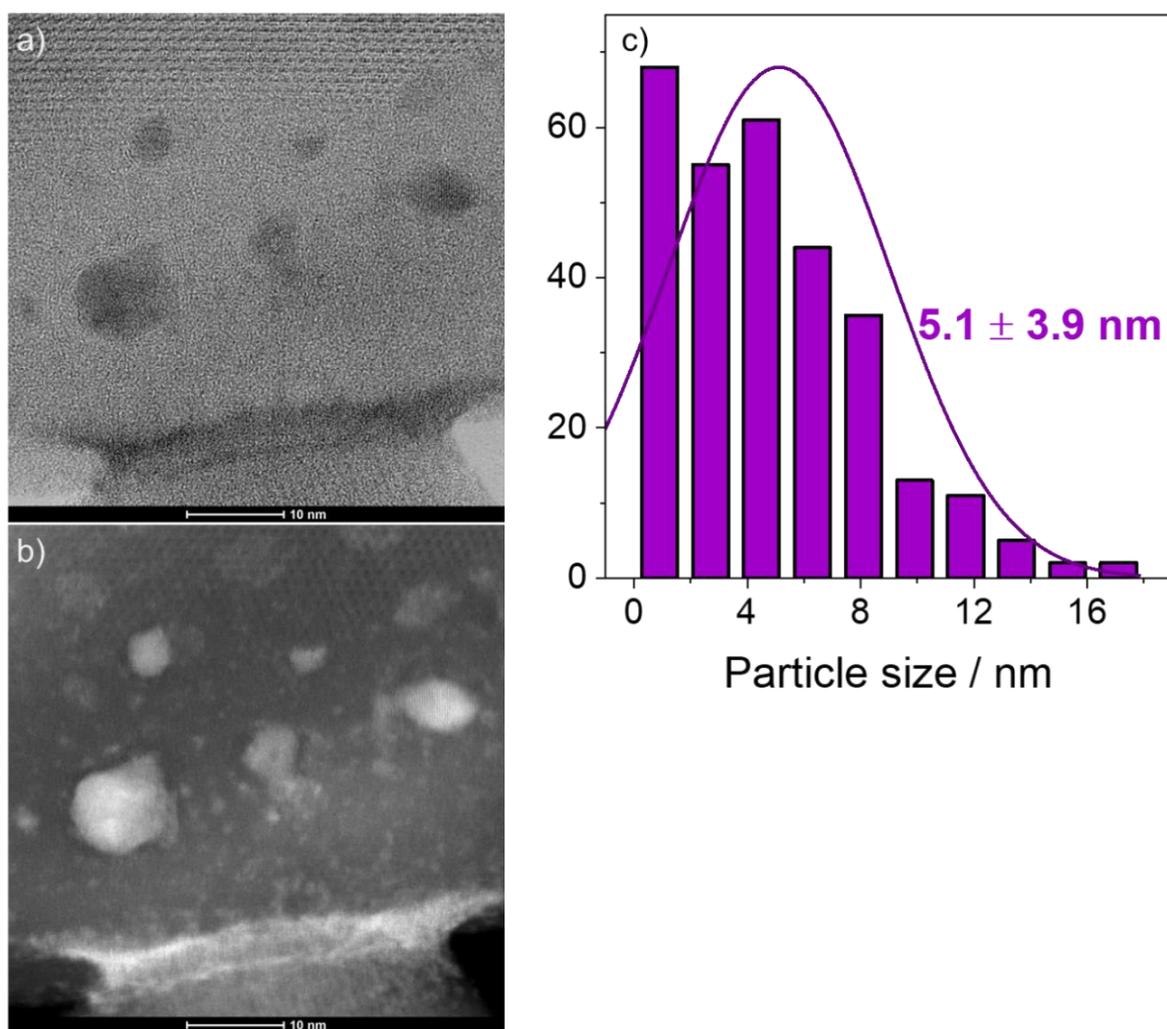


Figure S18. STEM micrographs and analysis of the 6Mo/HZSM-5 catalyst after four reaction / regeneration cycles (reactivation at 500 °C): (a) BF; (b) HAADF; (c) the corresponding MoO_x nanoparticle size distribution. Scale bar on images 10 nm.

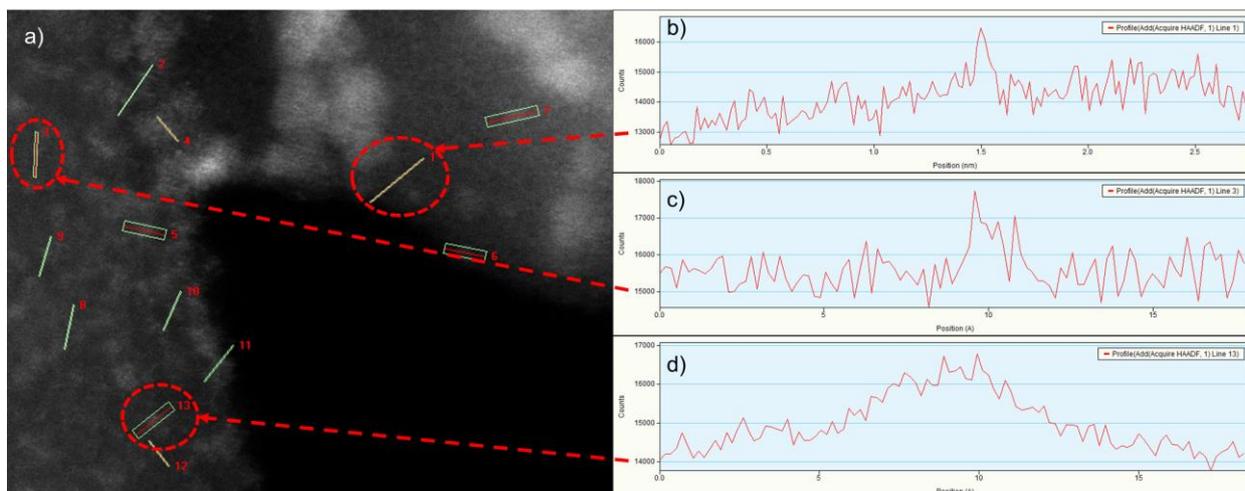


Figure S19. Exemplary Z-contrast line scans³ of the STEM image displayed in Figure 3a (a), demonstrating the occurrence of a mononuclear Mo site (b, size $\sim 0.6\text{-}0.7$ Å), a binuclear Mo site (c, total size ~ 1.5 Å) and a sub-nm cluster (d, total size ~ 6.2 Å) in fresh 6Mo/HZSM-5. Boxed lines (5, 6, 7, 13) are used to mark clusters. The ionic radius of Mo^{6+} is reported to be 0.62 Å, matching the size of the observed Iso-Mo site.⁴

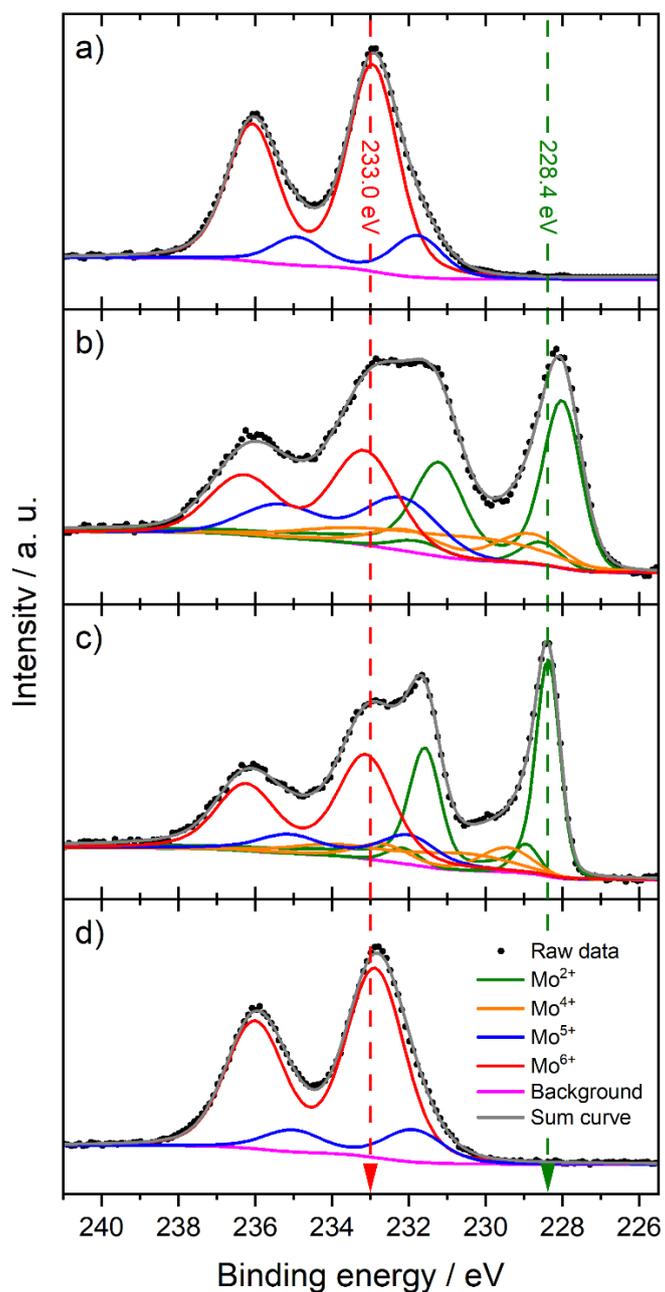


Figure S20. *Ex situ* Mo 3d XP spectra of the 6Mo/HZSM-5 catalyst: (a) fresh; (b) spent after 15 min on stream; (c) spent after 360 min on stream; (d) after four reaction /regeneration cycles (reactivation at 450 °C). During reaction a clear reduction of Mo⁶⁺ to lower valent species (Mo²⁺, Mo⁴⁺, Mo⁵⁺) is observed. The dashed lines at 233.0 eV and 228.4 eV indicate the binding energies of the Mo 3d_{5/2} peak for Mo⁶⁺ (MoO₃) and Mo²⁺ (Mo₂C), respectively.

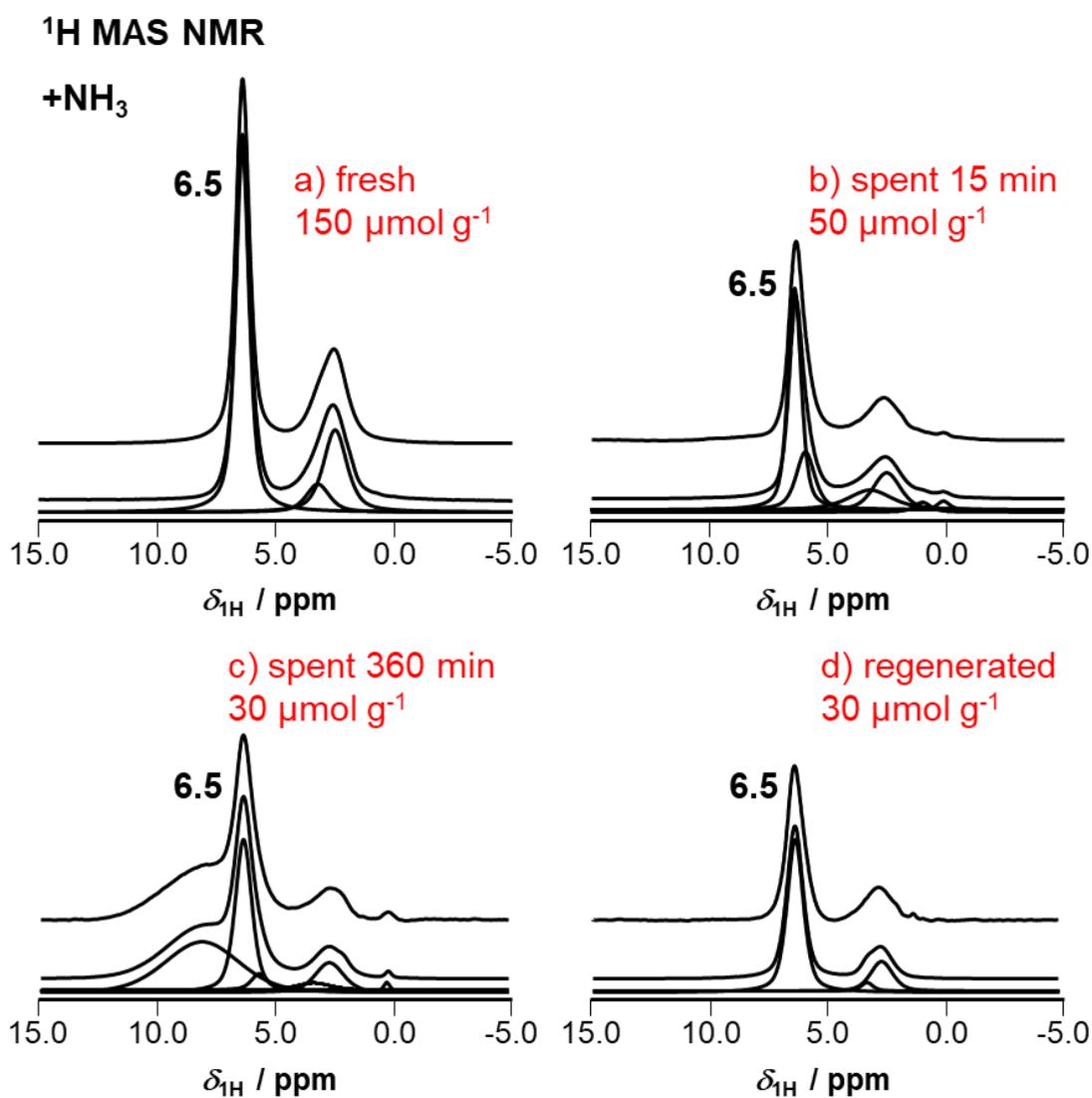


Figure S21. ^1H MAS NMR spectra after NH_3 loading on 6Mo/HZSM-5 catalyst at different reaction stages: (a) fresh; (b) spent after 15 min time on stream; (c) spent after 360 min time on stream; (d) after four reaction / regeneration cycles (reactivation at 450 °C). Spectra shown from top to bottom: recorded spectra, sum of fitting and individual components (error $\pm 10\%$).

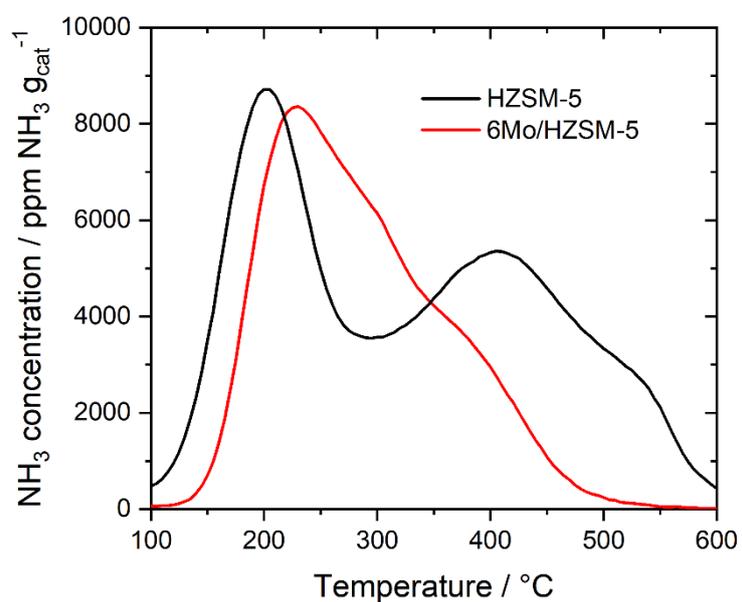


Figure S22. temperature-programmed NH₃ desorption of unmodified HZSM-5 and fresh 6Mo/HZSM-5. Samples were pretreated in He at 400 °C for 30 min, cooled down to 100 °C and loaded with 1000 ppm NH₃ in He for 1 h. Desorption was performed with a heating rate of 10 °C min⁻¹ after flushing with 100 mL min⁻¹ He for 1 h.

REFERENCES

- (1) Li, X.; Gu, C.; Zhong, B. Structure of two ZSM-5 zeolites and correlations with their properties. *Fenzi Cuihua* **1992**, *6*, 104-111.
- (2) Andersson, G.; Magnéli, A. On the Crystal Structure of Molybdenum Trioxide. *Acta Chem. Scand.* **1950**, *4*, 793-797.
- (3) Yang, D.; Xu, P.; Browning, N. D.; Gates, B. C. Tracking Rh Atoms in Zeolite HY: First Steps of Metal Cluster Formation and Influence of Metal Nuclearity on Catalysis of Ethylene Hydrogenation and Ethylene Dimerization. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7* (13), 2537-2543.
- (4) Gomathi Devi, L.; Narasimha Murthy, B. Characterization of Mo Doped TiO₂ and its Enhanced Photo Catalytic Activity Under Visible Light. *Catal. Lett.* **2008**, *125* (3), 320-330.

7.3 Publikation 3

Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy

Stefan Peters, Benny Kunkel, Cafer Tufan Cakir, Anke Kabelitz, Steffen Witte, Thomas Bernstein, Stephan Bartling, Martin Radtke, Franziska Emmerling, Ali Mohamed Abdel-Mageed, Sebastian Wohlrab, Ana Guilherme Buzanich

Chem. Commun. **2023**, 59 (81), 12120-12123.

<https://doi.org/10.1039/d3cc03277a>

Reproduziert aus Referenz ^[109] (Publikationsdaten siehe oben).

Zu diesem Artikel liegt eine Korrektur der Royal Society of Chemistry vor:

Correction: Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy

Stefan Peters, Benny Kunkel, Cafer Tufan Cakir, Anke Kabelitz, Steffen Witte, Thomas Bernstein, Stephan Bartling, Martin Radtke, Franziska Emmerling, Ali Mohamed Abdel-Mageed, Sebastian Wohlrab, Ana Guilherme Buzanich

Chem. Commun. **2024**, 60, 4618-4619.

<https://doi.org/10.1039/d4cc90122c>

Reproduziert aus Referenz ^[264] (Publikationsdaten siehe oben).

Diese Publikation wurde Open Access unter einer Creative Commons Attribution 3.0 Unported Lizenz (CC BY 3.0) veröffentlicht und kann daher ohne weitere Erlaubnis reproduziert und adaptiert werden. Eine Kopie dieser Lizenz ist unter folgender Adresse verfügbar:

<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0>

Mitwirkung: S. P. war signifikant bei der Strukturierung und der Ausformulierung des Manuskripts beteiligt. Er stellte alle verwendeten Materialien her und führte die katalytischen Testungen durch. Weiterhin war S. P. in Kooperation mit B. K. und A. G. B. an der Planung sowie Durchführung der *in situ* XAS-Experimente am Synchrotron BESSY II in Berlin verantwortlich. Zudem half er bei Darstellung und Deutung der präsentierten Charakterisierungsmethoden (XAS, XPS, NAP-XPS, TPR). Seine Mitwirkung beträgt etwa 60 %.


 Cite this: *Chem. Commun.*, 2023, 59, 12120

 Received 7th July 2023,
Accepted 8th September 2023

DOI: 10.1039/d3cc03277a

rsc.li/chemcomm

Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy†

 Stefan Peters,^a Benny Kunkel,^a Cafer Tufan Cakir,^b Anke Kabelitz,^b Steffen Witte,^b Thomas Bernstein,^b Stephan Bartling,^b Martin Radtke,^b Franziska Emmerling,^b Ali Mohamed Abdel-Mageed,^a Sebastian Wohlrab^{*,a} and Ana Guilherme Buzanich^{*,b}

A setup for dispersive X-ray absorption spectroscopy (XAS) with spatial, temporal and energy resolution is presented. Through investigation of a Mo/HZSM-5 catalyst during the dehydroaromatization of methane we observed a reduction gradient along the packed bed. Our new method represents an unprecedented addition to the analytical toolbox for *in situ* characterizations.

The characterization of catalysts under reaction conditions (*in situ*) or with simultaneous activity measurements during their operation (*operando*¹) is a cornerstone for the in-depth understanding of catalytic processes and materials.² Compared to analysis *ex situ*, these methods allow investigating dynamic processes, transient products and active sites.³ Raman,^{4,5} infrared,⁶ nuclear magnetic resonance,⁷ electron paramagnetic resonance⁸ or X-ray spectroscopies^{9–11} have been successfully demonstrated and are invaluable for improved catalyst and process designs. However, demanding parameters such as high operating temperatures and pressures impose difficulty on *operando* characterization. Nevertheless, the insights possible with such methods can be highly important, especially in the field of heterogeneous catalysis. Fundamental knowledge in catalytic materials at work, such as electronic structure and local coordination environment, is essential to acquire information about the nature of the active sites and to establish a link between structural motifs and activity in a catalyst. One of the most common techniques is X-ray absorption spectroscopy (XAS).¹² A recent review of the challenges and opportunities for X-ray spectroscopy in catalysis research is given by Cutsail III and DeBeer.¹³ For time resolved studies the two most prominent modes are quick XAS¹⁴ and dispersive XAS.^{15,16} With

dispersive XAS the advantage for characterizing catalysts at work is that the whole energy range interacts with the sample and, with our setup, a large beam of a few mm² allows the extraction of time-, space- and energy-resolved information in a scanningless mode.^{17,18}

One particular catalytic conversion where *in situ* analysis is of special interest is methane dehydroaromatization (MDA).¹⁹ This reaction allows the production of ethylene, light aromatics and hydrogen at high temperatures (≥ 600 °C) in the absence of oxidants.²⁰ The most researched and widely used type of catalyst for this reaction is molybdenum on various types of acidic zeolites, most prominently HZSM-5.^{21–23} The MoO₃ on the catalyst is converted to oxycarbide or carbide species during the onset of the reaction before aromatics are produced (see Fig. 1A).^{24–26} The utilization of *in situ* and *operando* characterization methods,^{27–29} isotopic labeling^{30,31} as well as DFT calculations^{32,33} have been crucial for the elucidation of structure–activity relationships, but there is still no clear consensus about the exact reaction mechanism or structures of active sites. Furthermore, catalysts suffer from constant deactivation due to coking, particle agglomeration and dynamic transformation of Mo species.^{34,35} The generation and stability of active Mo species is key for MDA catalysts. A common method to investigate the electronic properties of this element is X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), which is surface sensitive,³⁶ thus not allowing bulk observation of species in the zeolite pores. In addition, the combination of the method with the catalytic experiment must be carried out at very low pressures to ensure sufficient photoelectron flux, which in turn weakens the validity of currently reported *in situ* XPS results.⁹ However, XAS can be more easily performed under realistic reaction conditions. In contrast to homogeneous catalysis or reactions in stirred tanks, the concentrations of reactants and products change significantly along a heterogeneous catalyst bed as the reaction progresses. This is the case in many industrial catalytic reactions, as they are conducted under continuous reactant/product flow through packed beds. Considering the

^a Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), Albert-Einstein-Str. 29a, Rostock 18059, Germany. E-mail: sebastian.wohlab@catalysis.de

^b Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Richard-Willstätter-Str. 11, Berlin 12489, Germany. E-mail: ana.buzanich@bam.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Additional experimental details, XPS tables, catalysis and TPR results. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3cc03277a>



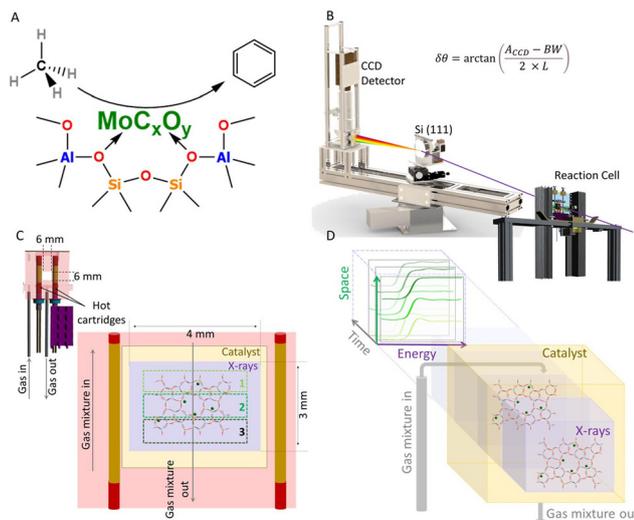


Fig. 1 (A) Simplified scheme of the MDA reaction on Mo/HZSM-5 catalysts; (B) Sketch of the experimental *in situ* XAS setup; (C) Cross-section view of the measurement cell including a zoom-in showing the different sample regions and exemplary catalyst structure; (D) Visualization of the concept for time, space, and energy resolution.

gradually different fluid-phase compositions along the packed catalyst, it can also consequently impose a change upon the active material. Thus, it must be noted that knowledge of the true nature of a heterogeneous catalyst at work is often poorly understood. For our specific catalytic case Lezcano-González *et al.*²⁸ and Kosinov *et al.*³⁰ used *operando* XAS to investigate the dynamic change of Mo in methane at 700 °C. However, to our knowledge, the possible influence of concentration gradients of reactants and products was not yet considered in these characterizations. Nevertheless, research has shown that pretreatment of Mo/HZSM-5 in different gas compositions can lead to different catalytical properties, suggesting the formation of active sites with slightly altered physicochemical attributes.^{4,37,38} With respect to MoO₃, the different reactivities of CH₄ compared to the products H₂,³⁹ C₂H₄⁴⁰ and C₂H₆⁴¹ could have an impact on the structure and formation rate of active sites. In this context Song *et al.*^{42,43} reported significant disparities in coke deposition on spent Mo/HZSM-5 in different catalyst layer positions at 800 °C. The inlet layer exhibited increased polyaromatic coke compared to the outlet layer, presumably due to product concentration and selectivity gradients along the catalyst bed. Unfortunately, literature results from *in situ* or *operando* catalyst characterizations by XAS are obtained by averaging over the reactor space.³⁰

The focus of this work is the demonstration of spatial resolution in an *in situ* investigation in addition to observations over time on stream for a deeper insight into the transformation mechanisms of catalytically active species. As an exemplary system we chose a Mo/HZSM-5 catalyst for MDA (see Fig. 1A). We introduce a new, custom-designed dispersive XAS setup to explore possible space-dependent differences in Mo speciation. This innovative approach allows both space- and time-resolved energy spectra to be measured *in situ*. The experimental setup is depicted in Fig. 1B (further technical information in the ESI†).

XAS measurements were performed at the synchrotron BESSY II in Berlin, Germany. The setup for time-, space- and energy-resolved XAS was installed at the BAMline.¹⁸ The incident polychromatic X-ray beam is generated by a Pd mirror together with a 60 μm thick Al filter (spectral flux visualized in Fig. S1, ESI†). A schematic view of the measurement cell and structure of the Mo/HZSM-5 is shown in Fig. 1C. The sample cell is made of Inconel steel and is equipped with a SiN window, gas connections and two heating cartridges controlled by a thermocouple. The sample cavity has an area of approximately 6 × 6 mm². The X-ray beam used was 4 mm wide and 3 mm high, resulting in a total illuminated area of 4 × 3 mm². Control experiments have shown temperature differences below 10 K up to 800 °C. The transmitted beam is diffracted by a convex Si(111) crystal and recorded by a CCD detector (see also Fig. S1, ESI†). This setup allows the detection of the entire XAS spectrum in one shot for the whole illuminated area (Fig. 1D). Spatial resolution is achieved by dividing the area into three regions: 1 being the top, 2 the middle, and 3 the bottom (see Fig. 1C). This promotes our setup to a novel and unique ability to characterize catalyst materials *in situ* with a 3-dimensional reference.

We first investigated our Mo/HZSM-5 catalyst by XPS before and after treatment in methane at 600 °C (see Fig. 2, also Table S2, ESI†) for comparison with our new method. The obtained results show a partial reduction of molybdenum along with a deposition of carbon. Contributions of Mo⁶⁺ (232.9 eV), Mo⁵⁺ (231.8 eV), Mo⁴⁺ (230.5 eV, 229.3 eV) and Mo²⁺ (228.9 eV, 228.3 eV) were assigned and deconvoluted using literature ref. 9 with binding energies given for the respective Mo 3d_{5/2} signals (± 0.1 eV). Mo⁵⁺ can in this case be regarded as stabilized species on Brønsted acid sites.⁴⁴ Metallic Mo⁰ was not detected. To further elucidate the formation of these different molybdenum states *operando* near-ambient pressure XPS (NAP-XPS) was performed (see Table S3, ESI†). By increasing

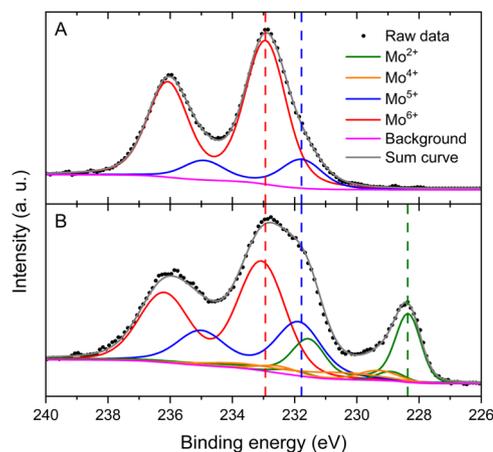


Fig. 2 XPS spectra at the Mo 3d level recorded *ex situ* of fresh 6Mo/HZSM-5 (A) and spent sample after 360 min of reaction with 90% CH₄/10% N₂ at 600 °C (B), showing partial transformation of Mo to (oxy-)carbide species. Dashed lines corresponding to the Mo 3d_{5/2} binding energies of Mo⁶⁺, Mo⁵⁺ and Mo²⁺ are added as a visual aid.



the temperature of the sample in a CH₄ atmosphere at 2 mbar a stepwise reduction of Mo⁶⁺ to Mo⁴⁺ was observed, while Mo²⁺ formation occurred only after a prolonged reaction time. Lezcano-González *et al.*²⁸ also concluded from their *operando* XAS studies that Mo is carburized stepwise. Methane pulsing resulted in similarly staggered changes as the reduced reaction pressure of our NAP-XPS measurements. However, the required pressure gap and surface sensitivity limit the power of NAP-XPS for *in situ* characterization of MDA catalysts.

Both our *ex situ* and *operando* XPS investigations proved the coexistence of oxidic and carbidic Mo species. As methane and MDA products show different reduction/carburization potentials, these compounds might form inhomogeneously over the catalyst bed.^{45–47} In order to follow a possible reduction gradient within the catalyst at work, we performed unprecedented spatially resolved XAS measurements at ambient pressure. Fig. 3 shows the recorded X-ray absorption data. The rows labeled with regions 1, 2 and 3 refer to the spatial resolution depicted in Fig. 1C. The columns are divided into selected XANES curves at different temperatures (Fig. 3A, D and G), their respective derivatives (Fig. 3B, E and H) and projections of the derivative curves over the whole measurement (Fig. 3C, F and I). From the XANES curves in all regions an absorption maximum at approximately 20 020 eV is clearly visible from the beginning of the experiment until 520 °C (1500 s). This energy is comparable to the MoO₃ reference (blue curve in Fig. S2A, ESI†) and

signifies the dominant initial state of Mo as proven by XPS (see Fig. 2). From 555 °C this absorption maximum decreases in region 1, while in regions 2 and 3 it vanishes completely. This indicates the loss of MoO₃ species through reduction by CH₄. Both the derivative curves and heat maps clearly show two maxima (19994 ± 1 eV and 20 007 ± 1 eV, see Fig. 3B, E and H) until 520 °C, which again fit well with the first derivative plot of MoO₃ (see Fig. S2B, ESI†). The former maximum reveals a pre-peak transition (1s → 4d) which is more likely to occur in tetrahedrally coordinated environments.⁴⁸ From 555 °C the second maximum at 20 007 ± 1 eV disappears, indicating a partial reduction of MoO₃. a new maximum is observed at 20 001 ± 1 eV, while 19994 ± 1 eV becomes the strongest maximum in region 3. Both fit well to the maxima observed for the MoC and Mo₂C references (red and purple curves in Fig. S2B, ESI†). Furthermore, the XANES curves in region 3 reveal new features between 20 060–20 100 eV, which also indicate the formation of MoC or Mo₂C. From these observations it can be concluded that the reaction with methane at 600 °C produces a mixture of Mo oxide and carbide species. The reduction of Mo begins at 520 °C, resulting in a diminishment of the oxide contribution in the obtained spectra. The regional XANES and derivative curves indicate that the concentration of MoO_x species decreases over the length of the catalyst bed while the relative concentration of MoC_x species increases inversely. The observation of both oxidic and carbidic species agrees with our XPS results. The differences in Mo speciation in dependence of relative position in the reactor can be explained by the characteristics of the MDA reaction itself. Upon contact with CH₄ MoO₃ is reduced to create active sites. During this initial activation process, only CO_x, H₂ and possibly H₂O are formed. This is also visible from our MDA experiments in a conventional plug flow reactor, resulting in ~7% methane conversion, high CO_x selectivity and no aromatics formation at 30 min on stream at 600 °C (see Fig. S3, ESI†). As CH₄ is consumed while flowing through the catalyst bed, the amount of H₂ increases. This *in situ* formed hydrogen may facilitate downstream reduction of MoO₃. Literature studies of temperature-programmed reduction (TPR)⁴⁵ by H₂ and temperature-programmed surface reaction (TPSR)⁴⁶ by CH₄ reveal a significant difference in reduction potential. While Mo⁶⁺ is reduced to Mo⁴⁺ at temperatures >600 °C in methane, a first reaction occurs at temperatures 100–150 °C lower in diluted hydrogen.⁴⁷ Our own TPR experiments (see Fig. S4, ESI†) show similar reduction behaviour. Furthermore, it has been demonstrated that C₂₊ hydrocarbons can carburize Mo oxides at lower temperatures than CH₄.⁴⁹ The concentration gradient of CH_x fragments and C–C coupled products in packed bed reactors may thus be responsible for the more severe carburization of Mo species we observe near the outlet.

In summary, the addition of spatial resolution to XAS is an important step in improving the understanding of catalytic materials in operation. We have shown that the change in reactant and product concentrations along a catalyst bed should not be neglected and can lead to the formation of different species. The knowledge gained from this new type of characterization could improve rational catalyst design,

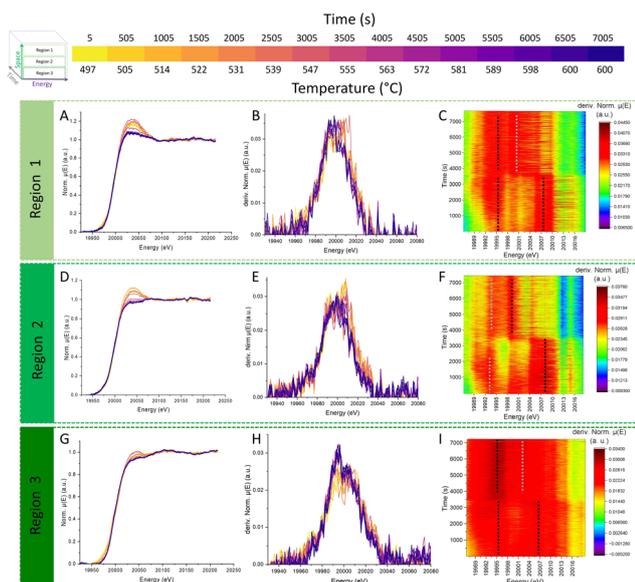


Fig. 3 Three-dimensionally resolved *in situ* XAS investigations of 6Mo/HZSM-5 during ambient pressure MDA in 20% CH₄/80% N₂. Measurements were divided into different segments (from inlet to outlet regions 1, 2, 3). For each region, the XANES curves (left column, A, D, G), the corresponding derivatives (middle column, B, E, H), sum of every 60 seconds, and the projection of the derivative curves over the whole experiment with a time resolution of 5 s (right column, C, F, I) are shown. The colors of the lines in the first two columns correspond to the time/temperature plotted at the top of the figure. In the third column, dashed lines corresponding to strong (black) and weak (grey) maxima are added as a visual aid.



especially for industrial applications where reactors are large, and conversions are typically high.

This research was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), grant number 351914377. The authors would like to thank Dr Kirill Yusenko, Ralf Britzke, Michael Sintschuk, and Sven Schlau (BAM) for analytical and technical support. Experiments were performed at the BAMline at the BESSY-II storage ring (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, HZB).¹⁸ We thank the HZB for the allocation of synchrotron radiation beamtime.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Notes and references

- 1 B. M. Weckhuysen, *Chem. Commun.*, 2002, 97–110.
- 2 M. A. Bañares, *Catal. Today*, 2005, **100**, 71–77.
- 3 F. Zaera, *J. Catal.*, 2021, **404**, 900–910.
- 4 W. Li, G. D. Meitzner, R. W. Borry and E. Iglesia, *J. Catal.*, 2000, **191**, 373–383.
- 5 P. Waleska, S. Rupp and C. Hess, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 3386–3400.
- 6 C. Lamberti, A. Zecchina, E. Groppo and S. Bordiga, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, **39**, 4951–5001.
- 7 E. D. Walter, L. Qi, A. Chamas, H. S. Mehta, J. A. Sears, S. L. Scott and D. W. Hoyt, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 8209–8215.
- 8 V. T. T. Ha, A. Sarioglan, A. Erdem-Senatalar and Y. Ben Taarit, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2013, **378**, 279–284.
- 9 K. Murugappan, E. M. Anderson, D. Teschner, T. E. Jones, K. Skorupska and Y. Román-Leshkov, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 960–967.
- 10 M. Agote-Arán, A. B. Kroner, H. U. Islam, W. A. Sławiński, D. S. Wragg, I. Lezcano-González and A. M. Beale, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 473–480.
- 11 Y. Liu, H. Zhang, A. S. G. Wijkema, F. J. A. G. Coumans, L. Meng, E. A. Uslamin, A. Longo, E. J. M. Hensen and N. Kosinov, *Chem. – Eur. J.*, 2022, **28**, e202103894.
- 12 J. Timoshenko and B. Roldan Cuenya, *Chem. Rev.*, 2021, **121**, 882–961.
- 13 G. E. Cutsail III and S. DeBeer, *ACS Catal.*, 2022, **12**, 5864–5886.
- 14 M. Nachtegaal, O. Müller, C. König and R. Frahm, in *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy*, ed. J. A. van Bokhoven and C. Lamberti, 2016, pp. 155–183.
- 15 J. Huang, B. Günther, K. Achterhold, Y.-T. Cui, B. Gleich, M. Dierolf and F. Pfeiffer, *Sci. Rep.*, 2020, **10**, 8772.
- 16 A. S. Leach, J. Hack, M. Amboage, S. Diaz-Moreno, H. Huang, P. L. Cullen, M. Wilding, E. Magliocca, T. S. Miller, C. A. Howard, D. J. L. Brett, P. R. Shearing, P. F. McMillan, A. E. Russell and R. Jarvis, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2021, **33**, 314002.
- 17 A. Kulow, S. Witte, S. Beyer, A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, U. Reinholz, H. Riesemeier and C. Strelt, *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, **34**, 239–246.
- 18 A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, K. V. Yusenko, T. M. Stawski, A. Kulow, C. T. Cakir, B. Röder, C. Naese, R. Britzke, M. Sintschuk and F. Emmerling, *J. Chem. Phys.*, 2023, **158**, 244202.
- 19 I. Vollmer, I. Yarulina, F. Kapteijn and J. Gascon, *ChemCatChem*, 2019, **11**, 39–52.
- 20 J. J. Spivey and G. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 792–803.
- 21 N. A. Mamonov, E. V. Fadeeva, D. A. Grigoriev, M. N. Mikhailov, L. M. Kustov and S. A. Alkhimov, *Russ. Chem. Rev.*, 2013, **82**, 567–585.
- 22 N. Kosinov and E. J. M. Hensen, *Adv. Mater.*, 2020, **32**, 2002565.
- 23 N. Elrefaei, N. Basha, M. Nounou, H. Nounou, A. Ashok and M. Al-Rawashdeh, *ChemCatChem*, 2022, **14**, e202200711.
- 24 D. Wang, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, *Top. Catal.*, 1996, **3**, 289–297.
- 25 Y. Shu and M. Ichikawa, *Catal. Today*, 2001, **71**, 55–67.
- 26 H. Zheng, D. Ma, X. Bao, J. Z. Hu, J. H. Kwak, Y. Wang and C. H. F. Peden, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 3722–3723.
- 27 J. Gao, Y. Zheng, J.-M. Jehng, Y. Tang, I. E. Wachs and S. G. Podkolzin, *Science*, 2015, **348**, 686–690.
- 28 I. Lezcano-González, R. Oord, M. Rovezzi, P. Glatzel, S. W. Botchway, B. M. Weckhuysen and A. M. Beale, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 5215–5219.
- 29 M. Agote-Arán, R. E. Fletcher, M. Briceno, A. B. Kroner, I. V. Sazanovich, B. Slater, M. E. Rivas, A. W. J. Smith, P. Collier, I. Lezcano-González and A. M. Beale, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 294–304.
- 30 N. Kosinov, A. S. G. Wijkema, E. A. Uslamin, R. Rohling, F. J. A. G. Coumans, B. Mezari, A. Parastaev, A. S. Poryvaev, M. V. Fedin, E. A. Pidko and E. J. M. Hensen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 1016–1020.
- 31 I. Vollmer, B. van der Linden, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia, I. Yarulina, E. Abou-Hamad, Y. G. Sneider, A. I. Olivos Suarez, J.-L. Hazemann, F. Kapteijn and J. Gascon, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 4801–4807.
- 32 T. S. Khan, S. Balyan, S. Mishra, K. K. Pant and M. A. Haider, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11754–11764.
- 33 G. Li, I. Vollmer, C. Liu, J. Gascon and E. A. Pidko, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 8731–8737.
- 34 V. I. Zaikovskii, A. V. Vosmerikov, V. F. Anufrienko, L. L. Korobitsyna, E. G. Kodenev, G. V. Echevskii, N. T. Vasenin, S. P. Zhuravkov, E. V. Matus, Z. R. Ismagilov and V. N. Parmon, *Kinet. Catal.*, 2006, **47**, 389–394.
- 35 C. H. L. Tempelman and E. J. M. Hensen, *Appl. Catal., B*, 2015, **176–177**, 731–739.
- 36 F. A. Stevie and C. L. Donley, *J. Vac. Sci. Technol., A*, 2020, **38**, 063204.
- 37 P. Tan, *Catal. Commun.*, 2018, **103**, 101–104.
- 38 A. Sridhar, M. Rahman and S. J. Khatib, *ChemCatChem*, 2018, **10**, 2571–2583.
- 39 H. Jiang, L. Wang, W. Cui and Y. Xu, *Catal. Lett.*, 1999, **57**, 95–102.
- 40 I. Vollmer, E. Abou-Hamad, J. Gascon and F. Kapteijn, *ChemCatChem*, 2020, **12**, 544–549.
- 41 H. Saito and Y. Sekine, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 21427–21453.
- 42 Y. Song, Y. Xu, Y. Suzuki, H. Nakagome and Z.-G. Zhang, *Appl. Catal. A*, 2014, **482**, 387–396.
- 43 Y. Song, Y. Xu, Y. Suzuki, H. Nakagome, X. Ma and Z.-G. Zhang, *J. Catal.*, 2015, **330**, 261–272.
- 44 Y. Song, C. Sun, W. Shen and L. Lin, *Appl. Catal., A*, 2007, **317**, 266–274.
- 45 A. Martinez and E. Peris, *Appl. Catal. A*, 2016, **515**, 32–44.
- 46 N. Kosinov, F. J. A. G. Coumans, E. A. Uslamin, A. S. G. Wijkema, B. Mezari and E. J. M. Hensen, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 520–529.
- 47 K. Sun, W. Gong, K. Gasem, H. Adidharma, M. Fan and R. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, **56**, 11398–11412.
- 48 A. Gaur, M. Stehle, K. V. Raun, J. Thrane, A. D. Jensen, J.-D. Grunwaldt and M. Høj, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 11713–11723.
- 49 T. Xiao, A. P. E. York, K. S. Coleman, J. B. Claridge, J. Sloan, J. Charnock and M. L. H. Green, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 3094–3098.



Electronic Supplementary Information (ESI)

Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy

Stefan Peters,^a Benny Kunkel,^a Cafer Tufan Cakir,^b Anke Kabelitz,^b Steffen Witte,^b Thomas Bernstein,^b Stephan Bartling,^a Martin Radtke,^b Franziska Emmerling,^b Ali Mohamed Abdel-Mageed,^a Sebastian Wohlrab^{a*} and Ana Guilherme Buzanich^{b*}

^a Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), Albert-Einstein-Str. 29a, 18059 Rostock, Germany

^b Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Richard-Willstaetter-Str. 11, 12489 Berlin, Germany

Experimental Section

MDA Catalyst Synthesis:

MDA catalysts were prepared by wet impregnation of commercially available NH₄ZSM-5 (CBV3024E, Zeolyst International, Si/Al = 15). In a typical synthesis for a Mo loading of 6 wt.%, 5.057 g of the zeolite material (5 g accounting for NH₃ loss) were suspended in 50 mL of deionized water containing of 612.7 mg of (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4 H₂O precursor under continuous stirring for 24 h at 25 °C. The water was then slowly evaporated using a rotary evaporator and the resulting solid was dried under vacuum. Afterwards the sample was heated up to 550 °C with a temperature ramp of 10 °C min⁻¹ in static air and calcined at this temperature for 6 h to convert the support material to its acidic form and the metal precursor to its respective oxide. The ICP-OES analysis results revealed a Mo loading of 6.3 wt.%. The calcined catalyst was subsequently pressed with a hydraulic press at a pressure of 1.4 t cm⁻², crushed and sieved to obtain particle sizes of 400-600 μm. The catalyst is denoted as 6Mo/HZSM-5.

MDA Reaction Procedure:

Spent MDA catalyst has been obtained by treatment in methane. Specifically, 300 mg of the catalyst sample was positioned inside a quartz reactor (ϕ_i = 7 mm) between quartz wool plugs. The reactor was then fixed inside an electrical 3-zone furnace equipped with PID controllers. The sample was subsequently heated up in a continuous nitrogen flow (Linde, purity 5.0, 16 SCCM) to 600 °C at a rate of 33.75 °C min⁻¹. After reaching a stable temperature, the gas flow was changed to 16 SCCM of a mixture consisting of 90 % CH₄ (purity 4.5) and 10 % N₂ (purity 5.0), pre-mixed and supplied by Linde. Catalysts were held under these conditions for 360 min. Reactants and products were analyzed via a custom multicolumn Agilent GC 7890D equipped with three detectors (TCD, FID and MSD 5977B), whereas the MSD was exclusively used for aromatic products. Transfer lines were kept at 200 °C to avoid product condensation. After the reaction the furnace was turned off and allowed to cool down over night under continuous flow of N₂. Results for methane conversion and categorical product yields are shown in Figure S3.

Ex situ and *operando* near ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS):

The *ex situ* analyses for the fresh (after calcination) and spent (exposed to MDA reaction for 360 min) 6Mo/HZSM-5 catalysts were performed on an ESCALAB 220iXL (Thermo Fisher Scientific) with monochromated Al K α X-rays ($E = 1486.6$ eV). Samples were prepared on a stainless-steel holder with conductive double-sided adhesive carbon tape. Charge compensation was achieved using a flood electron system combining low energy electrons and Ar⁺ ions ($p_{\text{Ar}} = 1 \times 10^{-7}$ mbar). Spectra are shown in Figure 2, results for the sample surface composition are displayed in Table S2.

Operando measurements were performed on a laboratory NAP-XPS instrument (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Germany). The device includes a differentially pumped Phoibos 150 electron energy analyzer with a nozzle of 500 μm diameter, a monochromated Al K α X-ray source ($E = 1486.6$ eV), and a laser system for sample heating during pretreatment and reaction. Gas flow into the analysis chamber was established with mass flow controllers (Brooks, GF40) at a total pressure of 2 mbar. A quadrupole mass spectrometer (QMS, MKS e-vision 2) attached to the lens system of the spectrometer allowed online analysis of reactants and products. The catalyst samples were prepared by crushing and pressing into small discs (5 mm diameter) on a stainless-steel sample plate using a laboratory press and a load of about 1 t. Temperature was controlled / monitored by a thermocouple attached to a sample plate pressed onto the sample surface. Surface analysis results for different times and temperatures are found in Table S3. These experiments will be discussed in more detail in a submitted publication.

For both methods the electron binding energies were referenced to the Si 2p core level of ubiquitous SiO₂ species in HZSM-5 at an energy of 103.3 eV. For quantitative analysis, the peaks were deconvoluted with Gaussian Lorentzian curves using the software Unifit 2021 and assigned to different oxidation states according to literature.¹ The peak areas were normalized by the transmission function of the spectrometer and the element specific sensitivity factor of Scofield.

In situ spatially resolved dispersive X-ray absorption spectroscopy (XAS):

XAS measurements were performed at the synchrotron BESSY II in Berlin, Germany. The setup for time-, space- and energy-resolved XAS was installed at the BAMline.² A more detailed view of the geometrical arrangement of this setup is displayed in Figure 1B. This beamline is quite versatile owed to a 7 T wavelength shifter (WLS) that produces an energy spectrum up to 100 keV. The setup covers a range of elements which absorption lines fall between 5-40 keV. The setup is fairly straightforward. For each element the geometry follows the equation displayed in Figure 1A. The parameters used for this set of experiments are listed in Table S1. For Mo K-edge (20000 eV) we used a Pd mirror together with a 60 μm thick Al-filter that produces the spectral flux distribution displayed in Figure 1B. This polychromatic beam traverses the sample cell. The beam transmitted through the sample is subsequently dispersed by a convexly bent Si(111) crystal under the angle θ . The small portion in light purple that is displayed in Figure S1 corresponds to the diffracted beam by the Si(111), which is collected by a CCD detector under 2θ (Figure 1).

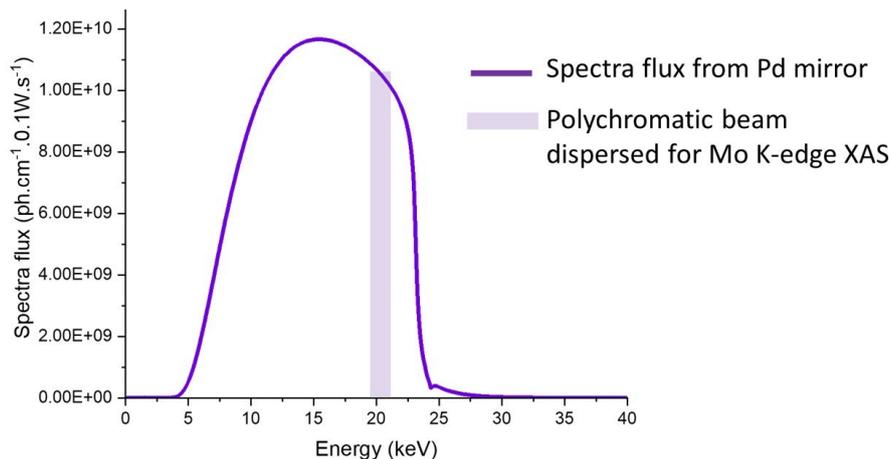


Fig. S1 Visualization of the energy-dependent photon flux of the incident X-ray beam as well as the energy range of the CCD detector achieved by dispersion on an Si(111) crystal (light purple).

The *in situ* experiments were performed by first filling the sample cavity of the measurement cell with powdered 6Mo/HZSM-5 and flushing the cell with a mixture of 20 % CH₄ in N₂ (total flow 50 SCCM) at ambient temperature. Gas concentrations have been chosen to facilitate time resolution, to minimize the production of condensable products (C₆₊) and due to mass flow controller limitations. After 30 min a heating ramp to 600 °C (10 °C min⁻¹) was applied and the continuous dispersive XAS measurement was started. One data point was recorded every 5 s. The temperature was kept constant at 600 °C for an additional 60 min.

Table S1 Summary of the experimental and geometric arrangements for the dispersive XAS measurements at the Mo K-edge (20000 eV).

Mo (20000 eV)							
E_{min}	19850 eV	E_{max}	20300 eV	θ_{max}	5.7161°	θ_{min}	5.4021°
E_{avg} = 20075 eV				θ_{avg} = 5.5591°			
BW	4 mm	bending	0.15 mm	Crystal-CCD	745 mm	A_{CCD}	8 mm

Results Section

Table S2 Surface elemental compositions of fresh and spent 6Mo/HZSM-5 determined by XPS. Values are given in at.%.

Catalyst	C	Al	Si	O	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ²⁺
fresh	9.63	1.38	27.57	58.06	2.29	0.46	0	0
spent	20.45	1.57	26.65	49.37	0.92	0.46	0.15	0.41

Table S3 Surface elemental compositions of 6Mo/HZSM-5 determined by *operando* NAP-XPS in an atmosphere of 90 % CH₄ / 10 % N₂ (total pressure 2 mbar). Times are measured after reaching 627 °C. Values are given in at.%; Al was not considered in the quantification. The absolute surface concentration of Mo increased significantly over the course of the experiment. This phenomenon was not observed in our *ex situ* sample (see Table S2) and is likely related to the reduced pressure employed during NAP XPS.

Conditions	C	Si	O	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ²⁺
127 °C	8.1	29.8	59.4	2.3	0.4	0	0
627 °C, 0.5 h	6.6	27.0	59.6	2.3	1.1	3.4	0
627 °C, 2.8 h	5.6	22.2	59.8	2.3	2.2	7.9	0
627 °C, 5.7 h	7.8	19.2	57.7	1.8	2.3	10.0	1.2

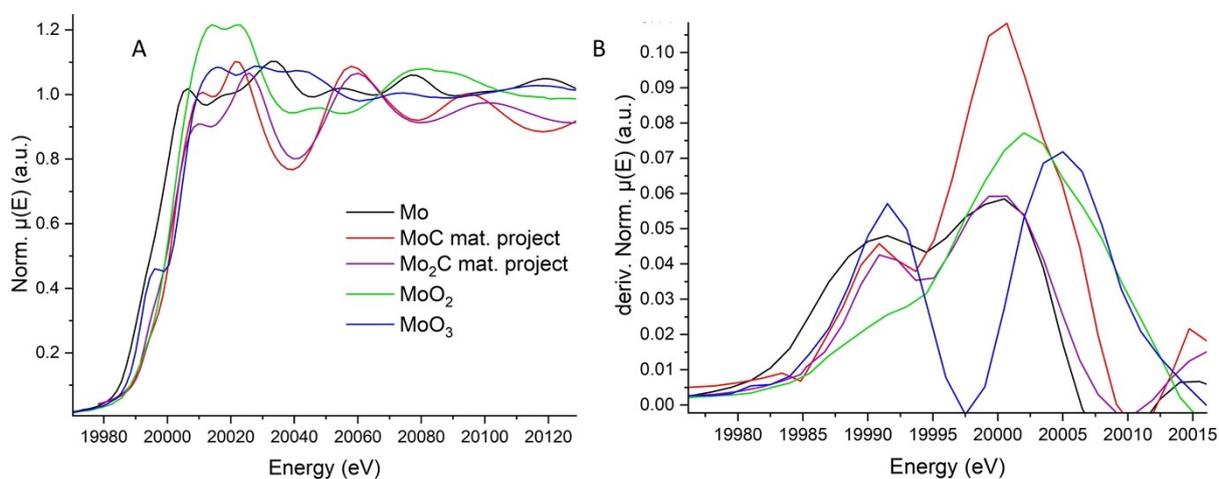


Fig. S2 XANES curves for reference Mo compounds (A) and first derivatives of the recorded XANES (B). Mo foil, MoO₂ and MoO₃ were measured experimentally. MoC and Mo₂C were retrieved the materials project repository.³

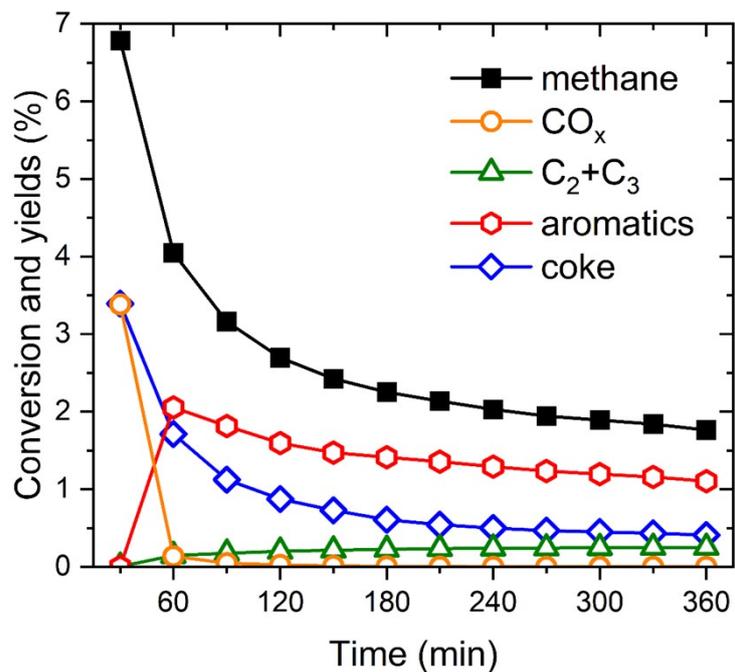


Fig. S3 Methane conversion and categorical product yields for the MDA reaction on 6Mo/HZSM-5 (300 mg catalyst, 600 °C, 16 SCCM 90 % CH₄ / 10 % N₂).

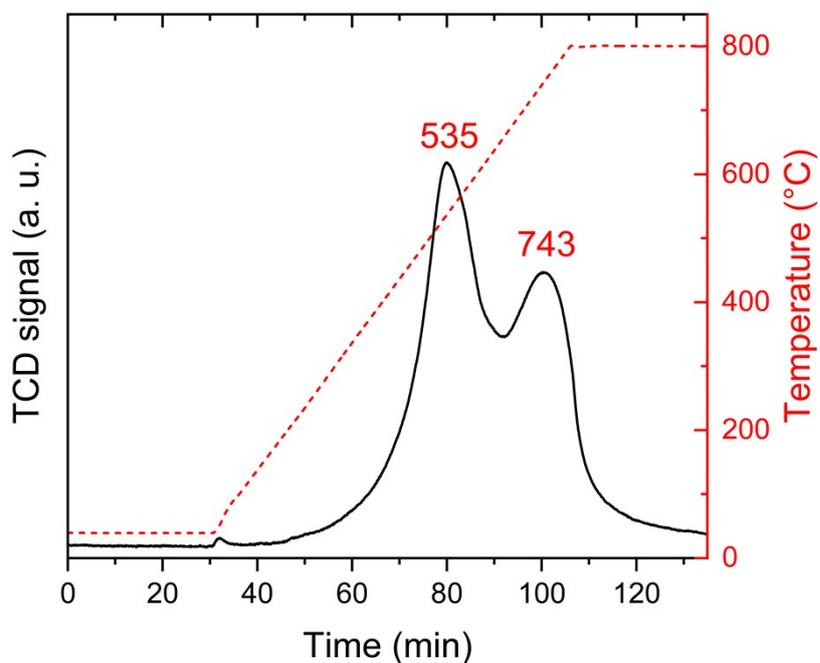


Fig. S4 Temperature-programmed reduction profile of 6Mo/HZSM-5 in 5 % H₂ / 95 % N₂. The applied temperature ramp was 10 °C min⁻¹ (dashed red line).

References

- 1 K. Murugappan, E. M. Anderson, D. Teschner, T. E. Jones, K. Skorupska and Y. Román-Leshkov, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 960-967.
- 2 A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, K. V. Yussenko, T. M. Stawski, A. Kulow, C. T. Cakir, B. Röder, C. Naese, R. Britzke, M. Sintschuk and F. Emmerling, *J. Chem. Phys.*, 2023, **158**, 244202.
- 3 K. Mathew, C. Zheng, D. Winston, C. Chen, A. Dozier, J. J. Rehr, S. P. Ong and K. A. Persson, *Sci. Data*, 2018, **5**, 180151.



Cite this: *Chem. Commun.*, 2024, 60, 4618

Correction: Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy

Stefan Peters,^a Benny Kunkel,^a Cafer Tufan Cakir,^b Anke Kabelitz,^b Steffen Witte,^b Thomas Bernstein,^b Stephan Bartling,^a Martin Radtke,^b Franziska Emmerling,^b Ali Mohamed Abdel-Mageed,^a Sebastian Wohlrab*^a and Ana Guilherme Buzanich*^b

DOI: 10.1039/d4cc90122c

rsc.li/chemcomm

Correction for 'Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy' by Stefan Peters *et al.*, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 12120–12123, <https://doi.org/10.1039/D3CC03277A>.

In the original version of this manuscript, an incorrect version of Fig. 3 was originally published. This figure is updated with the one given below. The changes are as follows:

- The temperature scale has been corrected to begin from 22 °C.
- The representation of the derivatives in sub-figures B, E and H is improved compared with the original, *via* summation over 60 seconds (12 measurements).

Additionally, there is an error in the following sentence on page 12122:

“From the XANES curves in all regions an absorption maximum at approximately 20 020 eV is clearly visible from the beginning of the experiment until 520 °C (1500 s).”

This should instead read “From the XANES curves in all regions an absorption maximum at approximately 20 020 eV is clearly visible from the beginning of the experiment until 520 °C (3000 s).”

The Royal Society of Chemistry apologises for these errors and any consequent inconvenience to authors and readers.

^a Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), Albert-Einstein-Str. 29a, Rostock 18059, Germany. E-mail: sebastian.wohrlab@catalysis.de

^b Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), Richard-Willstätter-Str. 11, Berlin 12489, Germany. E-mail: ana.buzanich@bam.de



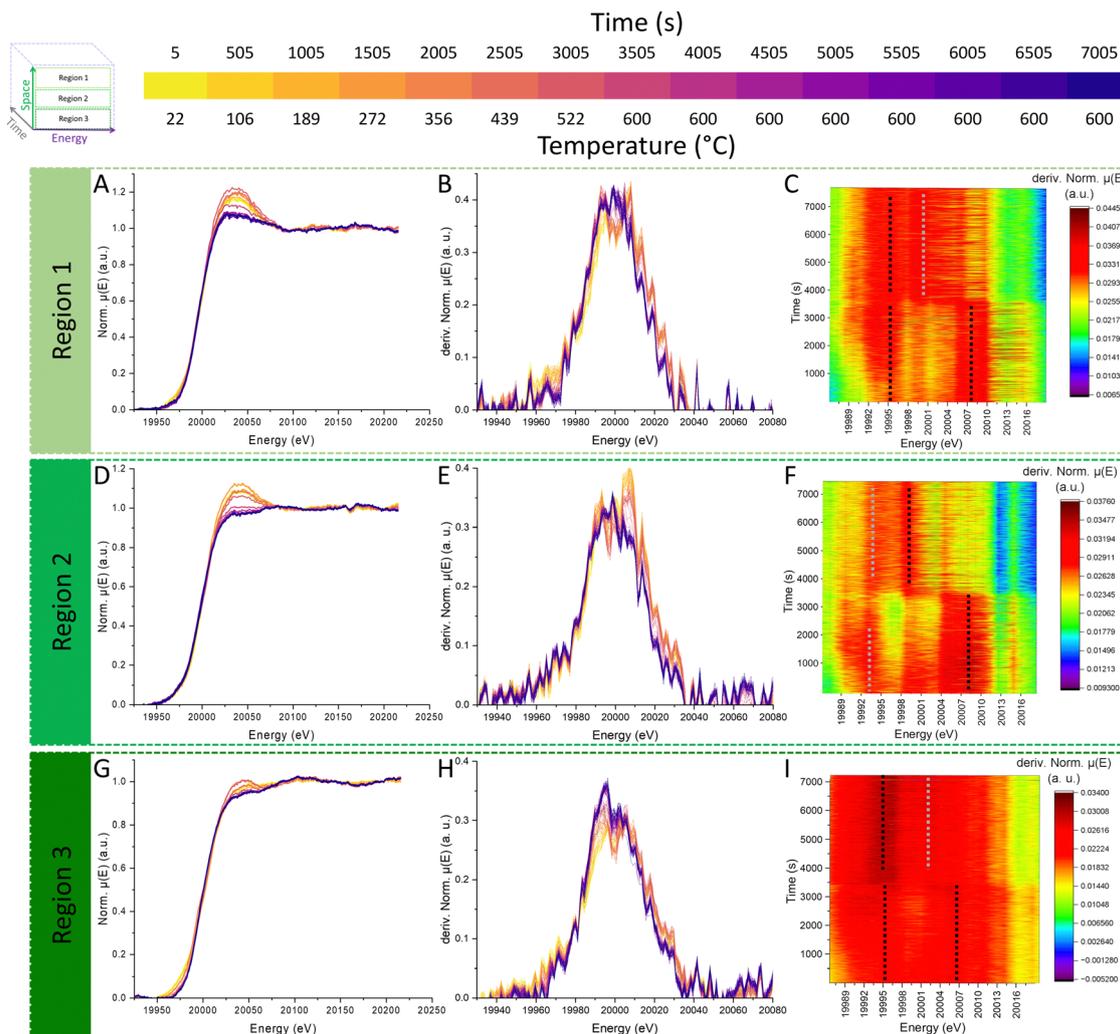


Fig. 3 Three-dimensionally resolved *in situ* XAS investigations of 6Mo/HZSM-5 during ambient pressure MDA in 20% CH₄/80% N₂. Measurements were divided into different segments (from inlet to outlet regions 1, 2, 3). For each region, the XANES curves (left column, A, D, G), the corresponding derivatives (middle column, B, E, H), sum of every 60 seconds, and the projection of the derivative curves over the whole experiment with a time resolution of 5 s (right column, C, F, I) are shown. The colors of the lines in the first two columns correspond to the time/temperature plotted at the top of the figure. In the third column, dashed lines corresponding to strong (black) and weak (grey) maxima are added as a visual aid.



7.4 Publikation 4

Stabilization of intermediate Mo oxidation states by Nb doping enhancing methane aromatization on Mo/HZSM-5 Catalysts

Stefan Peters, Stephan Bartling, Magdalena Parlinska-Wojtan, Alexander Wotzka, Ana Guilherme Buzanich, Sebastian Wohlrab, Ali Mohamed Abdel-Mageed.

J. Mater. Chem. A **2024**, *12*, 8869-8884.

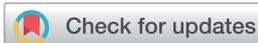
<https://doi.org/10.1039/d3ta07532j>

Reproduziert aus Referenz ^[231] (Publikationsdaten siehe oben).

Diese Publikation wurde Open Access unter einer Creative Commons Attribution 3.0 Unported Lizenz (CC BY 3.0) veröffentlicht und kann daher ohne weitere Erlaubnis reproduziert und adaptiert werden. Eine Kopie dieser Lizenz ist unter folgender Adresse verfügbar:

<https://creativecommons.org/licenses/by/3.0>

Mitwirkung: S. P. erkannte den positiven Effekt von Niob auf das Katalysatorsystem Mo/HZSM-5. Nachfolgend plante und führte er systematische Untersuchungen zu den katalytischen Eigenschaften der Materialien durch. Die Auswertung und Präsentation der grundlegenden Feststoffanalytik wurden ebenso zum Großteil von S. P. angefertigt. Zur Aufklärung des Einflusses von Niob war er an der Planung, Durchführung und Auswertung der *in situ* Charakterisierungsmethoden (XAS, NAP-XPS) beteiligt. Schließlich erstellte S. P. einen signifikanten Teil des Manuskripts sowie der Supporting Information. Sein Mitwirkungsanteil beläuft sich auf etwa 70 %.

Cite this: *J. Mater. Chem. A*, 2024, 12, 8869

Stabilization of intermediate Mo oxidation states by Nb doping enhancing methane aromatization on Mo/HZSM-5 catalysts†

Stefan Peters,^a Stephan Bartling,^a Magdalena Parlinska-Wojtan,^b Alexander Wotzka,^a Ana Guilherme Buzanich,^c Sebastian Wohlrab^a and Ali M. Abdel-Mageed^{*a}

The dehydroaromatization of the naturally abundant methane is a promising process to produce aromatics and CO_x-free hydrogen. Low-temperature activity, regenerability and time-on-stream stability are fundamental challenges for the industrial use of the commonly studied benzenoid-selective Mo/HZSM-5 catalysts. We report a promotional effect of Nb doping on the activity and stability of Mo/HZSM-5 catalysts between 600 and 700 °C. Nb addition enhances benzene yields measurably at all investigated temperatures. An increased thermal stability of MoNb/HZSM-5 compared to Mo/HZSM-5 catalysts was found upon exposure to multiple consecutive reaction and oxidative treatment cycles, thus resulting in higher restorability of activity which extends the catalyst lifetime. While high-resolution electron microscopy showed homogeneous mixing of Mo and Nb on the catalyst, *in situ* time-resolved Mo K-edge X-ray absorption spectroscopy, supported by *ex situ* and time-resolved *in situ* near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy measurements, revealed a distinct interaction between the transition metals, involving a partial reduction of the otherwise stable Nb and concurrent oxidation of Mo which leads to increased stability of Mo⁵⁺/Mo⁴⁺ states. These effects were correlated to the enhanced activity and regenerability of the MoNb/HZSM-5 catalyst for methane dehydroaromatization.

Received 5th December 2023
Accepted 22nd February 2024

DOI: 10.1039/d3ta07532j

rsc.li/materials-a

1. Introduction

Methane is the most abundant hydrocarbon on Earth, with a large proven world reserve and the possibility of production from renewable resources.^{1,2} Despite its widespread availability and potential production from renewables (*via* power-to-gas and biomass^{3–5}) methane is primarily used for power generation or production of synthesis gas (CO + H₂) *via* reforming reactions, which are energy intensive and ecologically unfavorable processes.^{6–9} Direct conversion of methane to value-added products is strictly limited due to the high activation barrier.^{9–11} Valorization of methane can often only be accomplished by using oxidizing agents and/or high reaction temperatures, severely impacting product selectivity. Among several approaches, methane dehydroaromatization (MDA) is promising as it is an oxidant-free and greener pathway to directly produce hydrogen, small aliphatics and aromatic hydrocarbons from methane.^{12–15} Early studies had identified Mo as one of the most active transition metals when

supported by zeolites such as HZSM-5.¹⁴ These zeolites provide shape selectivity to aid in aromatics formation and stabilization of MoO_x species inside their micropores.^{16,17} All known zeolitic catalysts deactivate, however, during reactions with time on stream, losing more than 50% of their initial activity after a few hours due to the deposition of coke.^{18–20} Removal of coke is possible either by reductive^{21,22} or oxidative treatment^{23–25} of spent catalysts, restoring aromatization activity in the process. Cyclic operations using one of these methods have been demonstrated to extend catalyst lifetime and applicability. Oxidation in air is the simplest method for reactivation of MDA catalysts, though too high regeneration temperatures may lead to irreversible deactivation due to loss of Mo^{26,27} or damage to the zeolite framework by dealumination.²⁸ On the other hand, reductive catalyst regeneration may be more costly and not easily feasible for larger scale applications.²⁹

Other attempts to resolve these problems with Mo/HZSM-5 catalysts were made by modification with promoters. Published results refer to the possible use of other various transition metals such as Fe, Co and Zn (between 6% and 47% enhancement in benzenoid product yield).^{30–34} However, most of these results cannot be directly compared to one another because of the varying reaction conditions. After probing several different transition metals, we have identified Nb as a promising promoter for the MDA reaction, in particular at lower temperatures down to 600 °C, which can be desirable to limit

^aLeibniz-Institut für Katalyse (LIKAT), 18059, Rostock, Germany. E-mail: ali.abdelmageed@catalysis.de^bInstitute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland^cFederal Institute for Materials Research and Testing (BAM), 12489 Berlin, Germany† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3ta07532j>

the high necessary energy consumption.¹⁴ A positive effect of Nb has not been deeply investigated so far. In contrast, both Pasupulety *et al.*³⁵ and Rodrigues *et al.*³⁶ observed negative effects on the benzene yield after incorporating 1–2 wt% Nb (as oxide or carbide, respectively) into their Mo catalysts. However, the influence of these Nb additives on the activity of molybdenum is not yet fully understood.

In this work, we investigated the effects of Nb doping (as Nb₂O₅) on the performance of a 6 wt% Mo/HZSM-5 catalyst for the MDA reaction. In the following sections we first show the results from catalytic performance tests including different reaction parameters such as temperature, flow rate and the addition of co-reactants. Additionally, cyclic operation of reactions and oxidative regeneration was employed to probe the stability of the catalysts. Catalytic studies are supplemented by temperature-programmed oxidation of the accumulated coke on the spent catalysts. After that we show detailed analysis of catalyst morphology and the particle size using the results from high resolution scanning transmission electron microscopy (STEM) coupled with elemental mapping of different catalyst constituents. Finally, we discuss the speciation of Mo and Nb and their electronic properties using *in situ* near-ambient pressure X-ray photoelectron spectroscopy (NAP-XPS) as well as *in situ* X-ray absorption spectroscopy (XAS) at the Mo K-edge to elucidate the location and effect of Nb on the Mo active species.

2. Experimental section

2.1 Catalyst preparation

All catalysts have been prepared by wet impregnation of commercially available NH₄-ZSM-5 (CBV3024E, Zeolyst International, Si/Al = 15). In a previous study we determined the optimal loading of Mo on HZSM-5 to be 6 wt%,³⁷ achieving the highest methane conversion and benzene yield. In a typical synthesis procedure, 5.057 g of the zeolite material (5 g accounting for NH₃ loss) and 612.7 mg of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O precursor were mixed in a round-bottom flask. Subsequently 50 mL of deionized water were added, and the suspension was continuously stirred for 24 h at 25 °C. For the Nb-doped sample, the amount of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O was increased to 622.5 mg and 275.3 mg of NH₄NbO(C₂O₄)₂·8.6H₂O were added for a Nb loading of 1 wt%. After impregnation the water was carefully removed using a rotary evaporator. The obtained solids were

then dried under vacuum. Next the samples were heated up to 550 °C with a temperature ramp of 10 °C min⁻¹ under static air and were calcined at this temperature for 6 h to transform the support material into its acidic form and metal precursors into their respective oxides. The ICP-OES analysis results showed a Mo loading of 6.3 wt% for both samples and a Nb loading of 1.0 wt% in the doped sample (see Table 1). The calcined catalysts were pressed, crushed, and sieved to obtain particle sizes of 400–600 μm. The catalysts are denoted as 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5, respectively. For comparison, other promoters (Fe, Co, and Zn) were introduced by using the corresponding metal nitrates in the procedure described above with a loading of 1 wt%.

2.2 Structural characterization

Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (ICP-OES). The elemental compositions of the prepared catalysts were determined by ICP-OES using a 715-ES ICP emission spectrometer (Varian, Palo Alto, CA, USA). Samples were dissolved in a mixture of HF and aqua regia and then thermally treated in a microwave-assisted sample preparation apparatus at 200 °C and 60 bar.

Surface area and porosity measurements. Specific surface areas and pore volumes of the support material and catalyst samples were calculated from N₂ adsorption experiments employing the BET and BJH methods. A Micromeritics ASAP 2010 device was used to record N₂ adsorption isotherms at –196 °C. Samples were degassed and dried at 200 °C for a period of 4 h before measurement.

Temperature programmed NH₃ desorption (NH₃-TPD). Overall acidity of the catalysts and support material was measured *via* adsorption and desorption of NH₃. Before measurements the calcined samples (~100 mg) were pretreated *in situ* at 400 °C under He (30 mL min⁻¹) for 30 min to remove adsorbed surface species. Afterwards the catalysts were cooled down to 100 °C and subsequently loaded with 1000 ppm NH₃ in He (100 mL min⁻¹). The setup was then purged with He (100 mL min⁻¹) for 60 min to remove the residual gas phase and physisorbed ammonia from the catalyst bed. NH₃ was desorbed from the samples by heating to 600 °C at a rate of 10 °C min⁻¹. The concentration of NH₃ in the outlet gas was measured continuously with a commercial gas analyzer ABB AO2000.

Table 1 Summary of structural properties of the HZSM-5 support and the 6Mo/HZSM-5 catalyst and its modified versions

Catalyst	Mo loading ^a [wt%]	Promoter loading ^a [wt%]	S _{BET} ^b [m ² g ⁻¹]	V _{micro} ^b [cm ³ g ⁻¹]	V _{meso} ^b [cm ³ g ⁻¹]	Adsorbed amount of NH ₃ ^c [μmol g ⁻¹]
HZSM-5	—	—	407	0.155	0.165	908
6Mo	6.3	—	328	0.118	0.145	661
6Mo1Fe	6.0	1.0	326	0.117	0.122	669
6Mo1Co	6.1	1.0	308	0.106	0.145	721
6Mo1Zn	6.2	1.1	294	0.102	0.140	706
6Mo1Nb	6.3	1.0	318	0.110	0.132	590

^a Determined by ICP-OES. ^b Determined by N₂ adsorption at 77 K. ^c Determined by NH₃-TPD.



X-ray diffraction (XRD). XRD measurements were carried out on an X'Pert diffractometer (Panalytical, Almelo, The Netherlands) with an Xcelerator detector and automatic divergence slits. Cu $K\alpha_{1/2}$ radiation (40 kV, 40 mA) was utilized in the experiments, while Cu $K\beta$ radiation was excluded using nickel filter foil. Samples were fixed on silicon zero background holders. Data were collected in 0.0167° steps (measurement time per step = 25 s), followed by conversion from automatic divergence slits to fixed divergence slits (0.25°) before data analysis to ensure comparable intensities. Peak positions and profiles were fitted with the pseudo-Voigt function using the HighScore Plus software package (Panalytical, Almelo, The Netherlands).

Thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Mass losses and calorimetric measurements of the spent catalysts (after 360 min of MDA reaction) were performed on a NETZSCH STA 449 F3 Jupiter thermal analyzer. Al_2O_3 crucibles were used to contain the samples (20–30 mg). A continuous flow of 20% O_2/N_2 at atmospheric pressure was applied. Catalysts were heated to 800 °C with a temperature ramp of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. The final temperature was maintained for 15 min.

Transmission electron microscopy and elemental mapping.

The size and distribution of Mo-containing nanoparticles were analyzed after different reaction treatments using bright-field (BF) and high-angle annular dark-field (HAADF) scanning transmission electron microscopy (STEM). Samples were prepared by dispersion/sonication of catalyst powders in ethanol and subsequent deposition onto Cu coated carbon grids by drop coating. BF/HAADF-STEM measurements were performed on a Cs-corrected FEI Titan electron microscope at 300 keV. Additional energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) measurements were carried out on an FEI Talos instrument operated at 200 kV. The ImageJ software package was used to measure individual particle diameters by visual contrast.

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Surface analyses were conducted using an ESCALAB 220iXL (Thermo Fisher Scientific) with monochromated Al $K\alpha$ X-rays ($E = 1486.6\text{ eV}$). Samples were mounted on a stainless-steel holder using conductive double-sided adhesive carbon tape. The measurements were performed with charge compensation using a flood electron system combining low energy electrons and Ar^+ ions ($p_{Ar} = 1 \times 10^{-7}\text{ mbar}$). *In situ* near-ambient pressure (NAP) measurements were performed on a laboratory NAP-XPS setup (SPECS Surface Nano Analysis GmbH, Germany) as recently described.³⁷ Samples were pressed into small discs ($\phi\ 5\text{ mm}$) on a stainless steel sample plate equipped with a thermocouple. After evacuation a total pressure of 2 mbar was maintained by sampling either inert or reactant gas into the analysis chamber *via* mass flow controllers. Analysis was performed with monochromated Al $K\alpha$ X-rays ($E = 1486.6\text{ eV}$) and a laser-based sample heating system. The Si 2p core level of ubiquitous SiO_2 species in HZSM-5 at an energy of 103.3 eV was used as a reference for electron binding energies. Peaks were deconvoluted with Gaussian Lorentzian curves using the software Unifit 2021 to allow quantitative analysis. The transmission function

of the spectrometer as well as the element specific sensitivity factor of Scofield were applied to normalize the peak areas.

***In situ* dispersive X-ray absorption spectroscopy (XAS).** XAS investigations were carried out in the Mo K-edge (XANES) region at the BESSY II storage ring (Berlin, Germany) using the BAMline end station.³⁸ A more detailed view of the geometrical arrangement of this setup has been recently described.³⁹ The experiments were performed in a specially designed reaction cell. The sample cell is constructed from Inconel steel and equipped with a SiN window, gas connections and two heating cartridges controlled by a thermocouple. The XAS experiments were carried out on the fresh 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts as follows: the powdered catalyst was filled into the cavity of the XAS reaction cell positioned in the photon path. The catalyst was then purged at room temperature with a mixture of 20% CH_4/N_2 (50 SCCM) for 30 min at ambient pressure to ensure the removal of oxygen before heating. The temperature was then increased from room temperature to 600 °C at a rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ while simultaneously recording XANES spectra every 5 s. At 600 °C the temperature was held for 1 h.

2.3 Kinetic measurements

The catalytic performance of 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts was evaluated using the experimental setup illustrated in Fig. S1 in the ESI.† Gases were fed to the reactor *via* Bronkhorst mass flow controllers. The reactant gas was made up of 90% CH_4 (purity 4.5) and 10% N_2 (purity 5.0), the latter being used as an internal standard. The gas mixture was supplied by Linde. For measurements, 300 mg of the catalyst sample were placed inside a quartz reactor (inner diameter 7 mm) and held in place using quartz wool plugs. Under a continuous flow of nitrogen (purity 5.0, supplied by Linde) the catalyst was then heated to reaction temperature (between 600 and 700 °C) with a rate of 33.75 K min^{-1} *via* an electrical 3-zone furnace. A thermocouple inserted into the reactor *via* a quartz capillary allowed control of the sample temperature by directly regulating the center zone where the sample was located. When the temperature at the catalyst thermocouple was constant, gas flows were changed from nitrogen to the reactant gas mixture. Unless otherwise specified, catalysts were subjected to methane for 6 h with a gas flow of 16 SCCM ($3200\text{ SCC g}_{cat}^{-1}\text{ h}^{-1}$, 1.89 h^{-1} based on CH_4 mass; reference conditions 25 °C, 1 atm) at ambient pressure. Afterwards the setup was continuously flushed with nitrogen and the reactor was allowed to cool down over night. The spent catalysts were obtained from the reactor at room temperature and stored under ambient conditions. For regeneration measurements, the spent catalysts were reheated *in situ* under a continuous nitrogen flow to 450 °C (rate 33.75 K min^{-1}) and held for 45 min to reach a temperature equilibrium. The gas was then switched to a flow of air (5.5 SCCM, $GHSV = 1100\text{ SCC g}_{cat}^{-1}\text{ h}^{-1}$) for 45 min at ambient pressure.

Reactants and products were analyzed using a custom Agilent 7890D gas chromatograph with a thermal conductivity detector (TCD), a flame ionization detector (FID), and an Agilent 5977B mass spectrometric detector, as described in a previous publication.³⁷ In short, analysis was performed with two channels and independent sample injection loops. H_2 , CH_4 , N_2 and



CO were separated using a Molsieve 5A column and measured with the TCD. A HayeSep Q column, coupled with a 10-port valve, was used as a backflush system for all C_{2+} compounds. Hydrocarbons were pre-separated with an HP-5 column. A timed Deans switch allowed for separate analysis of gaseous compounds with the FID (further separated using an Rt-Alumina BOND/MAPD column), and aromatic products with the MSD. Condensation or crystallization of products was prevented by heating all transfer lines after the reactor as well as the bypass valve and GC valve box to 200 °C. The reference between the two detector channels was methane. As reported previously,³⁷ conversions and yields were calculated based on carbon balance according to eqn (1)–(3), with ν_p being the carbon number of the respective product. Quantification of non-calibrated aromatic compounds was approximated by interpolating the MS responses of benzene, toluene, and naphthalene in dependence of their respective m/z . This interpolation was performed using a second order polynome. Reproducibility experiments have shown only small relative deviations (mostly $\approx \pm 1\%$) for methane conversions and different product yields, underlining the reliability of the obtained data and withdrawn trends (see Fig. S2†).

$$X_{CH_4,t} = \frac{n_{CH_4,0} - n_{CH_4,t}}{n_{CH_4,0}} \quad (1)$$

$$S_{P,t} = \frac{\nu_p \cdot n_{P,t}}{n_{CH_4,0} - n_{CH_4,t}} \quad (2)$$

$$Y_{P,t} = \frac{\nu_p \cdot n_{P,t}}{n_{CH_4,0}} \quad (3)$$

3. Results and discussion

3.1 Physicochemical properties of the catalysts

Chemical composition as well as other structural characteristics of the as-prepared samples are summarized in Table 1. Generally the loading of transition metals by impregnation reduced the specific surface areas, pore volumes and amounts of NH_3 that could be adsorbed compared to bare HZSM-5.²⁰ While the addition of Fe did not significantly change the acidity of the catalyst compared to the monometallic sample, modification of the catalyst with Co and Zn increased the amount of adsorbable NH_3 of these catalysts, hinting at an increase in the number of accessible acid sites. On the other hand, 1 wt% of Nb resulted in a decrease in the adsorption capacity of NH_3 by 11% (see Table 1) and thus lowered the acidity of the catalyst compared to the undoped Mo/HZSM-5 catalyst. The temperature profiles of NH_3 -TPD show a disappearance of strong Brønsted acid sites (desorption temperature > 400 °C) upon loading with Mo, proving the anchoring of MoO_x onto the acidic sites of the zeolites (see Fig. S3†). Measured volumes of meso- and micropores suggest that most Mo is located specifically inside the micropores.⁴⁰ This is also supported by the results of X-ray powder diffraction of the impregnated samples, which are almost identical to those of the parent zeolite and show neither reflexes for Mo nor for Nb (see Fig. S4†), hinting at very small supported nanoclusters of both metals.

3.2 Activity measurements

3.2.1 Space velocity and temperature effects. First, we have screened the impact of different transition metal promoters on the activity of Mo/HZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization. Most of these doped catalysts showed lower yields of benzene compared to the unpromoted 6Mo/HZSM-5 (see Fig. S5†). Only samples containing zinc or niobium were able to outperform the parent catalyst. The use and proper evaluation of zinc-containing catalysts are, however, impeded by the sublimation of Zn during the course of the reaction.^{41,42} Since niobium is relatively unknown for the MDA^{34,43} and is more stable compared to Zn under reaction conditions,^{44–47} we focused our investigations on its effect on activity and product yields under different reaction conditions. The unmodified 6Mo/HZSM-5 catalyst served as our benchmark to evaluate the performance of the Nb-promoted sample.

In a subsequent set of experiments, we studied the impact of the total gas flow (see Fig. 1a). On both catalysts the methane conversion dropped to 36–53% of its initial value after 360 min on stream depending on the space velocity. Higher flow rates (*i.e.*, shorter residence time) resulted in an increased rate of deactivation over time, although the flow-normalized deactivation rate was highest at the lowest space velocity. While the levels of conversion for both catalysts during the reaction remained similar, an increase in benzene yields grew more pronounced at lower residence times for the 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst (see Fig. 1b), hinting at an enhanced catalytic conversion of reaction intermediates to benzene in the presence of niobium. Quantitatively, while the difference from the unmodified catalyst might fall into the margin of uncertainty at 1600 SCC $g_{cat}^{-1} h^{-1}$, the 6Mo1Nb catalyst achieved 8.1% relative increased benzene yield compared to the 6Mo/HZSM-5 catalyst at 4800 SCC $g_{cat}^{-1} h^{-1}$ over 360 min with only a marginal increase in methane conversion (0.86%), showing a significant enhancement of selectivity toward benzene for the Nb-doped catalyst (see Table S1 and Fig. S6†). We additionally tested a catalyst loaded with 1 wt% of Nb without the addition of Mo and found no detectable product formation or methane conversion at 700 °C and 3200 SCC $g_{cat}^{-1} h^{-1}$. From this we can conclude a synergistic effect of Nb on the activity of Mo during the MDA reaction, as Nb is not intrinsically able to activate methane.

Next, we examined the activity of both catalysts at lower reaction temperatures, which resulted in overall decreased methane conversions as expected (see Fig. S7†). We could observe, however, a pronounced increase in selectivity to benzene and naphthalene when niobium was present in the sample and the reaction temperature was lowered to 600 °C at 3200 SCC $g_{cat}^{-1} h^{-1}$. This resulted in a 10.4% higher relative benzene yield and 22.0% higher relative naphthalene yield on the 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst under these specific reaction conditions compared to the Nb-free sample (see Fig. S8† for the time on stream yields and Fig. S9† for total yields, respectively). Selectivities to coke were also decreased compared to the unmodified 6Mo/HZSM-5 catalyst, while selectivities to C_2 and toluene were mostly comparable at 650 °C and 600 °C (see Table S1†). From these results we can surmise that Nb incorporation has no significant effect on methane activation but may



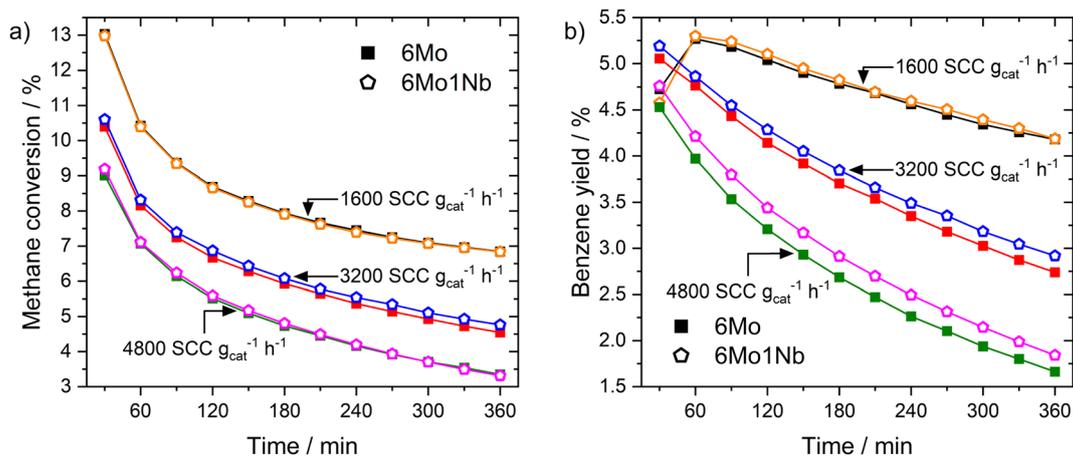


Fig. 1 Methane conversions (a) and benzene yields (b) over time for MDA reactions over 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different reactant flow rates. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90% CH₄ + 10% N₂, 1 atm.

improve formation of benzene. Interestingly, an unexpectedly low conversion of methane was found after 30 min on stream for the 6Mo1Nb catalyst at 600 °C, directly followed by 90 min of

increased conversion until leveling with the parent catalyst at 150 min. This observation hints towards a side-reaction which slows the formation of the Mo active sites (called the “activation period”) which is only visible at lower methane conversion rates. A concomitant prolonged CO production for 6Mo1Nb/HZSM-5 supports this thesis (see Fig. S10†).

3.2.2 Catalyst stability in oxidative regeneration cycles. As shown in our previous results >40% of the benzene yield is lost over the course of 360 min on stream under the chosen reaction conditions. Deactivation is commonly associated with the formation of coke which hinders the accessibility of active sites to reactants.^{48–50} We recently demonstrated that oxidative regeneration at a temperature of 450 °C can be used to restore catalyst activity of 6Mo/HZSM-5 by oxidizing carbonaceous deposits formed on the active species inside the micropores.³⁷ In the present contribution we examined the impact of Nb on the oxidative regeneration of a Mo/HZSM-5 catalyst. Both 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 were subjected to reaction-regeneration cycles: 360 min of reaction (90% CH₄/N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹) at 700 °C followed by 45 min of regeneration at 450 °C in air. The first reaction runs for both catalysts were set as benchmarks (100%) for the regeneration. In each subsequent reaction after oxidative treatment a fraction of methane conversion and benzene yield was lost (see Fig. 2a and S11†), resulting in successive decreases in the regeneration percentage (see Fig. 2b). In general, a decrease in aromatics selectivities and increased selectivities to ethylene and coke could be seen depending on the number of regeneration steps. Interestingly, we observed that the Nb-modified sample was more resistant to this loss of activity during the oxidative regeneration process, retaining 85% of its first-run benzene yield in the fourth run compared to 75% for 6Mo/HZSM-5 (see Fig. 2b). This resulted in an 18.2% increase in benzene yield in the fourth consecutive reaction.

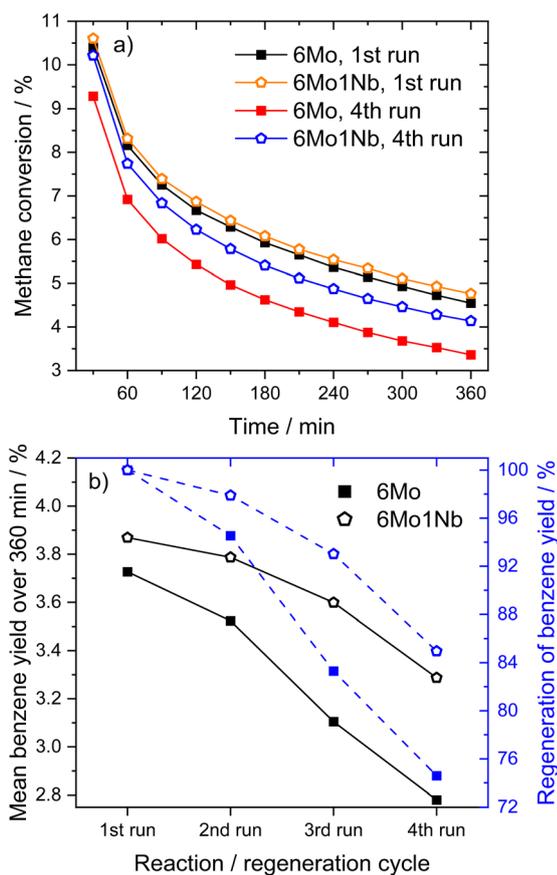


Fig. 2 Methane conversions over time (a) and achieved regeneration of benzene yields (b) for MDA reactions over 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts in subsequent reaction-regeneration cycles. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90% CH₄ + 10% N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 1 atm. Regeneration: 450 °C, air, 1100 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 1 atm, 45 min. For time-resolved changes in benzene yields on stream over the four reaction runs see Fig. S11 in the ESI.†

3.3 Thermal analysis of accumulated carbon

Thermogravimetric analyses (TGA) coupled with differential scanning calorimetry (DSC) have been used to quantify and



specify different types of carbon deposited on the catalyst during the reaction. Two significant mass losses were observed for every sample, which correspond to desorption of strongly adsorbed water (see Fig. S12†) and oxidation of carbonaceous species. The second mass loss (*i.e.*, oxidation of carbon deposits) is typically divided into oxidation of proposedly graphitic surface carbon and polyaromatic carbon inside the zeolite micropores.^{20,51} Additional studies have concluded that both carbon deposits are chemically similar in nature.⁵² The claimed differentiation by mass-transport limitations of the micropores is, however, dependent on the reaction conditions.⁵³ Furthermore, the two observed mass losses have been ascribed to Mo-adjacent and Brønsted-associated carbon at low and high temperatures, respectively.^{25,54,55} We have previously found indications of this classification as well.³⁷ In our experiments the acid-related component was only barely visible as a peak shoulder at higher temperatures, whereas the main contribution stemmed from the Mo sites. Carbon mass losses were calculated from sample masses at temperatures between 300 °C and 700 °C to exclude volatile adsorbents and water.⁵⁶ Based on the quantitative evaluation of the TGA/DSC results (see Table S2†) it is clear that formed coke species are mostly affected by reaction temperature. Different space velocities gave similar DSC peak temperatures, while lowered temperatures resulted in less condensed, more easily oxidizable carbon deposits. The mass loss during oxidation was only slightly reduced when niobium was present in the catalyst sample under regular reaction conditions (700 °C, 3200 SCC $g_{cat}^{-1} h^{-1}$). However, the 6Mo1Nb catalyst influenced the coking more severely when employing lower reaction temperatures or reduced GHSV. Interestingly, the Nb-modified catalyst exhibited a third mass change which is generally masked by the simultaneous burn-off of carbon. Due to oxidation of reduced metal species the sample mass increases. This process is visible as a low-temperature shoulder in the DSC curve (see Fig. 3). Considering the reported oxygen transfer from Nb to certain

transition metals a direct or catalytic oxidation of MoO_xC_y by dispersed Nb oxide is possible.⁵⁷ This is more prominently visible for the spent samples from experiments with methane at 600 °C or 1600 SCC $g_{cat}^{-1} h^{-1}$. A mass gain during TG measurements of Nb-containing Mo/MCM-22 was also observed by Rodrigues and coworkers.³⁶ Pasupulety *et al.*³⁵ reported an increased formation of CO_2 at lower temperatures during TPO experiments on Nb- Mo_2C /HZSM-5 compared to the undoped catalyst.

The main DSC peak temperatures of the oxidation process were generally shifted to slightly higher temperatures with a 1 wt% Nb doped catalyst. These temperature shifts can be explained by the deconvolution of Mo oxidation and coke burn-off. As the DSC curve shapes related to coke (>450 °C) remain similar for both catalysts (see Fig. 3 and S13†), we assume that the oxidation process of carbon on Mo sites and the general nature of coke are mostly unaffected by the presence of the Nb dopant. The difference in mass losses between the samples may be partially caused by the oxidation of NbO_xC_y in addition to MoO_xC_y . Omitting carbonaceous deposits and water, the theoretical maximum mass gain of this oxidation ($NbC \rightarrow Nb_2O_5$) would be 0.21%, while the formation of MoO_3 from Mo_2C would result in a mass increase of 1.88%. Based on the stability of Nb_2O_5 we can infer that Nb is most likely not fully reduced to niobium carbides (NbC and Nb_2C) under our reaction conditions.^{44–47} This will be discussed in more detail in the XPS section.

Finally, TGA investigations of the regenerated catalysts showed a carbon-related mass loss exclusively on 6Mo1Nb/HZSM-5 (see Fig. S14†). Accumulation of high-temperature coke despite oxidative regeneration at 450 °C was reported before. Both results by Kim *et al.*⁵⁸ and our own show no detrimental effect of these carbon species on catalyst activity. However, a correlation between this type of coke and the increased catalytic performance of 6Mo1Nb/HZSM-5 could not be confirmed.

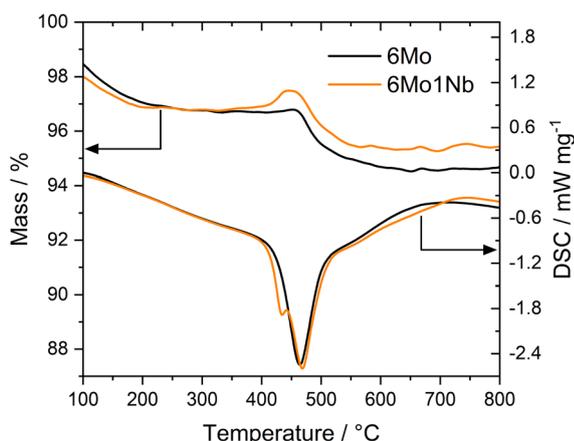


Fig. 3 Representative TG (top curves, left y-axis) and DSC (bottom curves, right y-axis) measurements over the temperature range from 100 to 800 °C on spent 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts after reaction for 360 min. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90% CH_4 + 10% N_2 , 1600 SCC $g_{cat}^{-1} h^{-1}$, 1 atm.

3.4 Reaction-induced changes in Mo nanoparticles

To evaluate the structural changes of 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 during the reaction as well as the differences therein upon doping by niobium, we used high resolution STEM measurements and EDS elemental mapping for the fresh and the spent catalysts. We evaluated the size of Mo nanoparticles from at least 300 particles on each sample. On the undoped catalyst surface (6Mo/HZSM-5) we showed the formation of MoO_x particles in the range from 0.5 to 5 nm with an average size of 1.6 ± 0.8 nm (see ref. 37). In addition, isolated monomeric oxo Mo sites as well as sub-nm Mo clusters were visible on the outer surface or inside micropores close to the surface of the zeolite framework. After the reaction bigger particles were observed with an average diameter of 5.8 ± 2.7 nm. At this point we can still observe the tiny nanostructures observed on the fresh catalyst.

On the Nb-doped catalyst (6Mo1Nb/HZSM-5) the fresh sample showed a broader size distribution in the range from 0.5 to 15 nm (see Fig. 4a, b and S15†) and an average particle size of



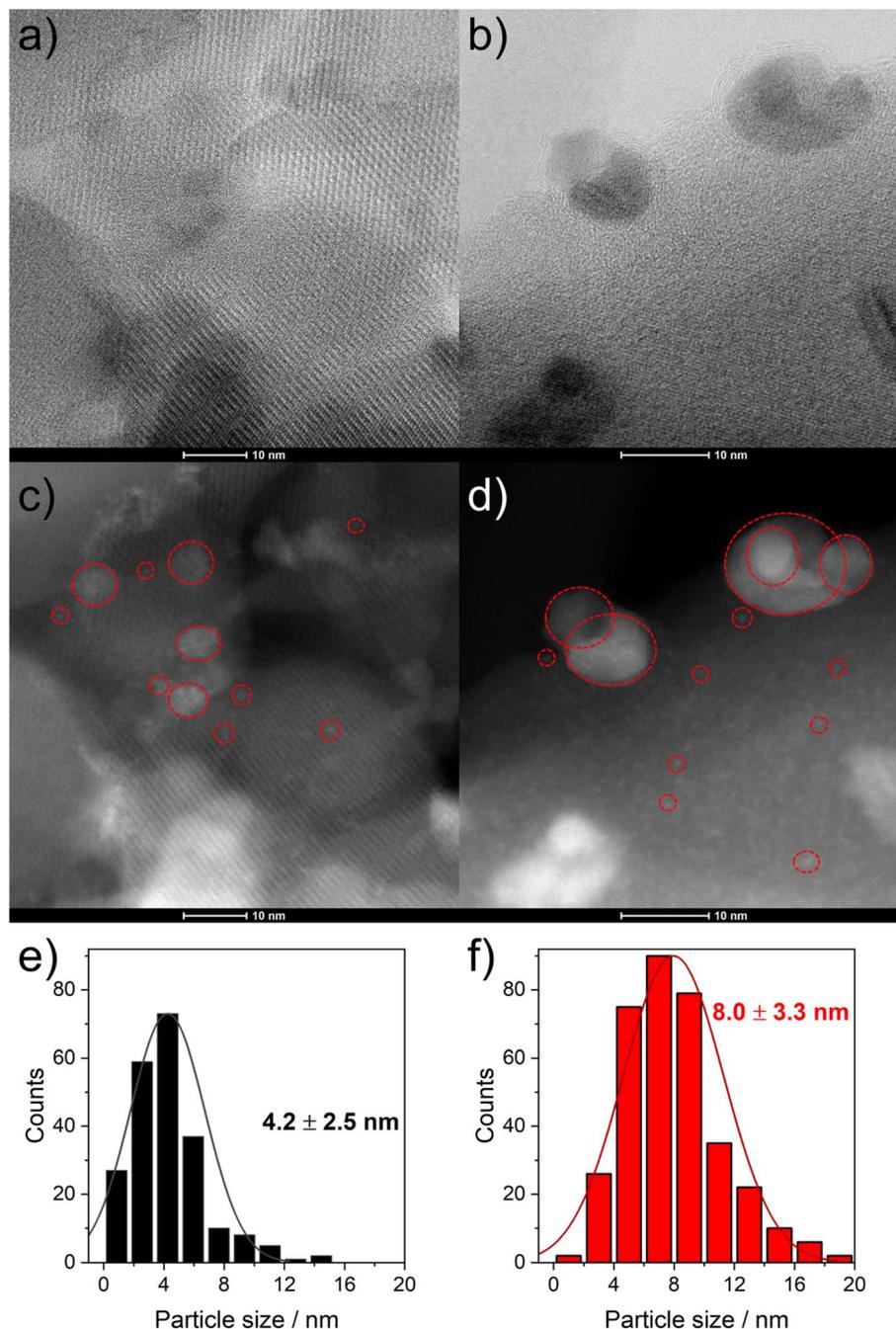


Fig. 4 STEM micrographs of the fresh ((a) bright field (BF); (c) dark field (HAADF)) and for the spent 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst ((b) BF; (d) HAADF) as well as the corresponding mixed Mo–Nb representative particle size distributions ((e) fresh catalyst; (f) spent catalyst). Individual particles in agglomerates were distinguished by Z-contrast. Selected particles are highlighted with red circles for visual clarity. The sub-nm particles visible in the HAADF images were not included in these statistics.

around 4.2 ± 2.5 nm. This is significantly larger than that of the undoped sample. It can be clearly seen on the high-resolution micrographs (Fig. S15[†]) and EDS maps (Fig. 5) of this sample that Nb is well mixed with MoO_x particles without visible segregation. This may be a reason for the increase in their average size. Still, a fraction of highly dispersed, possibly mixed MoO_x/NbO_x species can be traced on the high-resolution micrographs for both the fresh and the spent samples (see Fig. 4c and d). For the spent sample the STEM micrographs

indicate at first glance the formation of larger particles compared to the fresh sample (see Fig. 4c and d). Quantitatively the particle size distribution of this sample indicated the presence of a wider range of particle sizes between 1 nm and 19 nm, with the fraction of particles >8 nm being significantly larger than that observed on the fresh sample. This results in an average particle size of 8.0 ± 3.3 nm. Comparable results were found by Pasupulety and coworkers.³⁵



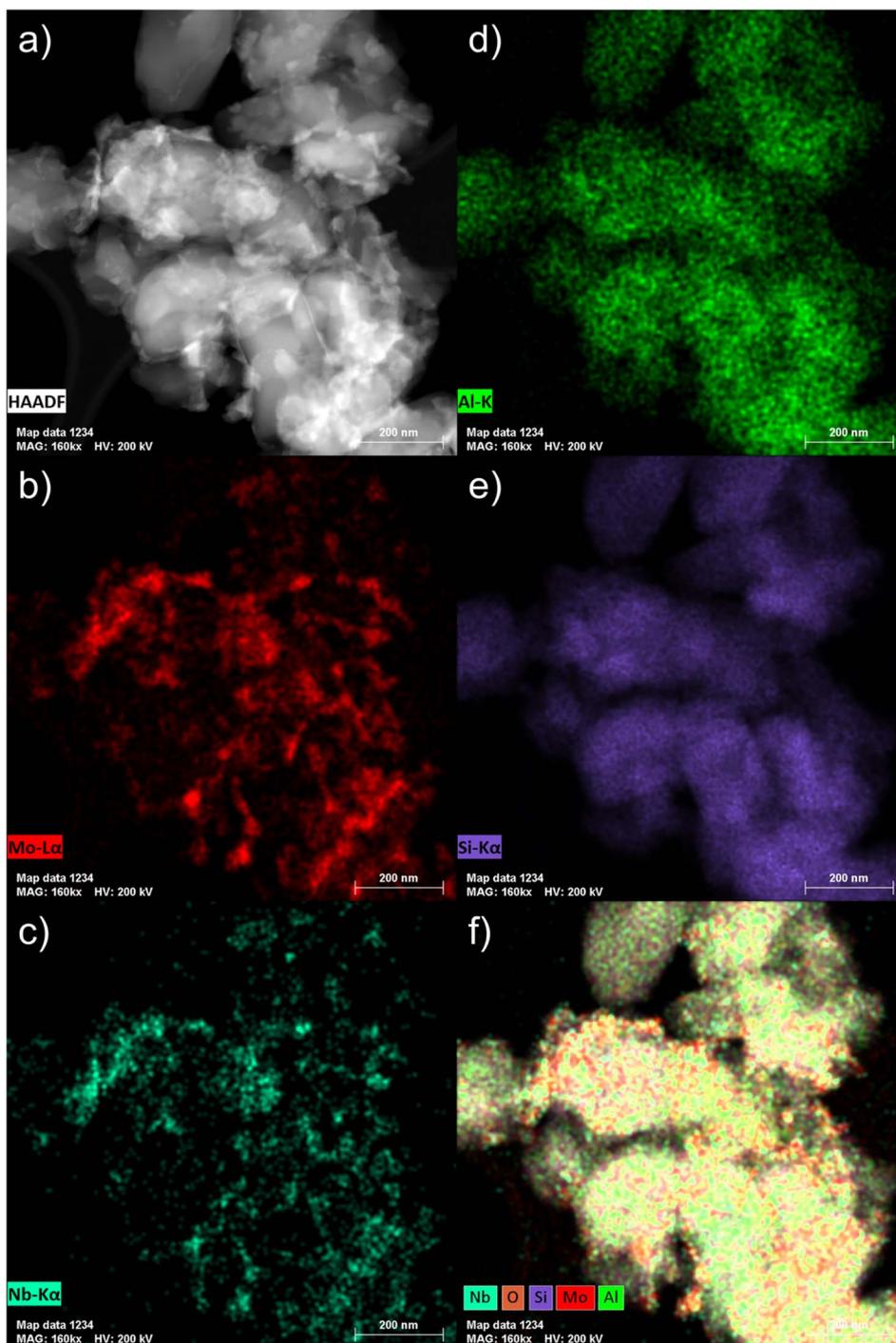


Fig. 5 STEM micrograph (a) and the corresponding EDS maps ((b) Mo $L\alpha$; (c) Nb $K\alpha$; (d) Al K ; (e) Si $K\alpha$; (f) overlay of O, Si, Al, Mo and Nb) of the fresh 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst.

Next, we coupled STEM with EDS mapping of different elements for the fresh (Fig. 5) and the spent catalysts (Fig. S16[†]). The comparison of the STEM micrograph in Fig. 5a with Nb $K\alpha$ and Mo $L\alpha$ maps (see Fig. 5c and b, respectively) shows that the visible particles are composed of intimately mixed Nb and Mo species. The high-resolution STEM micrographs taken of the Nb-doped catalyst after the reaction suggest similarly pronounced mixing of Nb with Mo species (see Fig. S17[†]). This

is confirmed by detailed EDS maps (see Fig. S16[†]). The spread of Nb as indicated by the Nb $K\alpha$ line suggests that it is homogeneously distributed not only on the surface but also inside the zeolite micropores (see Fig. 5c). Larger Mo–Nb agglomerates (visible in Fig. 5b) still contain a measurable amount of Nb. It should also be noted that both the Al and Si signals are homogeneously distributed which indicates that the structure of the zeolite is retained (see Fig. 5d and e as well as Fig. S4 and



S18† for XRD analysis). The overlay map indicates a more intense signal for the Mo K α line which is clearly related to the higher loading of Mo compared to Nb (Fig. 5f). Additionally, the intensity of Si or Al signals on the surface is much lower on the spent sample (see Fig. S16f†) than what can be observed in the overlay map of the fresh sample (see Fig. 5f). We also examined the spent 6Mo1Nb/HZSM-5 (see Fig. S17†) and especially the buildup of carbon using high resolution STEM for relatively larger Mo–Nb particles, about 10 nm (see Fig. S19†). The micrographs showed a thick layer of carbon on the outer surface in a size range of 1–1.5 nm. This observation agrees with our thermal analysis data collected on the doped and undoped catalysts as well as STEM results and reports by others on Mo/HZSM-5.⁴⁹ Specifically, particles on the zeolite surface were shown to exhibit a higher tendency to form carbon due to the lack of a shape-selective pore environment.^{37,59,60}

Lastly, we investigated the 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts after consecutive reaction and regeneration cycles. After a total of 24 h of time on stream (with cycles consisting of 6 h of reaction with methane and 45 min of regeneration in air) only minor average Mo or Mo–Nb particle growth could be observed for both samples compared to the spent samples after 360 min on stream (see Fig. S20 and S21†). Although catalysts retained a significant fraction of the smaller nanoclusters and isolated sites, a notably broadened size distribution was found. Stabilized sub-nm Mo clusters or isolated species were previously proposed as the active centers for this reaction.³⁷ Judging from the regeneration experiments (see Fig. 2), we can infer that the presence of Nb might extend the lifetime of these small active sites. A hint towards higher regeneration stability can also be derived from the N₂ sorption results, which showed a higher recovery of surface area and micropore volume for the Nb-doped catalyst compared to 6Mo/HZSM-5 (see Table S3 and Fig. S22†). Finally, we cannot exclude that more complex phenomena such as the dynamic redispersion/agglomeration of the tiny Mo/Mo–Nb clusters or the interconversion of oxy- and carbidic species would occur during the activation and reaction steps, which are essentially difficult to disentangle.

3.5 Insights into Mo and Nb speciation and the dominant oxidation state

We investigated the fresh, spent, and regenerated 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts by employing XPS measurements to elucidate the effect of Nb on the Mo active phase and their possible interplay during the reaction. The XPS spectra of the Mo 3d core level were deconvoluted according to procedures described by Murugappan and coworkers,⁶¹ which were also applied in our previous work.³⁷ The fresh catalysts contained mostly Mo⁶⁺ with small amounts of Mo⁵⁺ (see Fig. 6a). The surface concentration of Mo was higher for 6Mo1Nb/HZSM-5 than that observed for the undoped sample, mirroring the determined differences in surface particle size visible by STEM. It is important to note that Al concentration was reduced in turn (see Table 2). Furthermore, the ratio of Mo⁵⁺/Mo⁶⁺ increased in the Nb-doped sample. Our analysis revealed the presence of

several different oxidation states of Mo in the spent catalysts, ranging from Mo⁶⁺ to Mo²⁺, showing incomplete reduction of Mo and formation of carbidic and oxycarbidic species (see Fig. 6b). Similar surface concentrations for Mo²⁺ and Mo⁴⁺ could be found for both catalysts after the reaction at 700 °C for 360 min. The chosen deconvolution procedure assigns two doublets to Mo⁴⁺ cations, based on research proposing species with either more carbidic or oxidic characteristics.^{62,63} Overall, surface concentrations of Mo and Al were also almost equal in both samples. When compared to 6Mo/HZSM-5, the doped 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst exhibited a higher amount of Mo⁵⁺ species at all investigated reaction steps (see Table 2).

This suggests an improved reducibility of Mo in the presence of Nb. In this context, Jentoft *et al.*⁶⁴ reported a beneficial effect of Nb on the reduction and carburization temperatures of Mo. While not directly comparable due to the absence of methane, a similar effect was observed in our own H₂-TPR investigations where the high temperature reduction step is significantly diminished in favor of low-temperature processes (see Fig. S23†). This might indicate that while Mo⁶⁺ reduction occurs more thoroughly, further reduction is hindered by stabilization of intermediate Mo oxidation states by Nb. An interaction between Mo and Nb (electronic or coordinative in nature) might cause an increased concentration of Mo⁵⁺ as well, since this

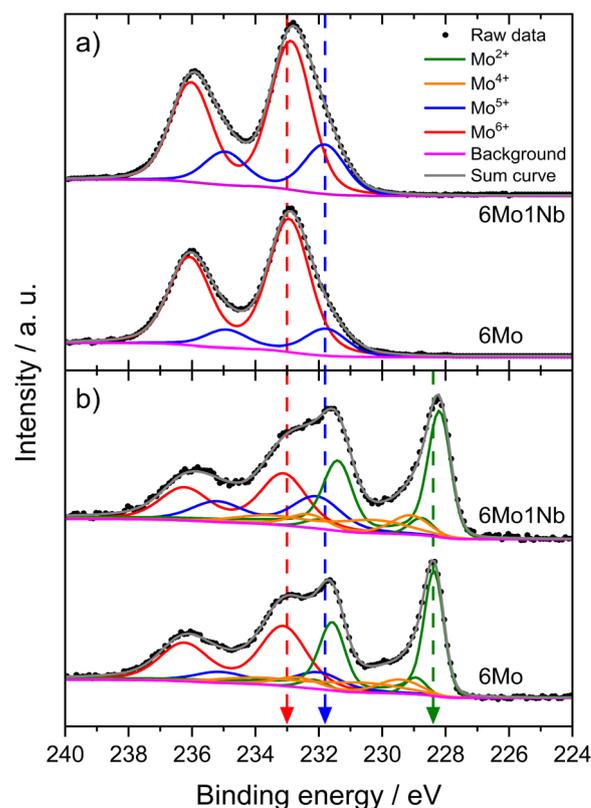


Fig. 6 Intensity-normalized XP spectra for the Mo 3d core level of fresh (a) and spent (b) 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90% CH₄ + 10% N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 1 atm, 6 h. Dashed lines were added as a visual guide.



Table 2 Surface concentrations of Mo, Nb, Al, Si and C on fresh, spent and regenerated (after four reaction/regeneration cycles) 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts in addition to fresh and spent 1Nb/HZSM-5 catalysts. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90% CH₄ + 10% N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 1 atm, 6 h. Regeneration: 450 °C, air, 1100 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 1 atm, 45 min

Sample	Surface concentration [at%]								
	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ²⁺	Nb	Al	Si	C	Si/Al
6Mo fresh	2.3	0.46	0	0	0	1.4	27.6	9.6	19.7
6Mo1Nb fresh	2.8	0.95	0	0	0.54	1.2	26.4	10.6	22.0
6Mo spent	0.49	0.15	0.23	0.57	0	1.4	23.6	31.3	16.9
6Mo1Nb spent	0.36	0.24	0.24	0.55	0.35	1.4	24.5	28.2	17.5
6Mo reg.	3.1	0.33	0	0	0	1.8	27.8	7.3	15.4
6Mo1Nb reg.	3.6	0.86	0	0	0.56	1.6	26.0	8.7	16.3
1Nb fresh	0	0	0	0	0.37	1.6	32.1	4.6	20.1
1Nb spent	0	0	0	0	0.20	1.2	23.9	5.8	19.9

effect is also observed in the fresh and regenerated samples. Both cases may be correlated to the slightly increased conversion of methane on 6Mo1Nb/HZSM-5. It should be noted at this point that XPS is a surface-sensitive method. Most active sites should be situated deep inside the micropores of the zeolite. However, it has been shown before that surface (XPS) and bulk (XAS) speciation of Mo in MDA catalysts are comparable.⁶⁰ Metallic Mo⁰ was not detected in contrast to reports from Pasupulety and coworkers.¹⁷ They performed *in situ* carburization in 20% CH₄/H₂ for 20 min and employed lower flow rates for a longer reaction time on stream (1800 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹ for 10 h), which might be a cause for their observation of fully reduced Mo. The lower surface concentration of C suggests a decreased tendency for coke formation on 6Mo1Nb/HZSM-5 during the MDA reaction, which is consistent with our findings from thermogravimetric analyses (see Table S2† and Fig. 3).

The Mo 3d XPS spectra of both regenerated catalysts are comparable to those of the fresh samples, showing the reoxidation of MoO_xC_y to the original Mo oxide species (see Fig. S24†). After four reaction/regeneration cycles the surface concentrations of Mo⁶⁺ were significantly increased for both catalysts compared to the fresh samples (see Table 2). The Mo⁵⁺ concentration was similar to that before regeneration, though the Mo⁵⁺/Mo⁶⁺ ratio decreased. Combined with the higher surface concentrations of Al, this observation suggests the occurrence of either Mo agglomeration or a partial dealumination of the zeolite framework and concomitant diffusion of Al and Mo species from the micropore system to the surface of the support. Damage to the zeolite support could not be detected through XRD measurements (see Fig. S18†). Thus, agglomeration of Mo or Mo–Nb into larger particles, which was also clearly visible by STEM, is more likely and would result in the exposure of Al sites.³⁷ Still, the higher Mo⁵⁺/Mo⁶⁺ ratio for 6Mo1Nb persists, further underlining a possible electronic or coordinative interaction between both transition metals.

For evaluation of Nb speciation in the doped catalyst before and after the reaction with methane, we first analyzed fresh and spent 1Nb/HZSM-5 samples. No change in the oxidation state for niobium was visible in this case (see Fig. S25†). This was

expected since no product formation was observed over 360 min on stream at 700 °C. Niobium oxide is known for its high reduction stability under a methane atmosphere.^{45,46} Hence, the observed decrease in the surface concentrations of Al, Si and Nb goes along with an increased concentration of oxygen.

Next, we investigated the binding energies of Nb in 6Mo1Nb/HZSM-5 before and after the reaction. In the fresh catalyst only Nb⁵⁺ could be detected (see Fig. 7). Contrary to the observations on 1Nb/HZSM-5, a significant reduction of the Nb took place over the course of the reaction in the presence of Mo, resulting in a multitude of different binding energies for the Nb 3d level. These can be attributed to Nb²⁺ species (NbO)³⁵ or NbC at 204.0 eV and oxycarbide species at 205.1 eV (presumed as Nb⁴⁺), which agrees with assignments reported by Gupta and coworkers.⁶⁵ This finding shows the activation of otherwise inert Nb₂O₅ by MoO_x or MoO_xC_y species under our chosen reaction conditions. A partial reduction of Nb on 6Mo1Nb/HZSM-5 during the MDA reaction was also reported by Pasupulety *et al.*,³⁵ though it is important to note that pre-carburization was not performed in our experiments. Interestingly, a completely new species of Nb was found at even higher binding energy (208.8 eV) than that of fully oxidized Nb₂O₅. Since the binding energy of Nb⁵⁺ species in the 1Nb/HZSM-5

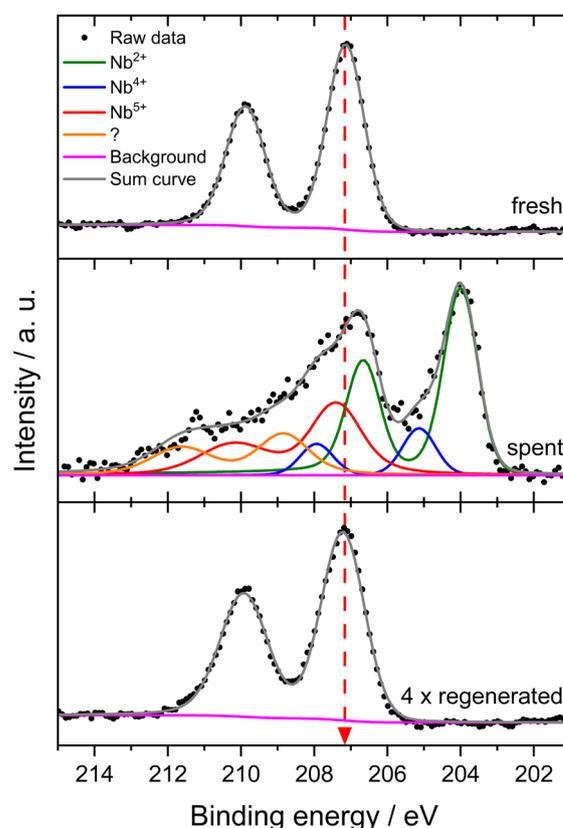


Fig. 7 Intensity-normalized XP spectra for the Nb 3d level of the 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst before the reaction (bottom), after the reaction with methane at 700 °C for 360 min (middle) and after four reaction/regeneration cycles. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90% CH₄ + 10% N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 1 atm, 6 h. Regeneration: 450 °C, air, 1100 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 1 atm, 45 min.



catalyst is shifted slightly higher than that in the bimetallic 6Mo1Nb sample (208.0 eV and 207.1 eV, respectively), an electronic interaction with Mo species is likely, although a more thorough investigation is needed. After oxidative regeneration, Nb₂O₅ was fully restored and exhibited no differences compared to the fresh catalyst.

3.6 *In situ* investigations on reduction/carburization effects of Nb

To further elucidate the possible interactions of Mo and Nb during MDA we expanded our analytical approaches with two different *in situ* methods. First, we investigated the dynamic change in Mo and Nb oxidation states *via in situ* NAP-XPS analogous to our previous investigations performed on 6Mo/HZSM-5.^{37,39} During the initial measurement in N₂ at 127 °C the surface composition of 6Mo1Nb/HZSM-5 was slightly different from that observed in the *ex situ* results, with the major fraction of Mo present as Mo⁶⁺ together with only a minor amount of Mo⁵⁺ (see Fig. 8d). Nb⁵⁺ was the only niobium species observed (see Fig. S26a†). Changing from inert gas to the CH₄ mixture resulted in an increased occurrence of Mo⁵⁺ without an apparent change in total Mo concentration (see Fig. 8a and Table S4†) and composition more similar to that of the *ex situ* sample. Upon heating to 627 °C the Nb-modified sample showed reduction of Mo⁶⁺ to Mo⁴⁺ (see Fig. 8b) with a simultaneous appearance of two additional Nb species already observed *ex situ* (see Fig. S26b†). While the Nb

signal at lower binding energy can be attributed to Nb⁴⁺, the species at higher binding energy (relative to Nb₂O₅) is likely a result of a direct electronic interaction with Mo. Interestingly, the concentration of Mo⁴⁺ reached a maximum after 70 min at 627 °C (relative time 2.92 h) and gradually decreased thereafter in favor of the formation of carbidic Mo species (labeled simply as Mo²⁺, although it was reported to include both MoC and Mo₂C⁶⁶). During the next 60 min (relative time 3–4 h) the concentration of Nb⁵⁺ species dropped significantly while contributions of Mo⁶⁺ and Mo⁴⁺ were mostly stable, supporting the proposed redox interaction of Mo and Nb.

By the end of the experiment around 30% of the observed Mo was carburized (see Fig. 8c and Table S4†) compared to 8% for the 6Mo/HZSM-5 catalyst under similar reaction conditions.³⁹ Additionally, binding energies for reduced Mo (Mo⁵⁺ to Mo²⁺) were shifted slightly lower in comparison, further supporting an interaction between Mo and Nb. The formation of carbidic Mo species was accompanied by a significant relative concentration increase in the Nb species at higher binding energy (up to 34% of detected Nb, see Fig. S26c†). Meanwhile, a higher concentration of carbidic C together with a lower amount of oxygen was found. We have observed a strong increase in the Mo total surface concentration for the undoped 6Mo/HZSM-5 catalyst under NAP reaction conditions before,³⁹ which was also apparent for the Nb-doped sample in this study. Despite its higher initial surface Mo concentration before the reaction

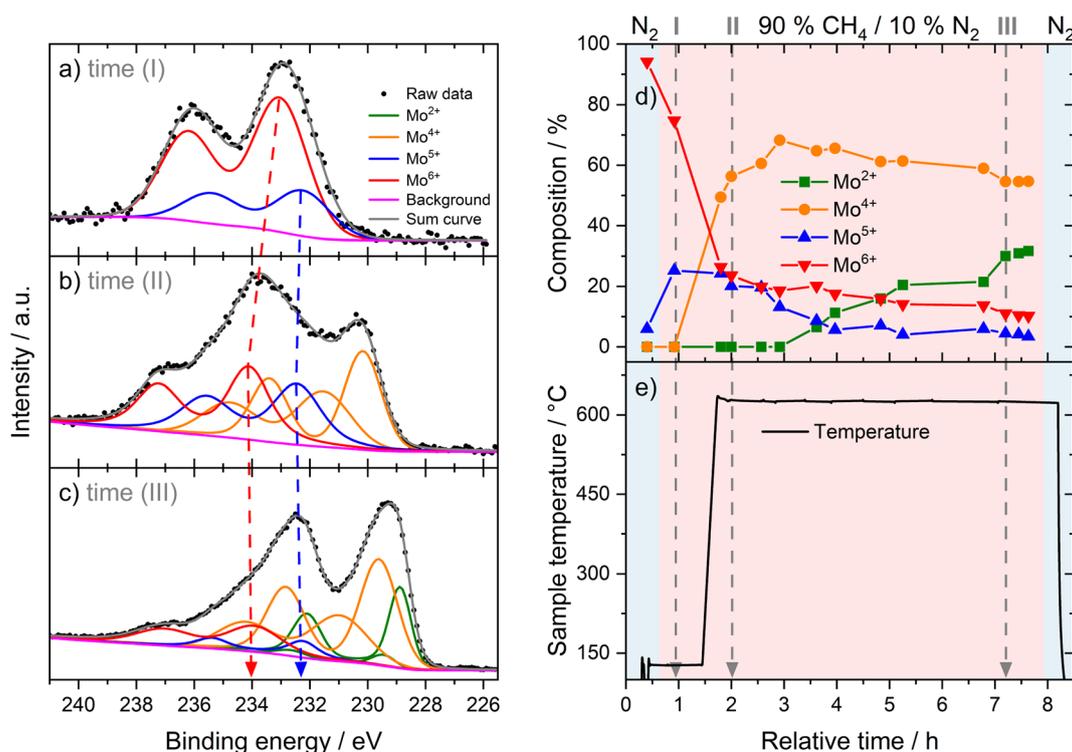


Fig. 8 *In situ* collected Mo 3d spectra at different times ((a) time (I) – 55 min@127 °C; (b) time (II) – 2.0 h@627 °C; (c) time (III) – 7.2 h@627 °C) showing the reduction of Mo during the NAP-XPS study of 6Mo1Nb/HZSM-5 at a total pressure of 2 mbar in the reaction atmosphere 90% CH₄/10% N₂. For higher temperatures a shift of about 1 eV to higher binding energies can be observed for the Mo⁶⁺ component. (d) Contribution of different oxidation states of Mo during *in situ* NAP-XPS study of the 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst during heating up and the subsequent reaction in 90% CH₄/10% N₂ (highlighted in light pink); (e) temperature program as a function of reaction time.



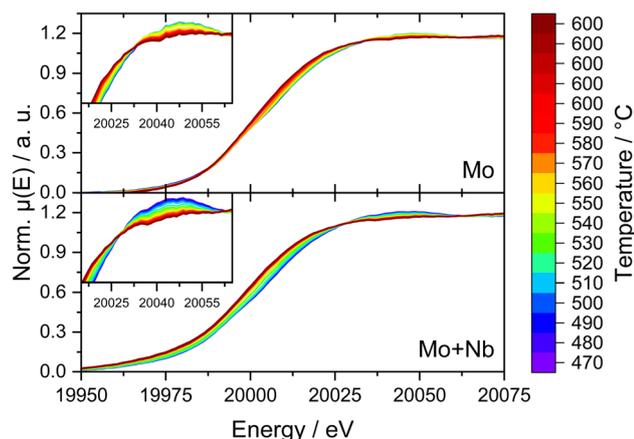


Fig. 9 Normalized XANES at the Mo K-edge recorded *in situ* of 6Mo/HZSM-5 (top) and 6Mo1Nb/HZSM-5 (bottom) during continuous heating. Curves depict the normalized sum of 10 measurements (60 s) in the range of $T \pm 5$ °C. Insets show zoom-ins on the edge features. Reaction conditions: 50 mL min⁻¹ 20% CH₄/N₂, 1 atm, heating rate 10 °C min⁻¹, heating from RT to 600 °C.

compared to 6Mo/HZSM-5 (see Table 2), the 6Mo1Nb/HZSM-5 sample showed a $\approx 22\%$ lower total concentration of Mo after comparable reaction times (see Table S4† and ref. 39). This suggests a higher retention of Mo inside the pores under the employed reaction conditions. From our *ex situ* XPS investigations a similar effect can be concluded, as the $\approx 36\%$ higher surface Mo concentration on the fresh 6Mo1Nb/HZSM-5 sample resulted in an almost identical total concentration after 6 h of MDA reaction compared to undoped 6Mo/HZSM-5 (see Table 2). According to Jentoft *et al.*,⁶⁴ who noticed a more facile carburization of Mo mixed with Nb, a stable MoC/NbC mixed carbide phase can be formed. Since deeply carburized Mo₂C was reported to detach from zeolite acid sites,⁶⁷ we propose an increased stability of molybdenum(IV) carbide in MDA by doping with niobium.

Due to the possible limitations of NAP-XPS (*i.e.*, the pressure gap and surface sensitivity), we decided to expand our investigations to a bulk characterization method applicable under realistic

reaction conditions. Therefore, we carried out *in situ* dispersive XAS studies at the Mo K-edge on both the 6Mo/HZSM-5 and the 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts. We followed the change of the Mo K-edge region (XANES) during heating from RT to 600 °C in 20% CH₄/N₂ to achieve a reasonable time resolution of the reduction/carburization step. Below 470 °C no reaction with methane occurred and no changes in the X-ray absorption were visible. Beginning at 490 °C we observed the onset of the reduction of Mo⁶⁺ ions to lower oxidation states (Mo⁵⁺/Mo⁴⁺) on the 6Mo1Nb sample, while this change only happened at temperatures >520 °C for the Nb-free catalyst (see Fig. 9). This is in line with findings by Jentoft *et al.*⁶⁴ who reported a significant decrease in the carburization temperature of MoO₃ by addition of Nb₂O₅ in a similar ratio to our catalyst. They confirmed the formation of a single-phase mixed metal carbide made up of MoC and NbC with cubic structure which we assume is a possible explanation for the observed intimate mixing of Mo and Nb in our EDS investigations (see Fig. 5). As temperature increases, the XANES edge of 6Mo/HZSM-5 shifted only slightly to lower energies (Fig. 9, upper layer), while the change for 6Mo1Nb/HZSM-5 is more severe (Fig. 9, bottom layer). Further heating and isothermal treatment at 600 °C did not lead to any more visible changes in the X-ray absorption of both catalysts.

An explanation for this behavior can be discovered when looking at the first derivative of the XANES spectra (see Fig. 10). Both samples exhibited a maximum at 20007 eV (corresponding to MoO₃ species), whereas only the unmodified 6Mo/HZSM-5 showed a second maximum at 19994 eV. The latter can be assigned to a pre-peak transition associated with tetrahedrally coordinated Mo species.⁶⁸ These species are hardly visible in the Nb-doped catalyst, suggesting the presence of Mo in a mainly octahedral environment. Following the reduction/carburization these maxima converged, leading to a singular broad maximum centered at ≈ 20001 eV (width ≈ 20 eV) for 6Mo/HZSM-5. This suggests the presence of a multitude of different Mo species ranging from Mo⁶⁺ to Mo²⁺ in the working catalyst, comparable to our XPS results (see Fig. 6 and 8). However, the reaction of 6Mo1Nb/HZSM-5 with methane yields a denser maximum (width ≈ 13 eV) centered at ≈ 19999 eV. Since the observed

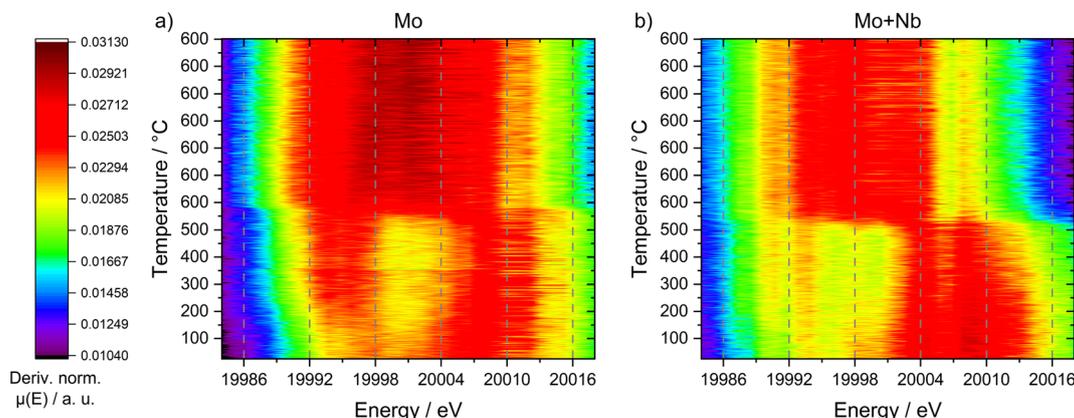


Fig. 10 Heatmap depictions of the first derivative of all recorded XANES measurements during the temperature-programmed reaction of 6Mo/HZSM-5 (a) and 6Mo1Nb/HZSM-5 (b) with 50 mL min⁻¹ 20% CH₄/N₂ at 1 atm and a heating rate of 10 °C min⁻¹.



absorption edge as well as the derivative maximum shifted more significantly for the niobium-doped sample, it can be argued that the reduction of Mo^{6+} species happens more easily and uniformly compared to the undoped catalyst. The reduced broadness of the derivative maximum after reduction/carburization infers a more narrow distribution of Mo oxidation states in addition to fewer Mo–O species in the presence of Nb. Together with the observed reduction of Nb_2O_5 only with Mo (see Fig. 7) a significant interaction between both elements is likely. Due to their similar derivative XANES maxima an exact differentiation between MoC and Mo_2C is not possible from this data (see Fig. S27†). However, the observed mixing of Mo with Nb inside the micropores might create sufficient local Mo/Nb ratios to enable the stabilization of a MoC/NbC mixed carbide.⁶⁴

4. Discussion

In this section we would like to first summarize and highlight the most important findings obtained from different measurements and connect them to draw a more comprehensive mechanistic overview of the Nb-doping effect on the activity of the Mo/HZSM-5 catalysts for the dehydroaromatization of methane. These can be listed as follows:

(i) The catalytic activity of the Mo/HZSM-5 catalysts for the MDA can be improved by doping with Nb especially under reaction conditions with lower conversions (low temperature down to 600 °C or a high space velocity of 4800 SCC $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{h}^{-1}$). This is associated with a pronounced enhancement in benzene productivity for the Nb-doped Mo/HZSM-5 catalysts.

(ii) Based on thermal analysis measurements (TGA/DSC) the Nb-doped catalyst exhibits a slight decrease in the tendency for the buildup of coke species (carbon) but at the same time it shows enhanced oxidation of MoC_x species.

(iii) Electron microscopy reveals intimate mixing of Mo and Nb oxides on the doped catalyst, as well as the presence of subnanometer particles at all stages of reaction similar to the undoped sample; the average particle size of MoNbO_x in 6Mo1Nb/HZSM-5 before and after reaction with methane is larger than that of MoO_x in 6Mo/HZSM-5, while the relative particle growth under reaction conditions is less pronounced (4.2 → 8.0 nm for 6Mo1Nb, 1.6 → 5.8 nm for 6Mo).

(iv) Oxidative regeneration restores activity for both 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5; the presence of Nb increases the stability of the catalyst against irreversible deactivation.

(v) Surface analysis with XPS indicated that Mo is mainly present as Mo^{6+} (with a small fraction of Mo^{5+}) for both fresh 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5; larger surface particles observed by STEM led to an increased Mo surface concentration.

(vi) After the reaction, both the doped and undoped catalysts exhibit similar overall Mo surface concentrations but differ in the distribution of oxidation states; the observable increase in the $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{6+}$ ratio for the Nb-doped sample refers to interaction of Nb with MoO_x species.

(vii) Oxidative regeneration restores the originally present MoO_x species; the Nb-doped catalyst retains its higher relative Mo^{5+} content.

(viii) *In situ* NAP-XPS experiments show an increased degree of Mo carburization on the Nb-doped catalyst, while a relatively decreased Mo surface concentration compared to the undoped catalyst suggests a lower likelihood of deep reduction during the reaction.

(ix) *In situ* Mo K-edge XANES measurements show more facile reduction of Mo^{6+} as indicated by changes at lower temperature in the presence of Nb; formation of a more uniform carbidic phase is suggested by the width of the derivative feature compared to the undoped 6Mo/HZSM-5.

According to the detailed analysis of the undoped and the Nb doped catalysts, we propose that electron transfer occurs between Nb and Mo species. An electronic interaction between Mo and Nb can be deduced based on the binding energy shifts of both Mo 3d and Nb 3d in the bimetallic catalyst compared to the respective monometallic samples. The interaction between both metals is made possible due to the intimate mixing of Mo and Nb on the 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst as observed in EDS measurements (see Fig. 5). In this redox process, Nb is reduced and Mo is concurrently oxidized. Nb was proven to not be reducible by hydrocarbons and barely reducible by molecular hydrogen below 900 °C, so reduction by Mo-activated CH_x species is unlikely.^{45,46} This interaction was especially visible during *in situ* NAP-XPS measurements (see Fig. 8 and S26†), as reduction and noticeable binding energy shifts of both Mo and Nb occurred simultaneously. Due to the existence of the activation period (reduction of Mo^{6+} by CH_4) at the beginning of the MDA reaction, it is generally assumed that Mo^{6+} species are not active for C–C coupling reactions and at least partial reduction to lower oxidation states ($\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}/\text{Mo}^{2+}$) is necessary for C_{2+} hydrocarbon formation. Pre-reduction with H_2 or CO was reported to shorten or eliminate the activation period for the catalyst.⁶⁹ The subsequent occurrence of aromatic products and their increase in selectivity over time is the so-called induction period, which was related to the formation of (oxy)-carbide active sites.^{70,71} In recent studies larger carbonaceous species were proposed as a key intermediate for benzene production *via* hydrogenolysis and radical reactions.^{53,60,72,73} In this case, the induction period was referred to as the buildup of a hydrocarbon pool. The observed redox interaction between Nb and Mo would explain the slightly delayed formation of aromatics and an prolonged formation of CO with 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts clearly visible at 600 °C (see Fig. S10†), as the generation of active sites and aromatic precursors is slowed by reoxidation of MoO_xC_y and MoC_x .⁶⁷ As an example, Lai *et al.* found reoxidation of Mo to be the cause of quenched aromatic yields when co-feeding CO_2 to the MDA reaction.⁷⁴

While oxidation of active sites might appear counterproductive, it can be concluded from the presented results that the redox interaction of Mo and Nb increases the stabilization and lifetime of intermediate Mo oxidation states which seem to have a pronounced impact on catalytic performance of the Mo/HZSM-5 catalysts. It was proposed that completely carburized Mo species (Mo_2C) are not active towards aromatics formation, but rather produce aliphatics instead. This was correlated by Lezcano-González *et al.* to a detachment of deeply reduced Mo carbides from the Brønsted acid sites of the zeolite.⁶⁷ This leads



to the loss of both electronic stabilization and pore-induced shape selectivity due to diffusion and surface agglomeration. The assumed critical role of Brønsted acid sites in C_{2+} oligomerization during the MDA reaction^{75–77} has been disputed in the recent literature. Kosinov *et al.*¹⁶ found that aromatization of methane is possible without any acid sites present in the catalyst. The acid sites on HZSM-5 are rather proposed to disperse and stabilize Mo species finely inside the zeolite micropores. We have recently demonstrated further dispersion of Mo upon first contact with methane *via* ²⁷Al MAS NMR, so the initial state of Mo is not easily relatable to the catalyst performance under reaction conditions.³⁷

The intimate mixing and interaction of Mo and Nb species confirmed by STEM/EDS and XPS investigations, together with the observation of homogeneous carburization of Mo in the presence of Nb at lower temperatures by XANES measurements, suggest that a Mo–Nb mixed carbide is formed during MDA. This is supported by the simultaneous reduction and change in speciation of both Mo and Nb visible in NAP-XPS. As seen from our experimental results, methane conversion is thermodynamically controlled in the temperature range studies. In this case Nb did not affect the time-on-stream behaviour. Formation of aliphatic products such as ethylene or ethane is also mostly unchanged. Production of aromatics, however, was generally higher with Nb, suggesting improved kinetics especially visible at low methane conversions where subsequent product condensation is less likely. Jentoft *et al.*⁶⁴ found that mixed Mo–Nb carbide allows for more facile creation of carbon vacancies. Isotopic labeling experiments by Vollmer *et al.*⁷⁸ have shown the direct incorporation of carbidic carbon into the MDA products, suggesting a Mars–van-Krevelen-like interaction with a formed hydrocarbon pool. With this in mind, we tend to propose an improved carbon exchange from transition metal carbides into aromatic products as a possible explanation for the increased benzene productivities observed for 6Mo1Nb/HZSM-5. While autonomous aromatization activity of reduced Nb species cannot be completely excluded, reactivity of Mo and Nb cannot be clearly separated in the doped catalyst.

The proposed redox interaction between Nb and Mo might also be responsible for the measurably increased catalyst stability against long-term irreversible deactivation mechanisms. Judging from the surface concentrations determined by XPS and the particle sizes observed in STEM analyses, the abundance of surface Mo is not a direct indicator for catalyst activity. It should be noted that the MoNb average particle size (for the doped 6Mo1Nb/HZSM-5) was, at all investigated reaction states, higher than that of the reference sample. Despite this observation 6Mo1Nb/HZSM-5 was proven to be almost universally more active for benzene formation. It can thus be concluded that surface Mo–Nb particles do not contribute significantly towards the desired reaction, but rather subnanometer-sized centers inside the micropores are responsible. The significantly higher concentration of Mo^{5+} (commonly associated with Al-stabilized Mo) in the fresh and regenerated 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts might indicate that Nb improves the anchoring of Mo onto the zeolitic acid sites or by itself presents an anchoring site. Through stabilization of

intermediate Mo oxidation states by Nb (*i.e.*, formation of mixed Mo–Nb carbide) during the reaction, deep reduction to Mo^{2+} could be partially avoided, which would otherwise lead to detachment of the active site from the framework aluminium.^{60,67} Based on our *in situ* experiments, which suggest a lower occurrence of Mo-bound oxygen and stronger retention of Mo species inside the zeolite pores in the presence of Nb, it can be concluded that the abundance of stabilized carbidic Mo is increased, in turn reducing the likelihood of active site loss by surface diffusion and agglomeration. The more facile oxidation of mixed Mo–Nb carbide in 6Mo1Nb/HZSM-5 compared to the undoped sample (see Fig. 3) might also assist in an increased regenerability. Therefore, we conclude that despite the observably increased surface particle size of 6Mo1Nb/HZSM-5, the actual concentration of active sites inside the zeolite pores after each regeneration step is higher than that for the unmodified 6Mo/HZSM-5.

One other possible explanation for the beneficial effect of Nb would be a decreased rate of dealumination of the zeolite framework during the reaction or regeneration. This loss of tetrahedral Al species is most likely caused by the oxidative regeneration step,²⁸ although the Si/Al ratios measured by XPS are reduced in the spent samples as well. This can be explained by surface coverage of Si with carbon deposits. Due to the Nb-catalyzed oxidation of Mo at lower temperatures (visible in TGA, see Fig. 3) the formation of $Al_2(MoO_4)_3$ could possibly be reduced in favor of a Mo–Nb mixed oxide. The initial absence of tetrahedrally coordinated Mo during our XAS investigations on the Nb-doped catalyst might be associated with a Mo–Nb mixed oxide. However, additional XRD measurements (see Fig. S18†) did not show any significant loss of crystallinity, making dealumination less likely. Furthermore, minor changes to framework aluminium are difficult to analyze and might not be conclusive in regard to a structure–reactivity relationship in MDA.^{18,71,79}

5. Conclusions

In total we conclude that the doping of a 6.3 wt% Mo/HZSM-5 catalyst with a small amount of Nb (1 wt%) enhances the activity and stability of these catalysts for the dehydroaromatization of methane, with a measurable impact on the yield of aromatics especially at low reaction temperatures and increased space velocities. In addition, doping with Nb enhanced the regenerability of the catalyst *via* oxidative treatment. The improved catalytic performance was associated with a more facile conversion of MoO_x to active Mo–Nb carbide species and their stabilization under reaction and regeneration conditions which extends the lifetime productivity of the catalyst. While a complete solution to the deactivation of MDA catalysts is still a highly sought-after target, these results will help broaden the scope of applicable dopants and further understand and control the catalytic properties of Mo-based catalysts for this reaction and similar chemical conversions based on catalysts using zeolitic frameworks. This gives a positive outlook for further optimizations in regard to productivity and regenerability, as well as potential industrial applications.



Conflicts of interest

The authors declare no conflicts of interest.

Acknowledgements

This work was financed by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) (Grants: 351914377 and 442613239). XAS measurements were performed at the BAMline at the BESSY-II storage ring (Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie, HZB). We thank Dr Kirill Yusenko, Ralf Britzke, Michael Sintschuk, and Sven Schlau (BAM) for technical support at the beamline. We thank Reinhard Eckelt for N₂ adsorption experiments, Anja Simmula for ICP-OES analyses, Dr Hanan Atia for NH₃-TPD measurements, as well as Dr Henrik Lund and Kathleen Schubert for XRD experiments.

References

- K. Kaygusuz, *J. Eng. Res. Appl. Sci.*, 2015, **4**, 317–327.
- E. V. Kondratenko, T. Peppel, D. Seeburg, V. A. Kondratenko, N. Kalevaru, A. Martin and S. Wohlrab, *Catal. Sci. Technol.*, 2017, **7**, 366–381.
- A. M. Abdel-Mageed and S. Wohlrab, *Catalysts*, 2022, **12**, 16.
- S. Chen and A. M. Abdel-Mageed, *Int. J. Hydrogen Energy*, 2023, **48**, 24915–24935.
- P. Weiland, *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 2010, **85**, 849–860.
- U. Dingerdissen, A. Martin, D. Herein and H. J. Wernicke, in *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp, Wiley-VCH, Weinheim, 2nd edn, 2008, vol. 1, pp. 37–56.
- A. Farsi and S. S. Mansouri, *Arabian J. Chem.*, 2016, **9**, S28–S34.
- J. H. Lunsford, *Catal. Today*, 2000, **63**, 165–174.
- R. Horn and R. Schloegl, *Catal. Lett.*, 2015, **145**, 23–39.
- M. Ahlquist, R. J. Nielsen, R. A. Periana and W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.*, 2009, **131**, 17110–17115.
- P. M. Bijani, M. Sohrabi and S. Sahebdehfar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 572–581.
- S. Majhi, P. Mohanty, H. Wang and K. K. Pant, *J. Energy Chem.*, 2013, **22**, 543–554.
- J. J. Spivey and G. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, **43**, 792–803.
- P. Schwach, X. Pan and X. Bao, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 8497–8520.
- K. Sun, D. M. Ginosar, T. He, Y. Zhang, M. Fan and R. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, **57**, 1768–1789.
- N. Kosinov, F. J. A. G. Coumans, E. A. Uslamin, A. S. G. Wijkema, B. Mezari and E. J. M. Hensen, *ACS Catal.*, 2017, **7**, 520–529.
- N. Pasupulety, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, H. Driss and L. A. Petrov, *Arabian J. Chem.*, 2020, **13**, 5199–5207.
- C. H. L. Tempelman and E. J. M. Hensen, *Appl. Catal., B*, 2015, **176–177**, 731–739.
- V. I. Zaikovskii, A. V. Vosmerikov, V. F. Anufrienko, L. L. Korobitsyna, E. G. Kodenev, G. V. Echevskii, N. T. Vasenin, S. P. Zhuravkov, E. V. Matus, Z. R. Ismagilov and V. N. Parmon, *Kinet. Catal.*, 2006, **47**, 389–394.
- Y. Song, Q. Zhang, Y. Xu, Y. Zhang, K. Matsuoka and Z.-G. Zhang, *Appl. Catal., A*, 2017, **530**, 12–20.
- Y. Xu, Y. Song and Z.-G. Zhang, *Catal. Today*, 2017, **279**, 115–123.
- H. Liu, S. Yang, J. Hu, F. Shang, Z. Li, C. Xu, J. Guan and Q. Kan, *Fuel Process. Technol.*, 2012, **96**, 195–202.
- E. V. Matus, O. B. Sukhova, I. Z. Ismagilov, V. I. Zaikovskii, M. A. Kerzhentsev, Z. R. Ismagilov, K. D. Dosumov and A. G. Mustafin, *Eurasian Chem.-Technol. J.*, 2010, **12**, 1–8.
- M. T. Portilla, F. J. Llopis and C. Martinez, *Catal. Sci. Technol.*, 2015, **5**, 3806–3821.
- N. Kosinov, F. J. A. G. Coumans, E. Uslamin, F. Kapteijn and E. J. M. Hensen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 15086–15090.
- S. Herzog, K. Gustav and J. Strähle, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, ed. G. Brauer, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3rd edn, 1981, vol. 3, pp. 1543–1544.
- H. C. Zeng, *J. Cryst. Growth*, 1998, **186**, 393–402.
- N. Kosinov, F. J. A. G. Coumans, G. Li, E. Uslamin, B. Mezari, A. S. G. Wijkema, E. A. Pidko and E. J. M. Hensen, *J. Catal.*, 2017, **346**, 125–133.
- P. Tan, *Appl. Catal., A*, 2019, **580**, 111–120.
- V. Abdelsayed, D. Shekhawat and M. W. Smith, *Fuel*, 2015, **139**, 401–410.
- A. K. Aboul-Gheit, A. E. Awadallah, A. A. Aboul-Enein and A.-L. H. Mahmoud, *Fuel*, 2011, **90**, 3040–3046.
- S. Burns, J. S. J. Hargreaves, P. Pal, K. M. Parida and S. Parija, *Catal. Today*, 2006, **114**, 383–387.
- S. Liu, Q. Dong, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *Chem. Commun.*, 1997, 1455–1456, DOI: [10.1039/A702731A](https://doi.org/10.1039/A702731A).
- S. Ma, X. Guo, L. Zhao, S. Scott and X. Bao, *J. Energy Chem.*, 2013, **22**, 1–20.
- N. Pasupulety, A. A. Al-Zahrani, M. A. Daous, H. Driss and L. A. Petrov, *J. Mater. Res. Technol.*, 2021, **14**, 363–373.
- A. C. C. Rodrigues and J. L. F. Monteiro, *React. Kinet., Mech. Catal.*, 2012, **105**, 441–450.
- S. Peters, C. Rieg, S. Bartling, M. Parlinska-Wojtan, M. Dyballa, S. Wohlrab and A. M. Abdel-Mageed, *ACS Catal.*, 2023, 13056–13070, DOI: [10.1021/acscatal.3c02385](https://doi.org/10.1021/acscatal.3c02385).
- A. Guilherme Buzanich, M. Radtke, K. V. Yusenko, T. M. Stawski, A. Kulow, C. T. Cakir, B. Röder, C. Naese, R. Britzke, M. Sintschuk and F. Emmerling, *J. Chem. Phys.*, 2023, **158**, 244202.
- S. Peters, B. Kunkel, C. T. Cakir, A. Kabelitz, S. Witte, T. Bernstein, S. Bartling, M. Radtke, F. Emmerling and A. M. Abdel-Mageed, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 12120–12123.
- T. Kubota, N. Oshima, Y. Nakahara, M. Yanagimoto and Y. Okamoto, *J. Jpn. Pet. Inst.*, 2006, **49**, 127–133.
- V. Abdelsayed, M. W. Smith and D. Shekhawat, *Appl. Catal., A*, 2015, **505**, 365–374.
- Y. Lai and G. Veser, *Environ. Prog. Sustainable Energy*, 2016, **35**, 334–344.



- 43 C. Karakaya and R. J. Kee, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2016, **55**, 60–97.
- 44 G. Brauer and A. Simon, in *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, ed. G. Brauer, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 3rd edn, 1981, vol. 3, pp. 1462–1476.
- 45 V. L. S. Teixeira da Silva, E. I. Ko, M. Schmal and S. T. Oyama, *Chem. Mater.*, 1995, **7**, 179–184.
- 46 V. L. S. Teixeira da Silva, M. Schmal and S. T. Oyama, *J. Solid State Chem.*, 1996, **123**, 168–182.
- 47 I. E. Wachs, L. E. Briand, J.-M. Jehng, L. Burcham and X. Gao, *Catal. Today*, 2000, **57**, 323–330.
- 48 D. Ma, D. Wang, L. Su, Y. Shu, Y. Xu and X. Bao, *J. Catal.*, 2002, **208**, 260–269.
- 49 E. V. Matus, I. Z. Ismagilov, O. B. Sukhova, V. I. Zaikovskii, L. T. Tsikoza, Z. R. Ismagilov and J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, **46**, 4063–4074.
- 50 B. M. Weckhuysen, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *Catal. Lett.*, 1998, **52**, 31–36.
- 51 Y. Song, Y. Xu, Y. Suzuki, H. Nakagome and Z.-G. Zhang, *Appl. Catal., A*, 2014, **482**, 387–396.
- 52 N. Kosinov, E. A. Uslamin, F. J. A. G. Coumans, A. S. G. Wijkema, R. Y. Rohling and E. J. M. Hensen, *ACS Catal.*, 2018, **8**, 8459–8467.
- 53 A. Beuque, H. Hao, E. Berrier, N. Batalha, A. Sachse, J.-F. Paul and L. Pinard, *Appl. Catal., B*, 2022, **309**, 121274.
- 54 B. S. Liu, L. Jiang, H. Sun and C. T. Au, *Appl. Surf. Sci.*, 2007, **253**, 5092–5100.
- 55 N. Kosinov, E. A. Uslamin, L. Meng, A. Parastaev, Y. Liu and E. J. M. Hensen, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **58**, 7068–7072.
- 56 C. Bornes, J. A. Amelse, M. Peacock, C. L. Marshall, M. M. Schwartz, C. F. G. C. Geraldles, J. Rocha and L. Mafra, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, **2020**, 1860–1866.
- 57 M. Ziolek and I. Sobczak, *Catal. Today*, 2017, **285**, 211–225.
- 58 S. J. Han, S. K. Kim, A. Hwang, S. Kim, D.-Y. Hong, G. Kwak, K.-W. Jun and Y. T. Kim, *Appl. Catal., B*, 2019, **241**, 305–318.
- 59 N. Wang, X. Dong, L. Liu, D. Cai, Q. Cheng, J. Wang, Y. Hou, A.-H. Emwas, J. Gascon and Y. Han, *Cell Rep. Phys. Sci.*, 2021, **2**, 100309.
- 60 N. Kosinov, A. S. Wijkema, E. Uslamin, R. Rohling, F. J. Coumans, B. Mezari, A. Parastaev, A. S. Poryvaev, M. V. Fedin and E. A. Pidko, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2018, **57**, 1016–1020.
- 61 K. Murugappan, E. M. Anderson, D. Teschner, T. E. Jones, K. Skorupska and Y. Román-Leshkov, *Nat. Catal.*, 2018, **1**, 960–967.
- 62 B. Frank, T. P. Cotter, M. E. Schuster, R. Schlögl and A. Trunschke, *Chem.–Eur. J.*, 2013, **19**, 16938–16945.
- 63 J. Baltrusaitis, B. Mendoza-Sanchez, V. Fernandez, R. Veenstra, N. Dukstiene, A. Roberts and N. Fairley, *Appl. Surf. Sci.*, 2015, **326**, 151–161.
- 64 A. Mehdad, R. E. Jentoft and F. C. Jentoft, *J. Catal.*, 2017, **351**, 161–173.
- 65 A. Gupta, M. Mittal, M. K. Singh, S. L. Suib and O. P. Pandey, *Sci. Rep.*, 2018, **8**, 13597.
- 66 C. Wan, Y. N. Regmi and B. M. Leonard, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 6407–6410.
- 67 I. Lezcano-González, R. Oord, M. Rovezzi, P. Glatzel, S. W. Botchway, B. M. Weckhuysen and A. M. Beale, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2016, **55**, 5215–5219.
- 68 A. Gaur, M. Stehle, K. V. Raun, J. Thrane, A. D. Jensen, J.-D. Grunwaldt and M. Høj, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2020, **22**, 11713–11723.
- 69 B. M. Weckhuysen, D. Wang, M. P. Rosynek and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, 1998, **175**, 338–346.
- 70 D. Wang, J. H. Lunsford and M. P. Rosynek, *J. Catal.*, 1997, **169**, 347–358.
- 71 M. Rahman, A. Sridhar and S. J. Khatib, *Appl. Catal., A*, 2018, **558**, 67–80.
- 72 I. Vollmer, N. Kosinov, Á. Szécsényi, G. Li, I. Yarulina, E. Abou-Hamad, A. Gurinov, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia and J.-L. Hazemann, *J. Catal.*, 2019, **370**, 321–331.
- 73 G. Li, I. Vollmer, C. Liu, J. Gascon and E. A. Pidko, *ACS Catal.*, 2019, **9**, 8731–8737.
- 74 P. Tan, K. W. Wong, C. T. Au and S. Y. Lai, *Appl. Catal., A*, 2003, **253**, 305–316.
- 75 C. Karakaya, S. H. Morejudo, H. Zhu and R. J. Kee, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2016, **55**, 9895–9906.
- 76 S. Liu, L. Wang, R. Ohnishi and M. Ichikawa, *J. Catal.*, 1999, **181**, 175–188.
- 77 K. S. Wong, J. W. Thybaut, E. Tangstad, M. W. Stöcker and G. B. Marin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **164**, 302–312.
- 78 I. Vollmer, B. van der Linden, S. Ould-Chikh, A. Aguilar-Tapia, I. Yarulina, E. Abou-Hamad, Y. G. Sneider, A. I. Olivos Suarez, J.-L. Hazemann, F. Kapteijn and J. Gascon, *Chem. Sci.*, 2018, **9**, 4801–4807.
- 79 C. Rieg, D. Dittmann, Z. Li, A. Kurtz, E. Kaya, S. Peters, B. Kunkel, M. Parlinska-Wojtan, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed and M. Dyballa, *J. Phys. Chem. C*, 2022, **126**, 13213–13223.



Electronic Supporting Information

Stabilization of Intermediate Mo Oxidation states by Nb Doping Enhancing Methane Aromatization on Mo/HZSM-5 Catalysts

Stefan Peters¹, Stephan Bartling¹, Magdalena Parlinska-Wojtan², Alexander Wotzka¹,
Ana Guilherme Buzanich³, Sebastian Wohlrab¹, Ali M. Abdel-Mageed¹✉

¹ Leibniz Institute for Catalysis (LIKAT Rostock), 18059 Rostock, Germany

² Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences, 31-342 Krakow, Poland

³ Federal Institute for Materials Research and Testing (BAM), 12489 Berlin, Germany

Corresponding author: ali.abdelmageed@catalysis.de

Table of contents:

Table S1:	Summary of MDA results under different reaction conditions	page S4
Table S2:	Summary of TGA/DSC results of spent catalysts	page S5
Table S3:	N ₂ sorption results of fresh, spent and regenerated catalysts	page S6
Table S4:	NAP-XPS quantification of 6Mo1Nb/HZSM-5	page S7
Figure S1:	Graphical presentation of the setup used in catalytic measurements	page S8
Figure S2:	Reproducibility experiments	page S9
Figure S3:	NH ₃ -TPD results for HZSM-5 and selected fresh catalysts	page S10
Figure S4:	XRD patterns of HZSM-5 and selected fresh catalysts	page S11
Figure S5:	Time-on-stream benzene yields of 6Mo/HZSM-5 catalysts promoted with different metals including Fe, Co, Zn and Nb	page S12
Figure S6:	Calculated product yields for MDA on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different space velocities	page S13
Figure S7:	Time-on-stream CH ₄ conversions on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different reaction temperatures	page S14
Figure S8:	Time-on-stream benzene and naphthalene yields on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different reaction temperatures	page S15
Figure S9:	Calculated product yields for MDA on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different reaction temperatures	page S16
Figure S10:	Time-on-stream CO selectivities on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different reaction temperatures	page S17
Figure S11:	Time-on-stream benzene yields on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts during reaction / regeneration cycles	page S18
Figure S12:	TGA/DSC analysis of fresh 6Mo/HZSM-5	page S19
Figure S13:	Comparative TGA/DSC measurements of spent 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 at higher space velocity	page S20
Figure S14:	TGA of regenerated 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5	page S21
Figure S15:	Additional STEM micrographs of fresh 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst	page S22
Figure S16:	STEM and EDS mapping of spent 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst	page S23
Figure S17:	Additional STEM micrographs of spent 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst	page S24
Figure S18:	XRD patterns of fresh, spent, and regenerated 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts	page S25
Figure S19:	High-resolution BF-STEM micrograph of spent 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst showing a thin layer of carbon on Mo-Nb particles	page S26
Figure S20:	STEM micrographs and Mo-Nb particle size distribution of the regenerated 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst	page S27

Figure S21:	STEM micrographs and Mo particle size distribution of the regenerated 6Mo/HZSM-5 catalyst	page S28
Figure S22:	N ₂ sorption isotherms of fresh, spent and regenerated 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts	page S29
Figure S23:	H ₂ -TPR curves of 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts	page S30
Figure S24:	XPS at Mo 3d level of 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts after 4 consecutive reaction / regeneration cycles	page S31
Figure S25:	XPS at Nb 3d level of spent 1Nb/HZSM-5 catalyst	page S32
Figure S26:	<i>In situ</i> NAP-XPS at Nb 3d level of 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst	page S33
Figure S27:	Derivative of XANES for selected Mo reference materials	page S34
References	Additional literature references for the SI	page S35

Table S1: Methane conversions and major product selectivities ($S > 1\%$) under different MDA reaction conditions for 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5. Values are given as arithmetic means of 12 measurements over 360 min of reaction.

mean conversions X and product selectivities S [%]									
Catalyst	T [°C]	GHSV [SCC g _{cat} ⁻¹ h ⁻¹]	X [CH ₄]	S [C ₂ H ₄]	S [C ₂ H ₆]	S [C ₆ H ₆]	S [C ₇ H ₈]	S [C ₁₀ H ₁₀]	S [coke]
6Mo	700	1600	8.42	4.30	1.81	57.23	3.31	12.36	20.17
	700	3200	6.25	7.81	2.14	60.36	4.40	8.75	15.21
	700	4800	5.06	10.80	2.19	54.38	3.35	4.16	23.91
	650	3200	4.41	5.53	2.95	53.24	3.66	7.89	25.34
	600	3200	2.75	4.83	4.11	45.01	3.27	7.08	30.15
6Mo1Nb	700	1600	8.39	4.27	1.82	57.80	3.27	12.29	19.66
	700	3200	6.43	7.58	2.16	61.01	4.44	8.97	14.49
	700	4800	5.10	10.87	2.26	58.67	3.48	4.35	19.17
	650	3200	4.51	5.33	2.91	55.74	3.66	8.39	22.63
	600	3200	2.63	4.69	4.36	49.53	3.37	8.40	23.65

Table S2: TGA/DSC measurement results of spent 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts after reaction at different reaction conditions for 360 min on stream. Mass losses refer to change in sample mass from 300-700 °C to omit adsorbed species like water.

Catalyst	T_{react} [°C]	GHSV [SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹]	DSC peak [°C]	Mass loss [%]
6Mo	700	3200	464.7	4.25
6Mo1Nb	700	3200	469.4	4.13
6Mo	700	1600	464.1	2.21
6Mo1Nb	700	1600	468.1	1.52
6Mo	700	4800	466.9	4.07
6Mo1Nb	700	4800	467.5	4.62
6Mo	650	3200	432.6	3.37
6Mo1Nb	650	3200	443.5	2.84
6Mo	600	3200	421.4	3.22
6Mo1Nb	600	3200	428.9	2.54

Table S3: N₂ sorption characteristics (specific surface area S_{BET} , micropore area S_{micro} , external surface area S_{ext} as well as total pore volume V_{total} and micropore volume V_{micro}) for the catalysts at different stages. “Fresh” denotes samples after calcination but before reaction, “spent” after 360 min of reaction (700 °C, 3200 mL g_{cat}⁻¹ h⁻¹) and “reg.” after four reaction-regeneration cycles (total time on stream 24 h).

Catalyst	S_{BET} [m² g⁻¹]	S_{micro} [m² g⁻¹]	S_{ext} [m² g⁻¹]	V_{total} [mL g⁻¹]	V_{micro} [mL g⁻¹]
6Mo fresh	328	280	48	0.264	0.118
6Mo1Nb fresh	318	260	58	0.242	0.110
6Mo spent	273	241	32	0.200	0.096
6Mo1Nb spent	271	242	29	0.183	0.097
6Mo reg.	253	224	29	0.201	0.092
6Mo1Nb reg.	280	250	30	0.195	0.102

Table S4: Surface elemental compositions of 6Mo1Nb/HZSM-5 determined by *in situ* NAP-XPS in an atmosphere of 90 % CH₄ / 10 % N₂ (total pressure 2 mbar) unless specified otherwise. Times are measured after reaching 627 °C to represent time under reaction conditions. Values are given in at.%; Al was not considered in the quantification. Nb^{x+} refers to the Nb species with higher binding energy compared to Nb⁵⁺ (see also Figures 7 and S19). As reported previously, the reduced pressure employed during NAP-XPS is likely the cause of the increase in absolute surface concentration of Mo compared to our *ex situ* samples.^{1,2}

Conditions	C	Si	O	Mo ⁶⁺	Mo ⁵⁺	Mo ⁴⁺	Mo ²⁺	Nb ⁵⁺	Nb ^{x+}	Nb ⁴⁺
127 °C, N ₂	4.2	29.2	62.7	3.1	0.19	0	0	0.72	0	0
127 °C	7.4	28.0	60.6	2.4	0.82	0	0	0.75	0	0
627 °C, 0.2 h	6.3	25.9	60.3	1.6	1.4	3.9	0	0.48	0.08	0.05
627 °C, 2.2 h	9.0	25.6	56.8	1.6	0.51	6.0	1.0	0.32	0.16	0.13
627 °C, 5.4 h	9.6	23.9	54.0	1.3	0.53	6.5	3.6	0.30	0.18	0.05

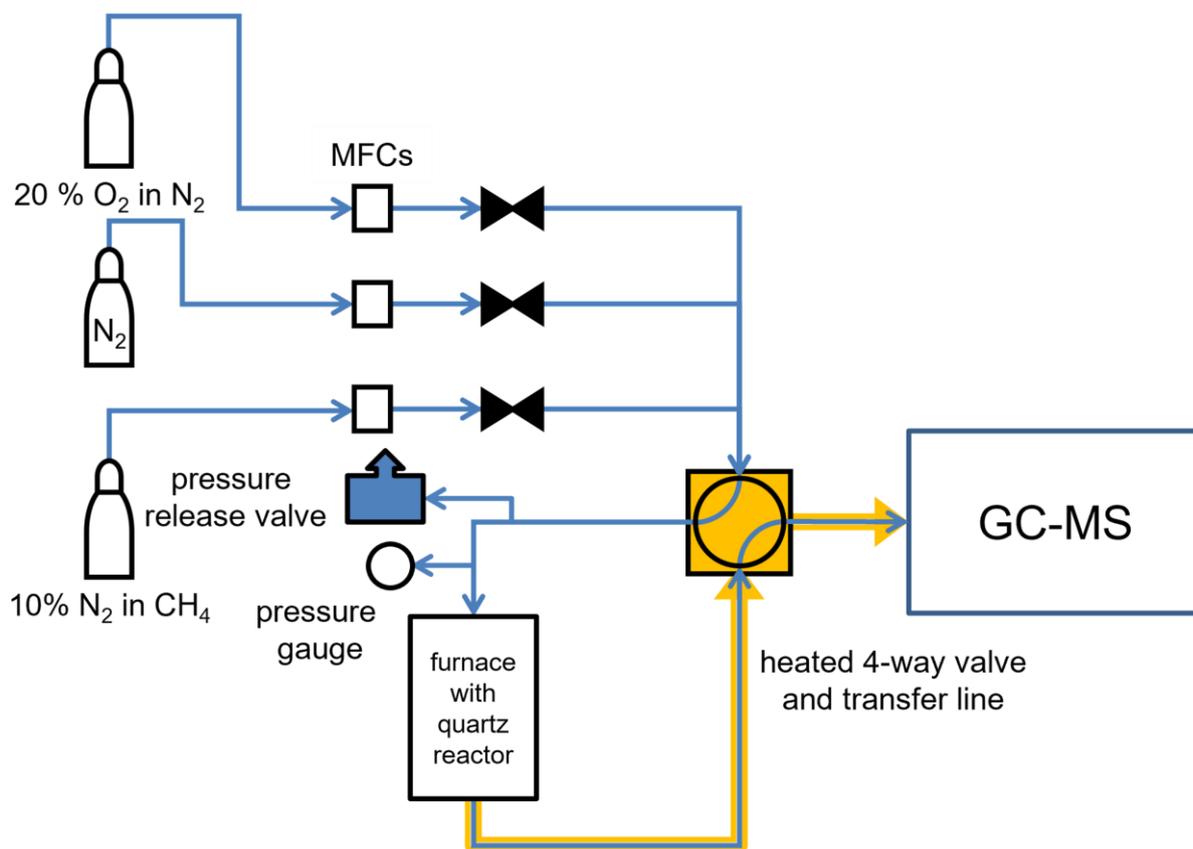


Figure S1: Experimental setup used in performing the catalytic dehydroaromatization measurements.

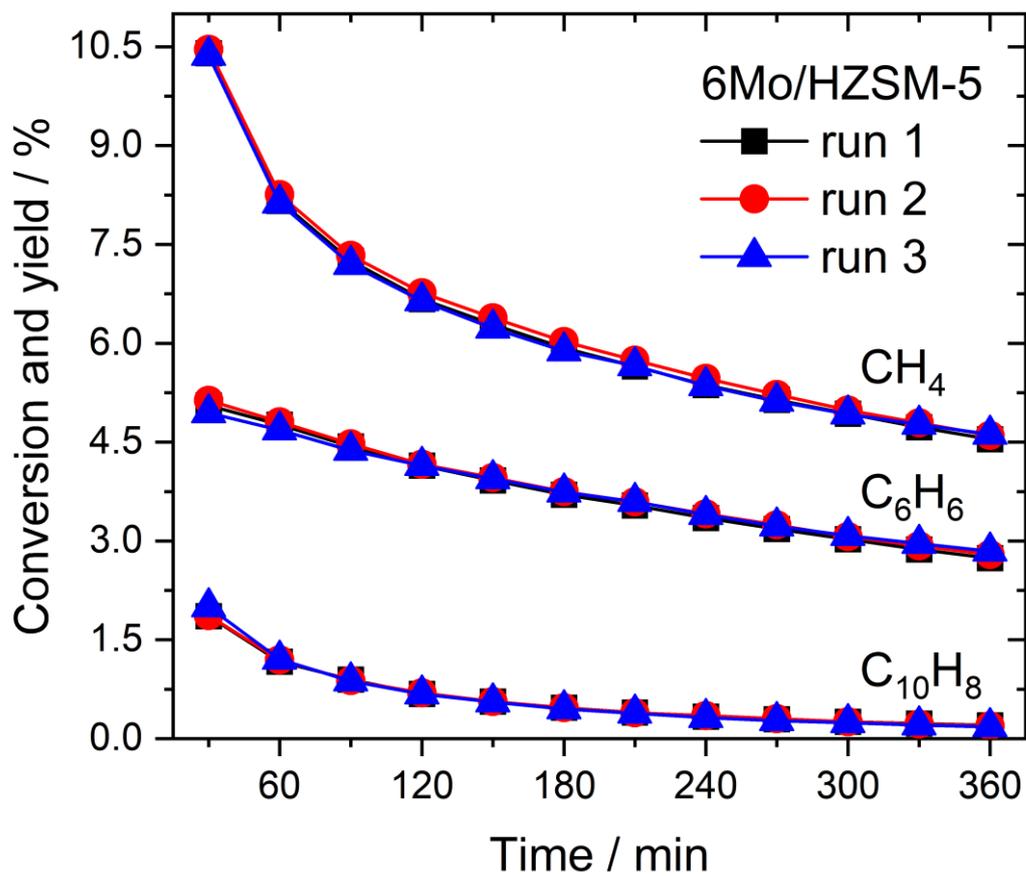


Figure S2: Methane conversions and yields of benzene and naphthalene from MDA reproducibility experiments performed on 6Mo/HZSM-5 under the same reaction conditions (300 mg catalyst, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 700 °C).

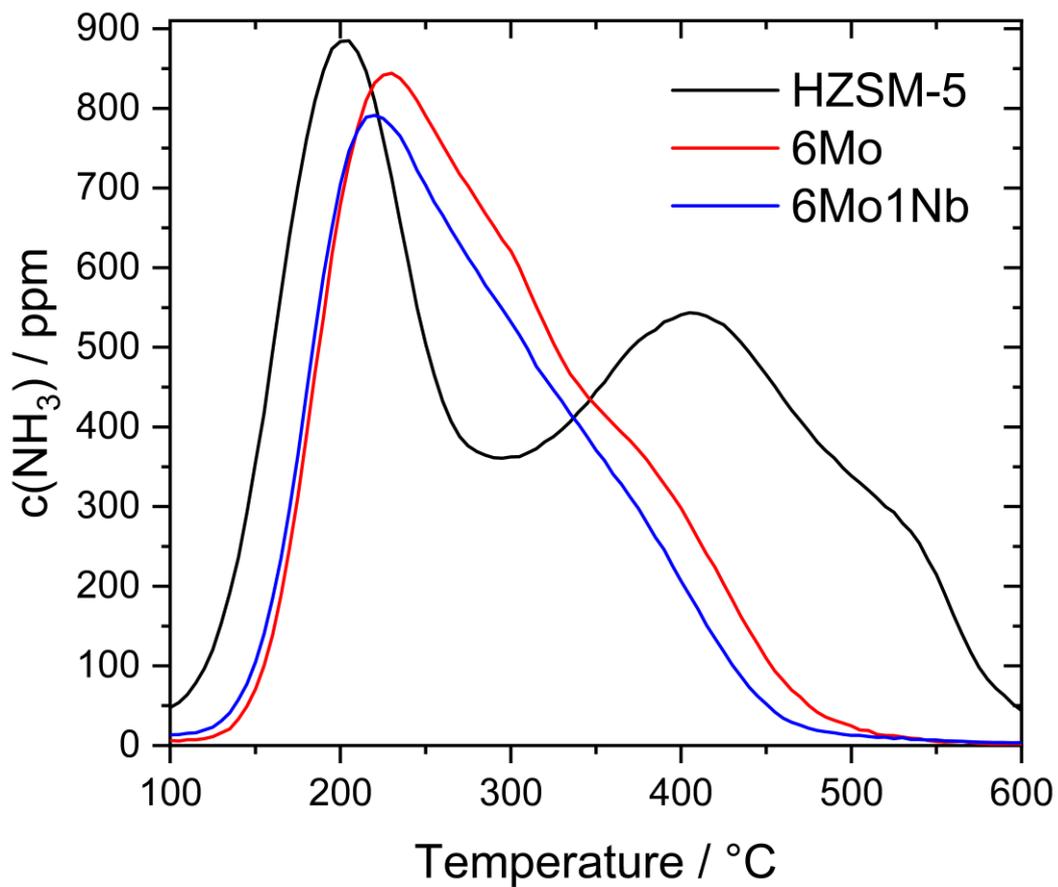


Figure S3: Temperature-programmed ammonia desorption (NH_3 -TPD) measurements on the HZSM-5 support as well as the 6.3 wt.% Mo/HZSM-5 (6Mo) and 6.3 wt.% Mo + 1 wt.% Nb/HZSM-5 (6Mo1Nb) catalysts.

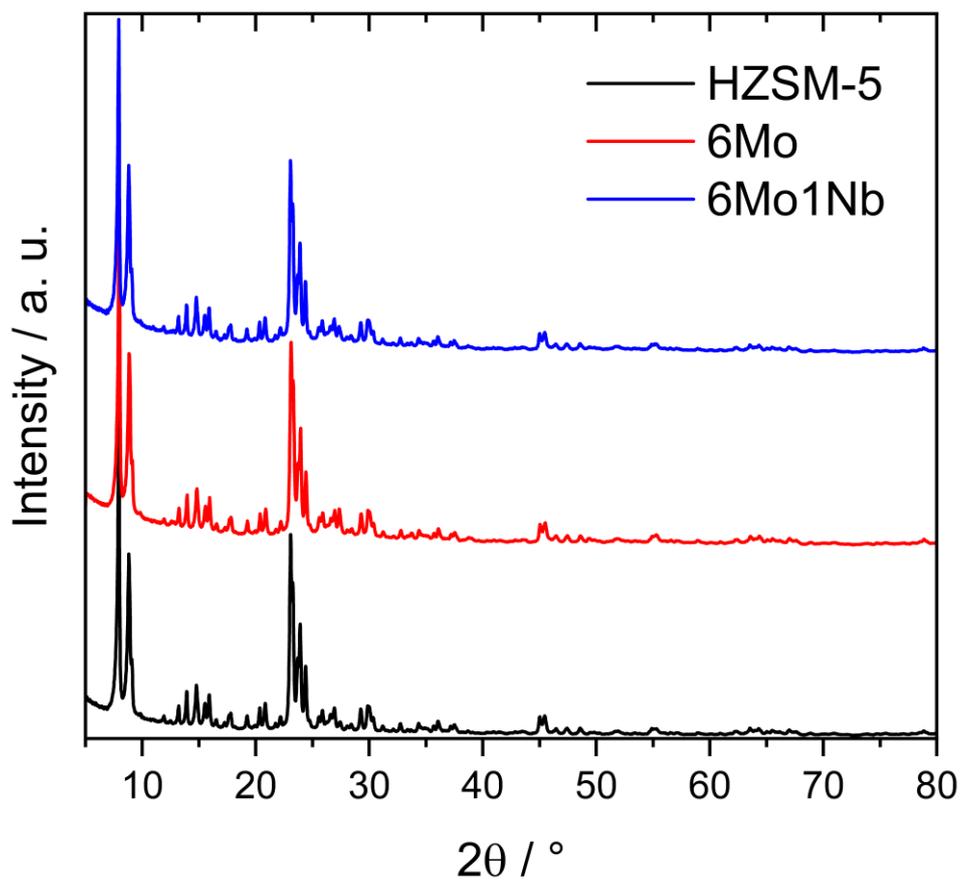


Figure S4: normalized X-ray diffraction (XRD) patterns (obtained with Cu $K\alpha$ radiation) of HZSM-5 support as well as fresh 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst samples.

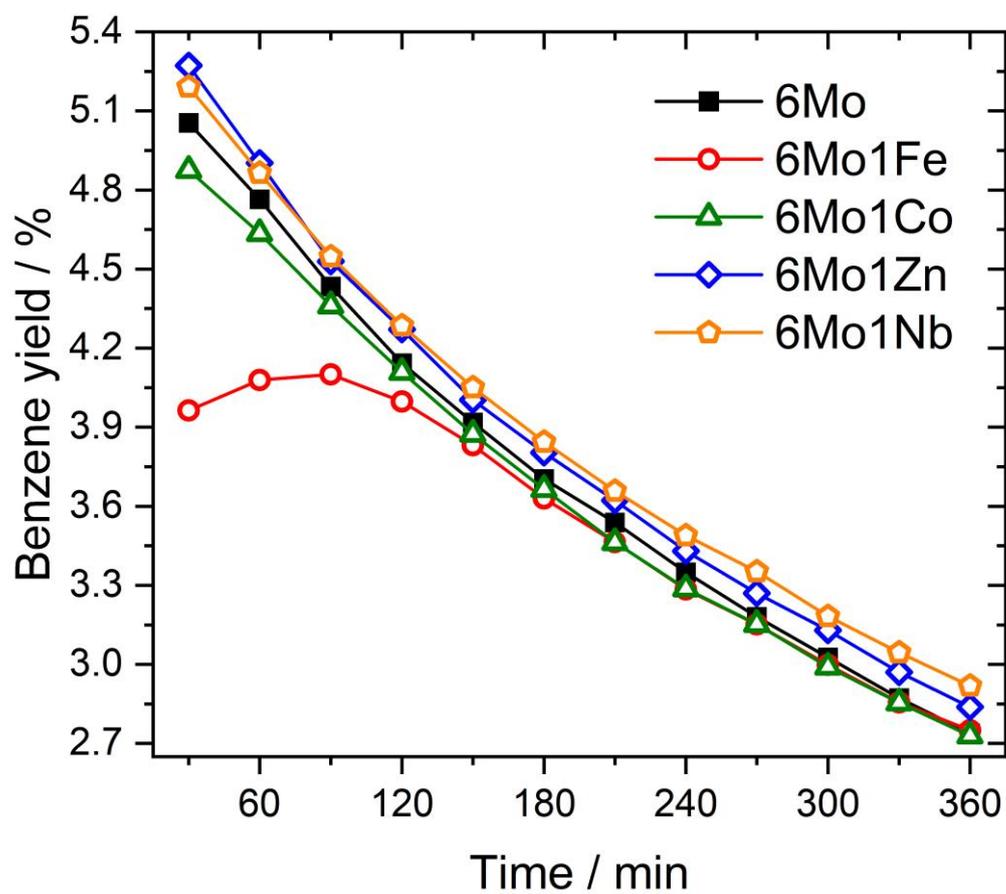


Figure S5: benzene yields over time for MDA on a selection of promoted 6Mo/HZSM-5 catalysts. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90 % CH₄ + 10 % N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

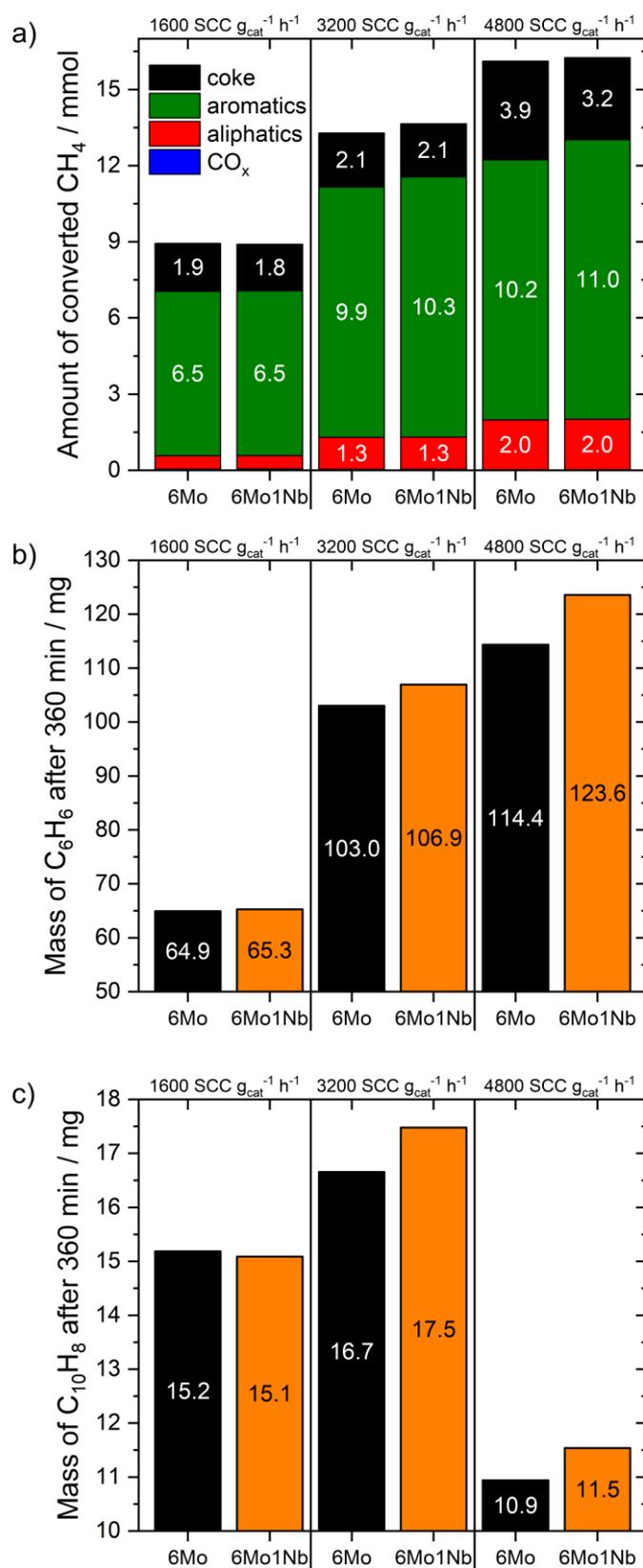


Figure S6: molar amounts of methane converted to different product categories during 360 min of MDA reaction (a) and amounts of benzene (b) and naphthalene (c) with different space velocities. Values were calculated from the yields of the respective products.

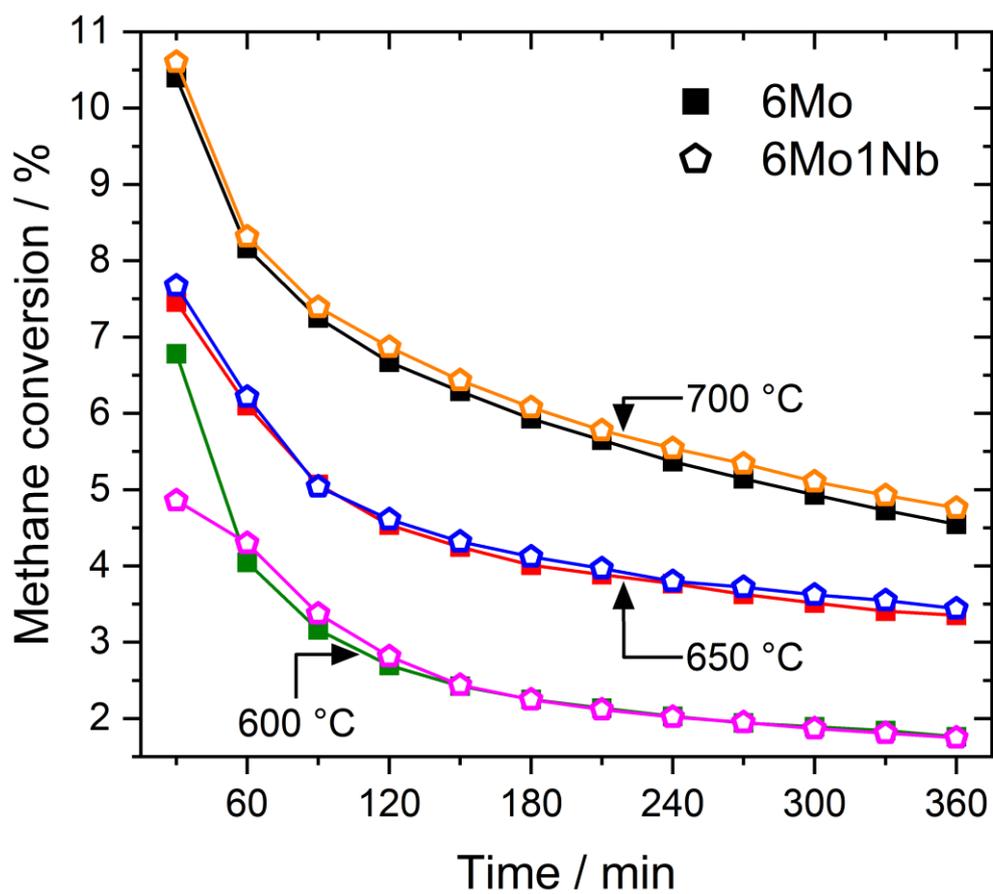


Figure S7: methane conversions over time for MDA on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different temperatures. Reaction conditions: 300 mg catalyst, 90 % CH₄ + 10 % N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

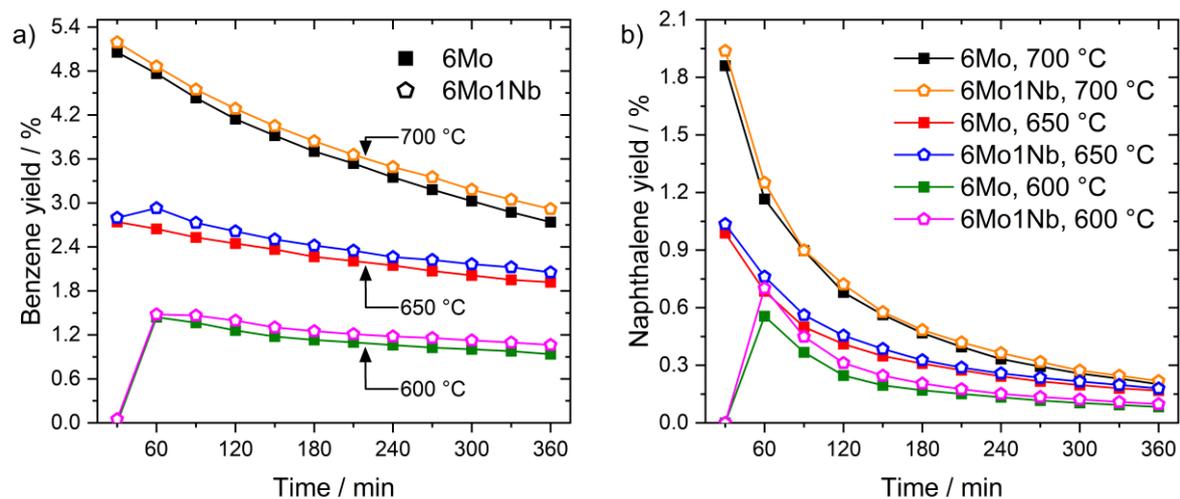


Figure S8: benzene (a) and naphthalene yields (b) over time for MDA on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different temperatures. Reaction conditions: 300 mg catalyst, 90 % CH₄ + 10 % N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

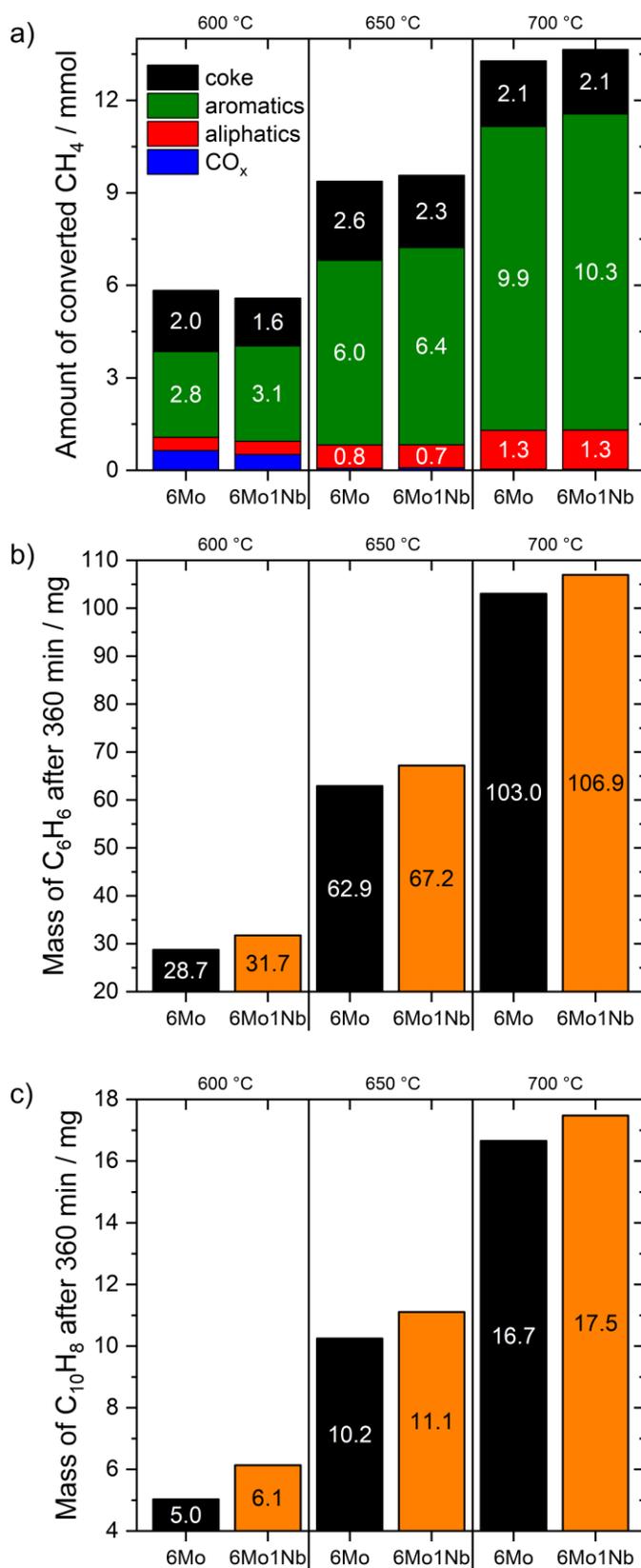


Figure S9: Molar amounts of methane converted to different product categories during 360 min of MDA reaction (a) and amounts of benzene (b) and naphthalene (c) with different reaction temperatures. Values were calculated from the yields of the respective products.

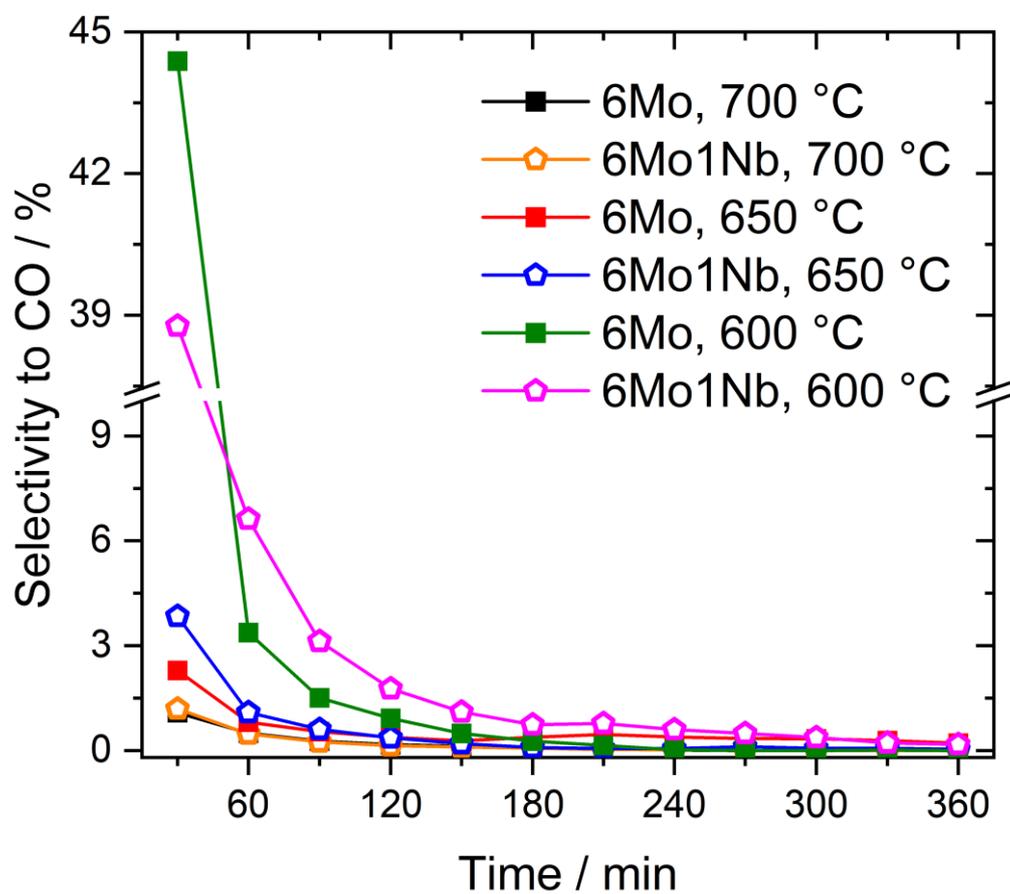


Figure S10: CO selectivities over time for MDA on 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts at different temperatures. Reaction conditions: 300 mg catalyst, 90 % CH₄ + 10 % N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹.

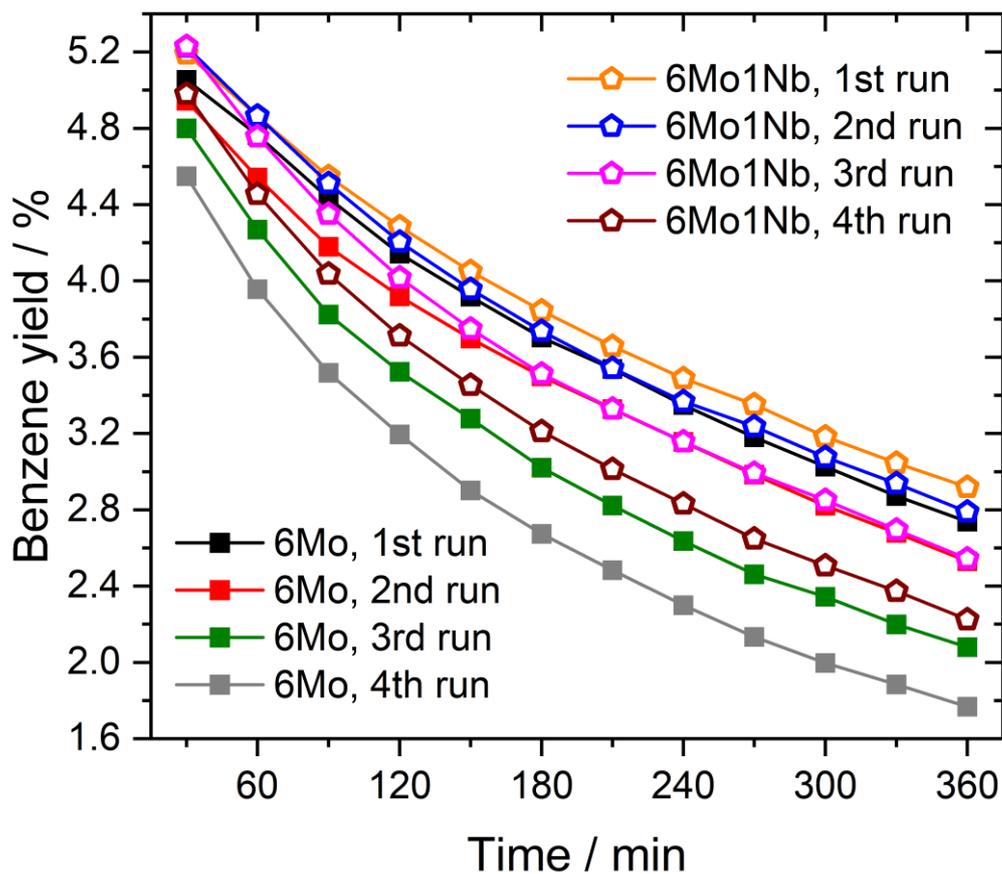


Figure S11: benzene yield over time for MDA over 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts in subsequent reaction-regeneration cycles. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90 % CH₄ + 10 % N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹. Regeneration: 450 °C, air, 1100 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 45 min.

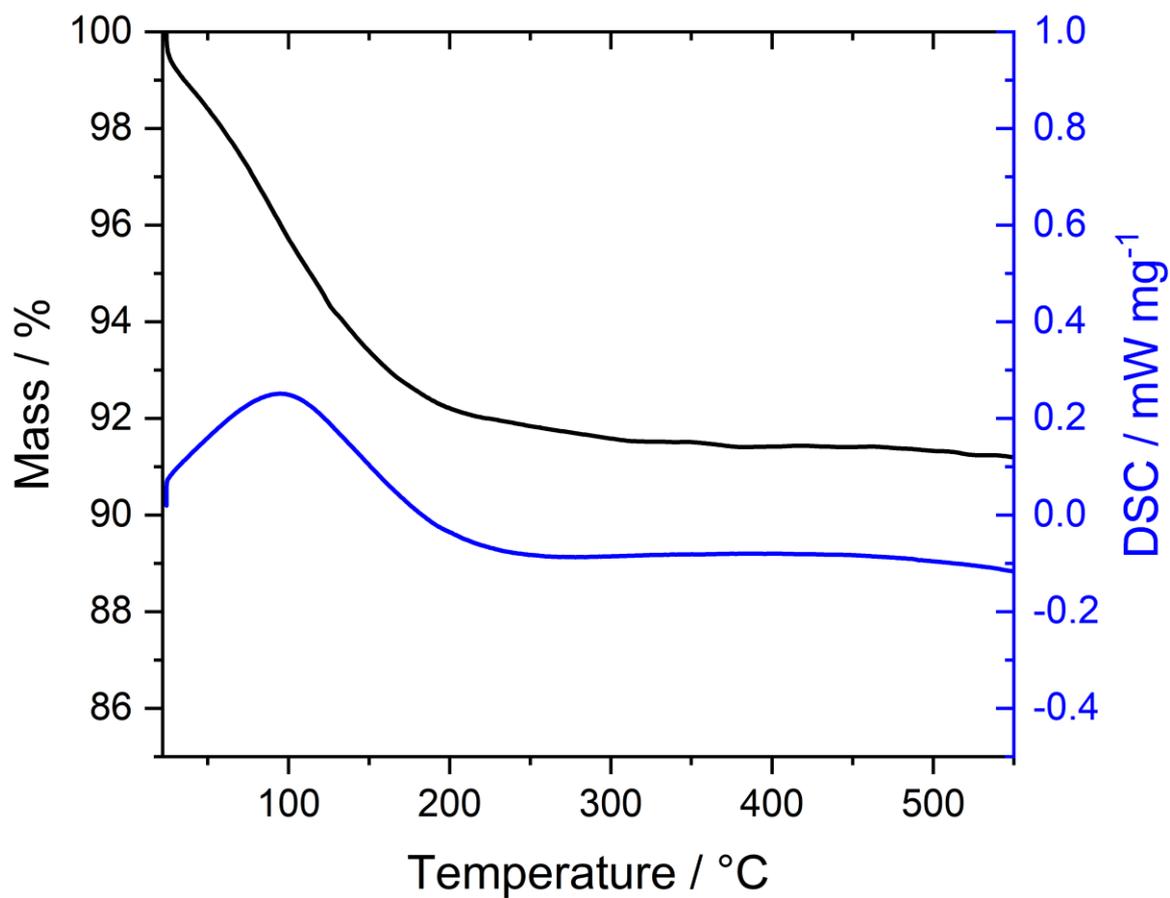


Figure S12: TGA (black) and DSC (blue) curves of fresh 6Mo/HZSM-5. The observed mass loss is related to atmospheric water adsorbed on the surface, inside the pore system and on acidic sites.^{3,4}

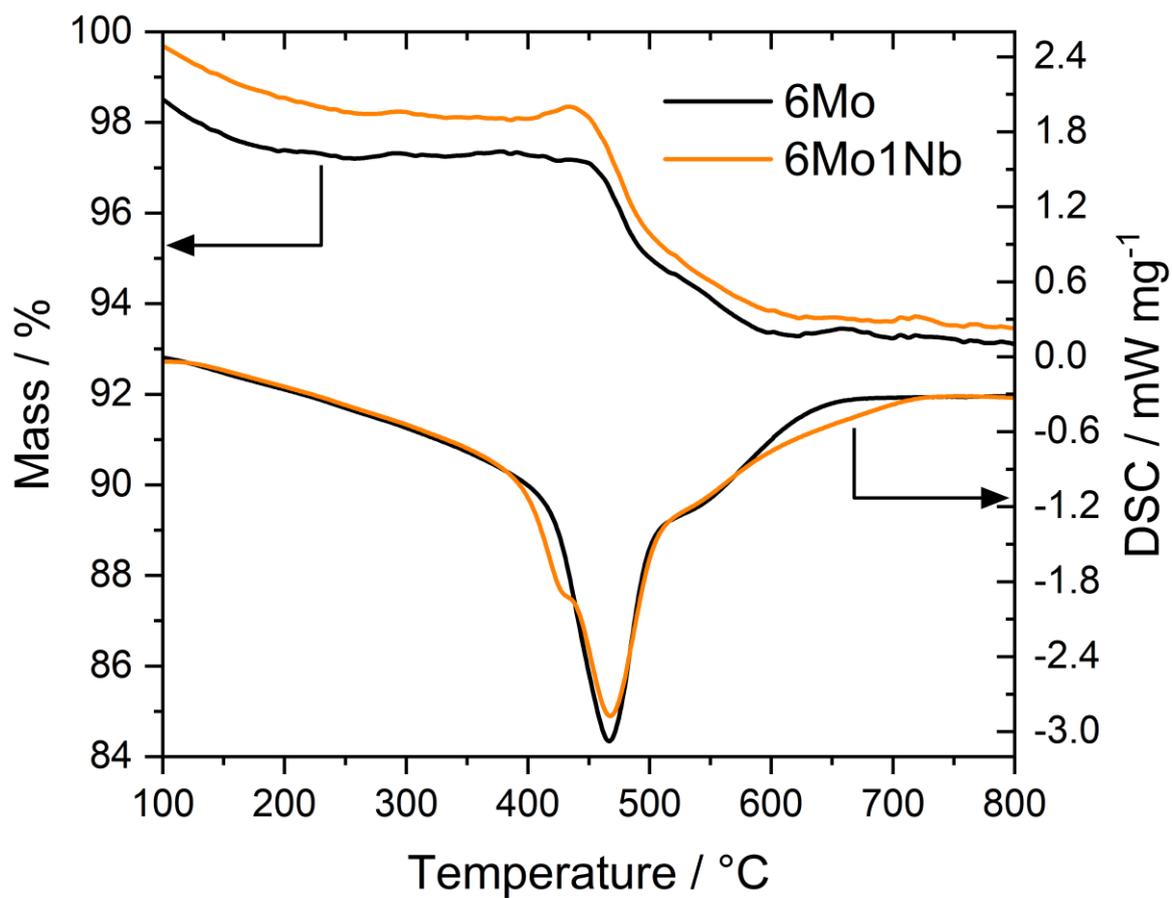


Figure S13: TGA (top curves) and DSC (bottom curves) measurements on spent 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 after reaction for 360 min. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90 % CH₄ + 10 % N₂, 4800 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 1 atm.

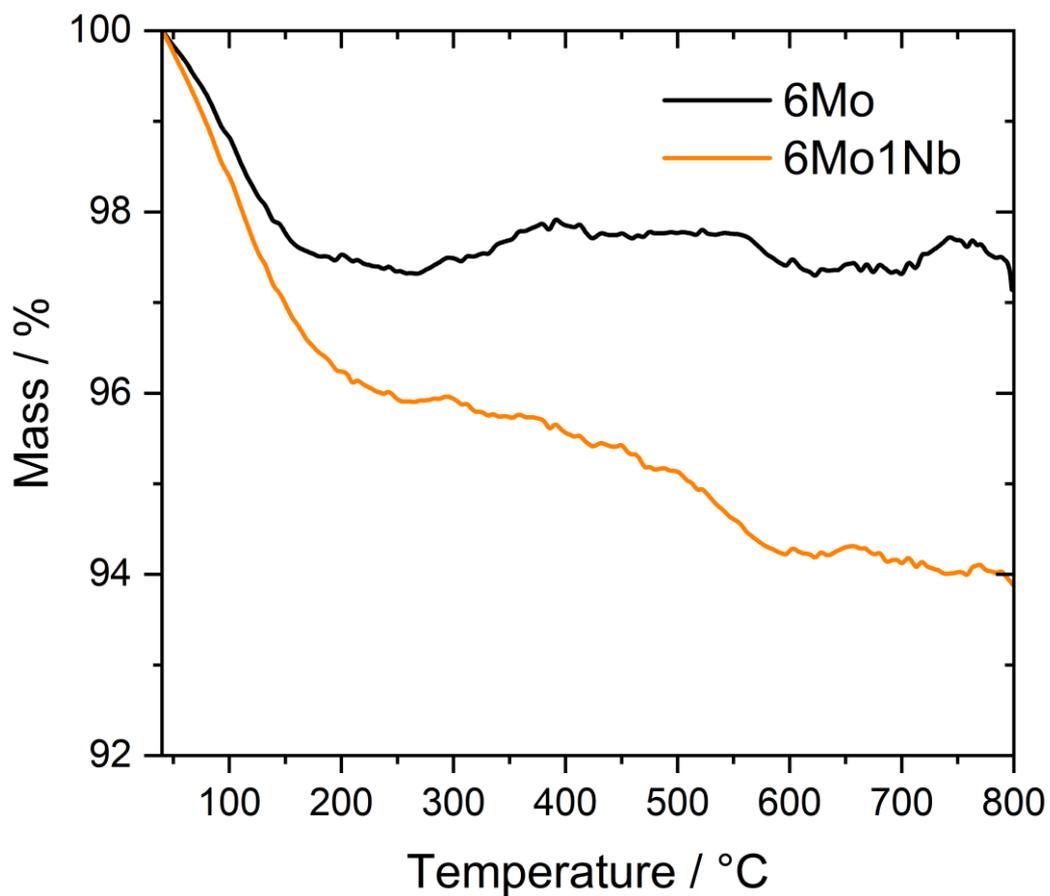


Figure S14: TGA of 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 after four reaction / regeneration cycles (total TOS 24 h). After the fourth reaction run, a final regeneration procedure was performed.

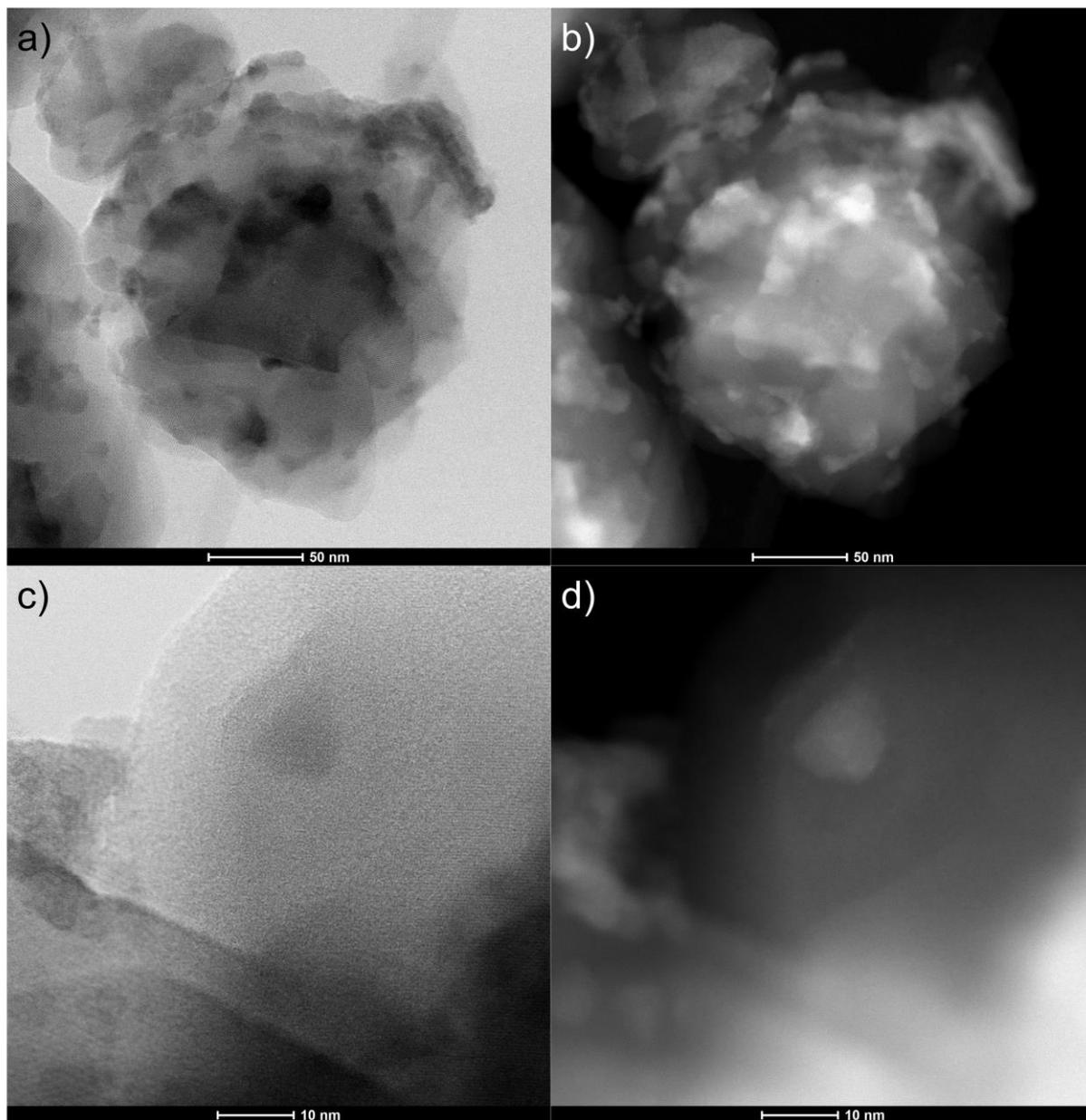


Figure S15: Additional overview STEM micrographs of the fresh (a: bright field (BF); b: dark field (HAADF)) and higher resolution images (c: BF; d: HAADF) of the fresh 6Mo1Nb/HZMS-5 catalyst.

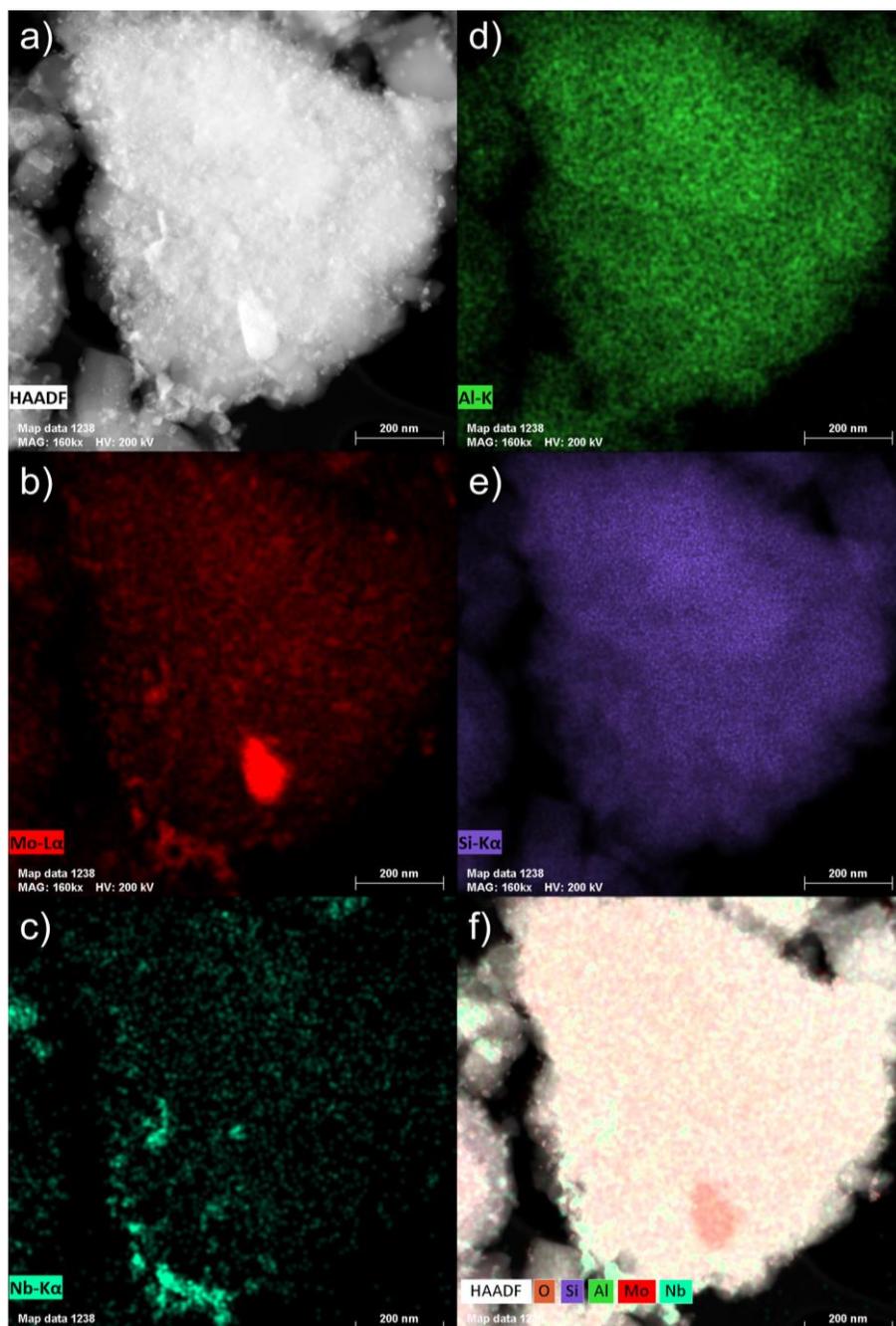


Figure S16: STEM micrograph (a) and corresponding EDS maps (b: Mo L α ; c: Nb K α ; d: Al K α ; e: Si K α ; f: overlay of O, Si, Al; Mo and Nb) of the spent 6Mo1Nb/HZSM-5 catalyst after reaction for 360 min on stream at 700 °C.

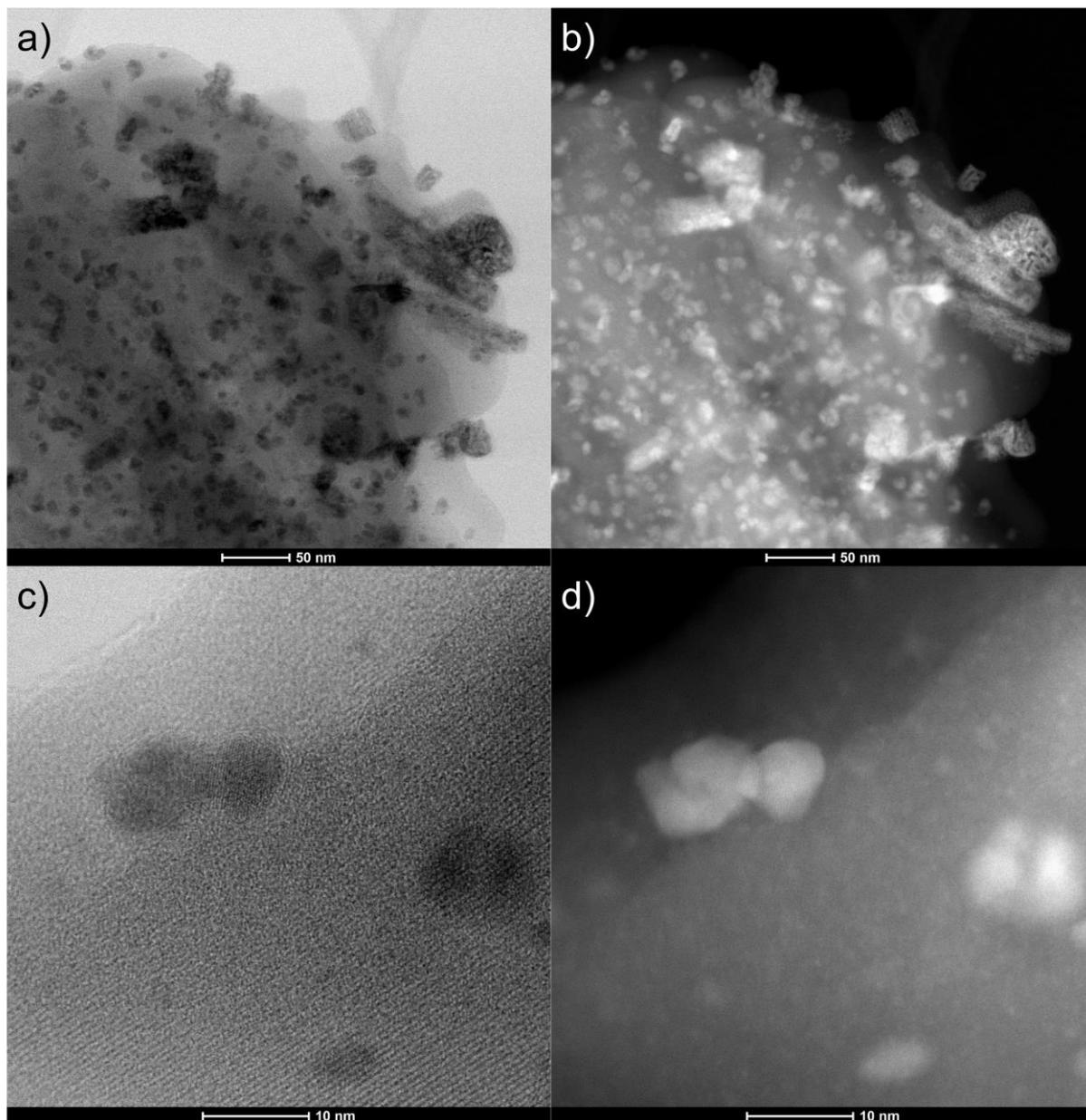


Figure S17: Additional overview STEM micrographs (a: bright field (BF); b: dark field (HAADF)) and higher resolution images (c: BF; d: HAADF) of the spent 6Mo1Nb/HZMS-5 catalyst after reaction for 360 min on stream at 700 °C.

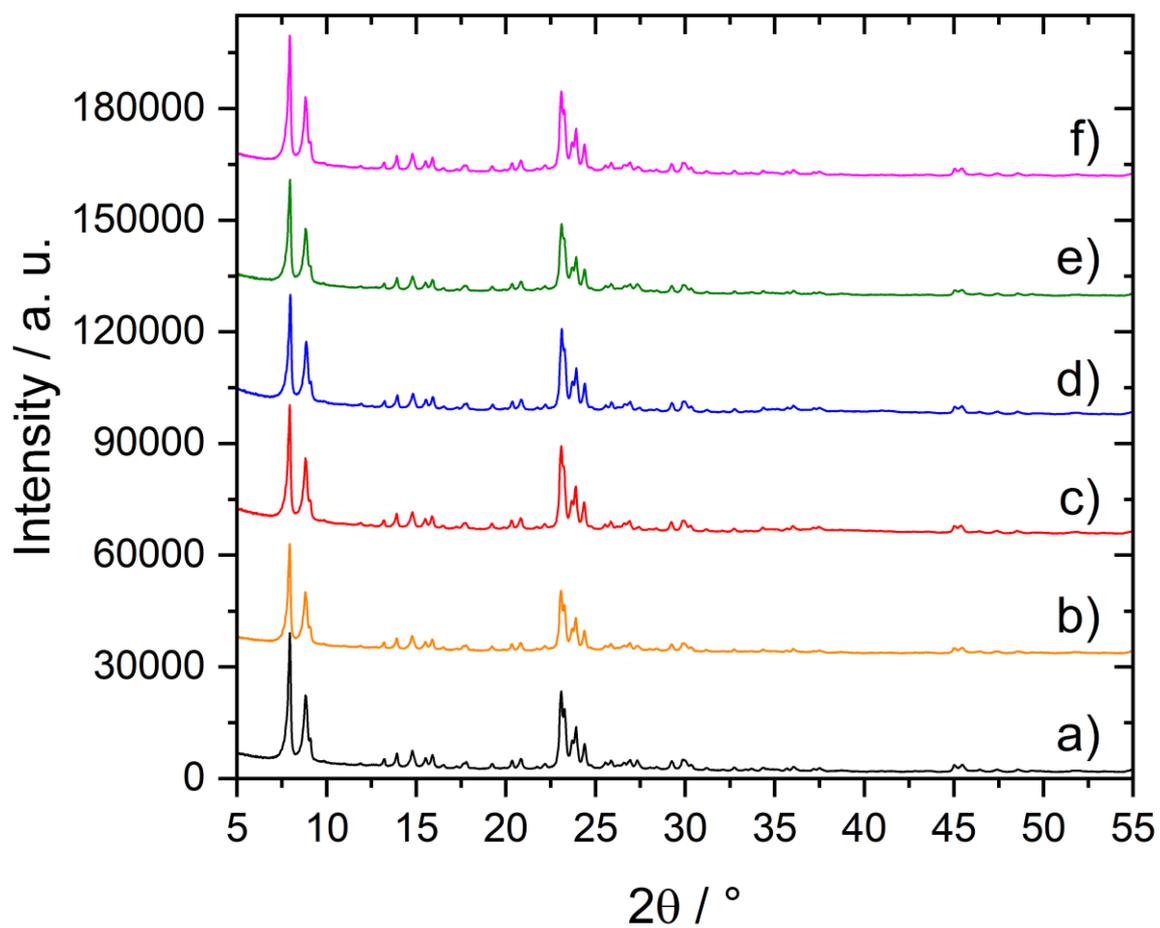


Figure S18: XRD patterns (obtained with Cu $K\alpha$ radiation) of fresh 6Mo/HZSM-5 (a) and 6Mo1Nb/HZSM-5 (b), spent 6Mo/HZSM-5 (c) and 6Mo1Nb/HZSM-5 (d) as well as regenerated 6Mo/HZSM-5 (e) and 6Mo1Nb/HZSM-5 (f) catalyst samples. Intensities were not normalized.

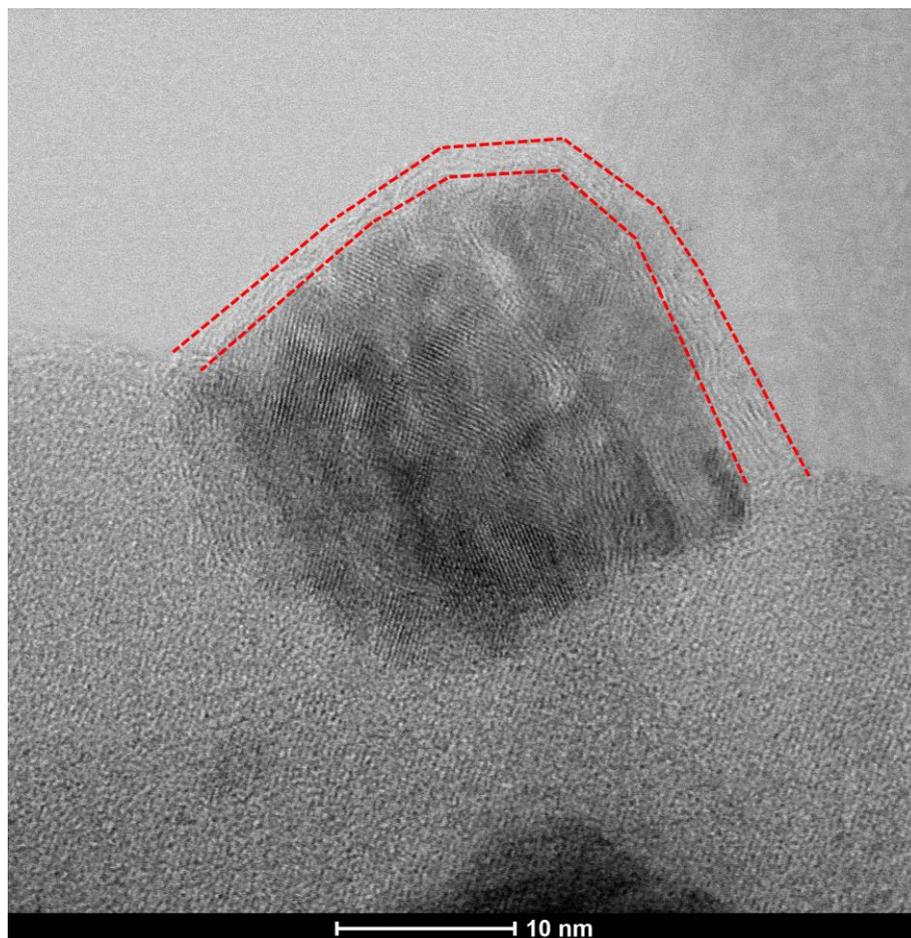


Figure S19: High resolution BF-STEM micrograph of the spent 6Mo1Nb/HZMS-5 catalyst showing the overgrowth of a thin carbon layer on the surface of MoNb nanoparticles (see additional discussion on the evaluation in Ref. ¹).

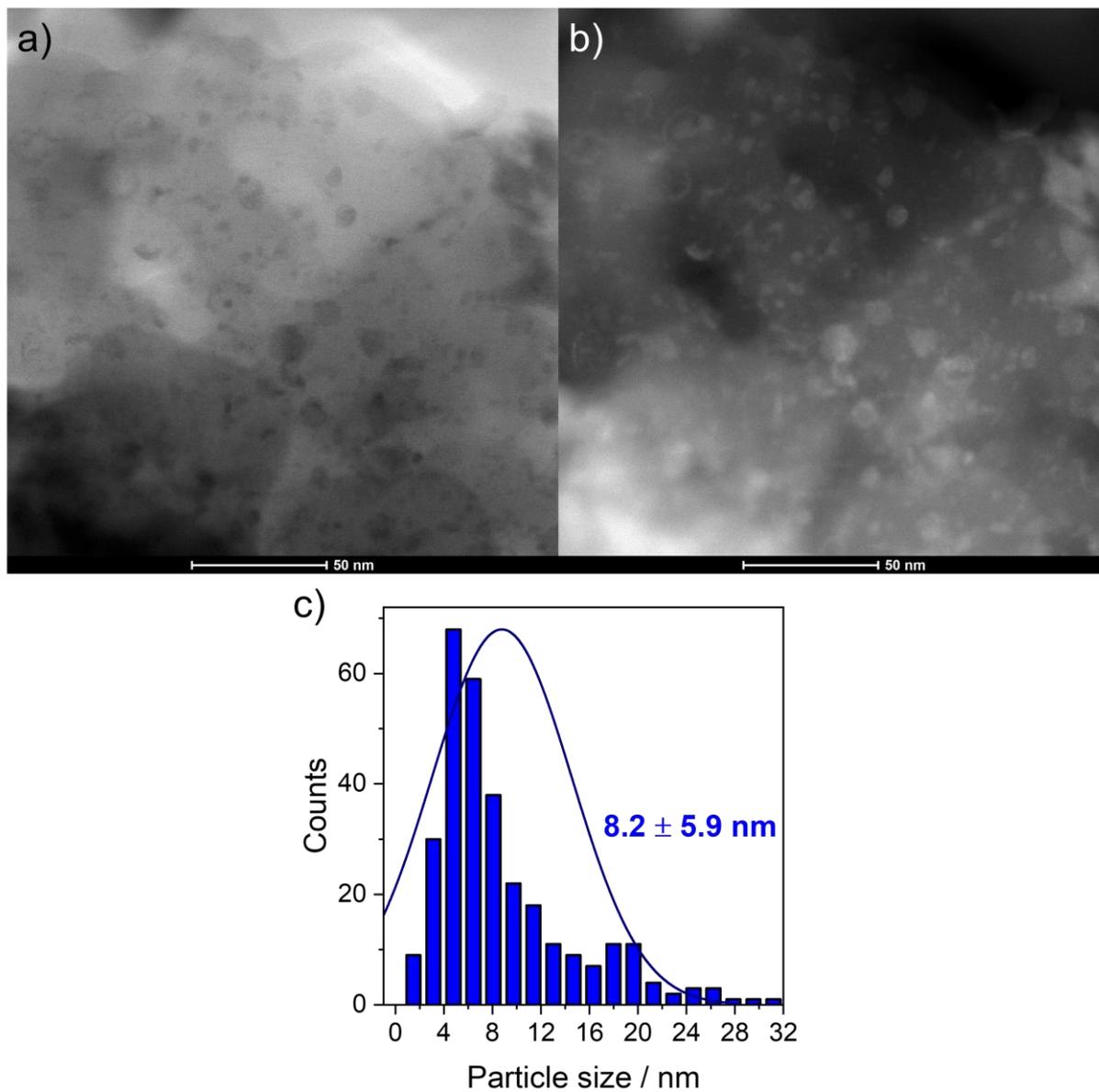


Figure S20: STEM micrographs of the regenerated 6Mo1Nb/HZMS-5 catalyst (a: bright field (BF); b: dark field (HAADF)), and (c) the corresponding particle size distribution.

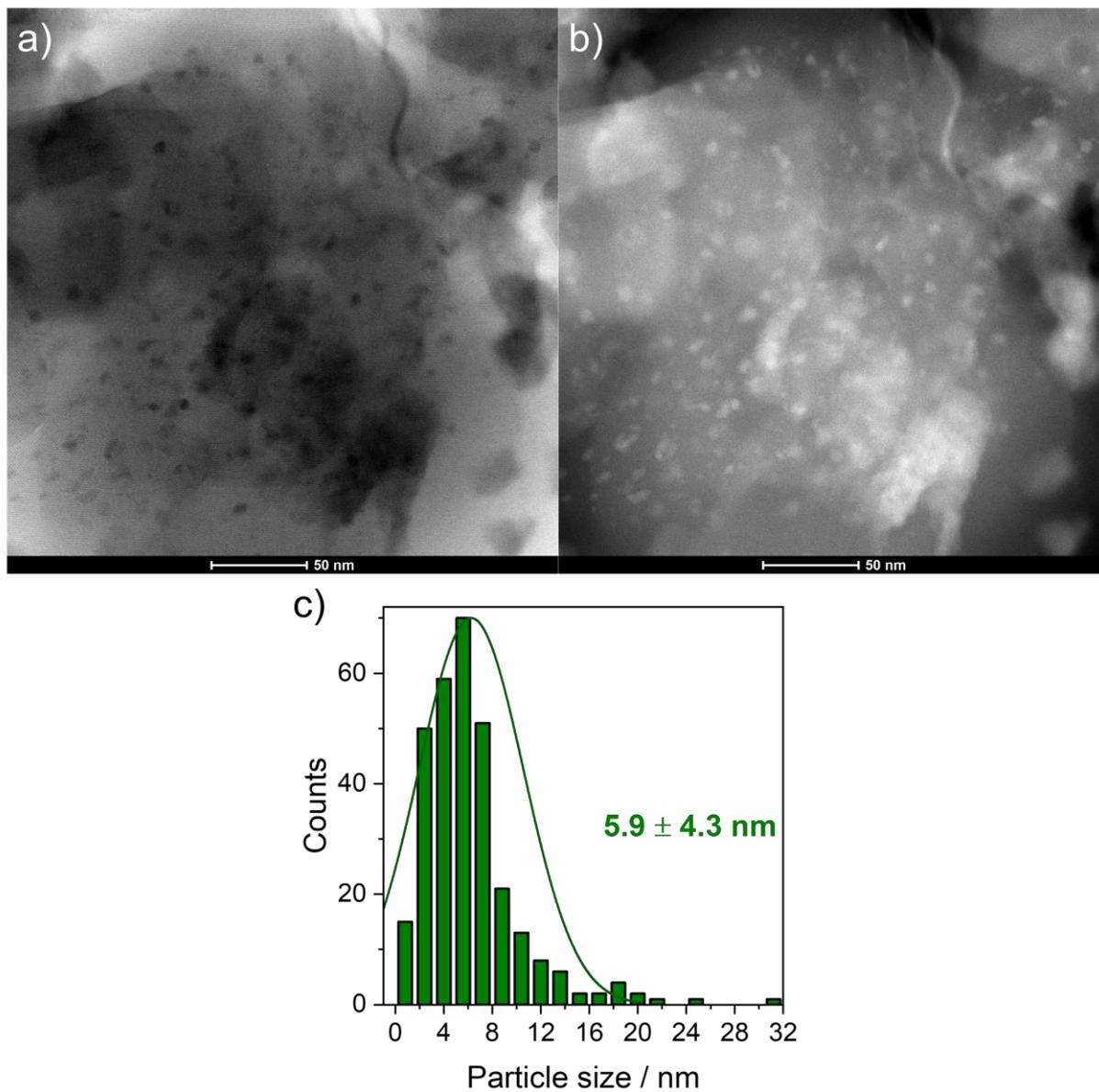


Figure S21: STEM micrographs of the regenerated 6Mo/HZMS-5 catalyst (a: bright field (BF); b: dark field (HAADF)), and (c) the corresponding particle size distribution.

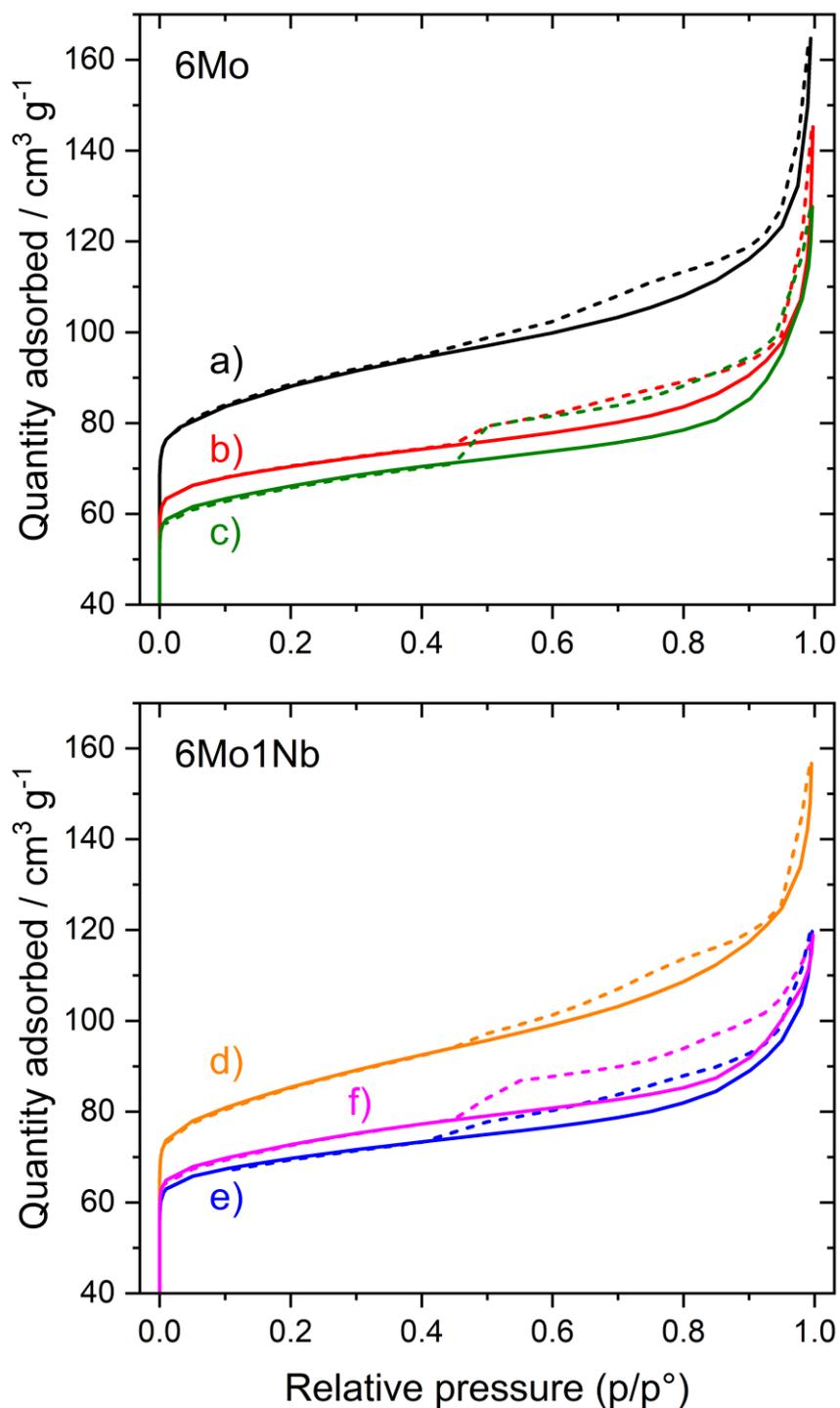


Figure S22: N₂ sorption isotherms recorded according to the BET method. Top: fresh (a), spent (b) and regenerated (c) 6Mo/HZSM-5; bottom: fresh (d), spent (e) and regenerated (f) 6Mo1Nb/HZSM-5. Calculated characteristics like specific surface areas and micropore volumes are given in Table S3.

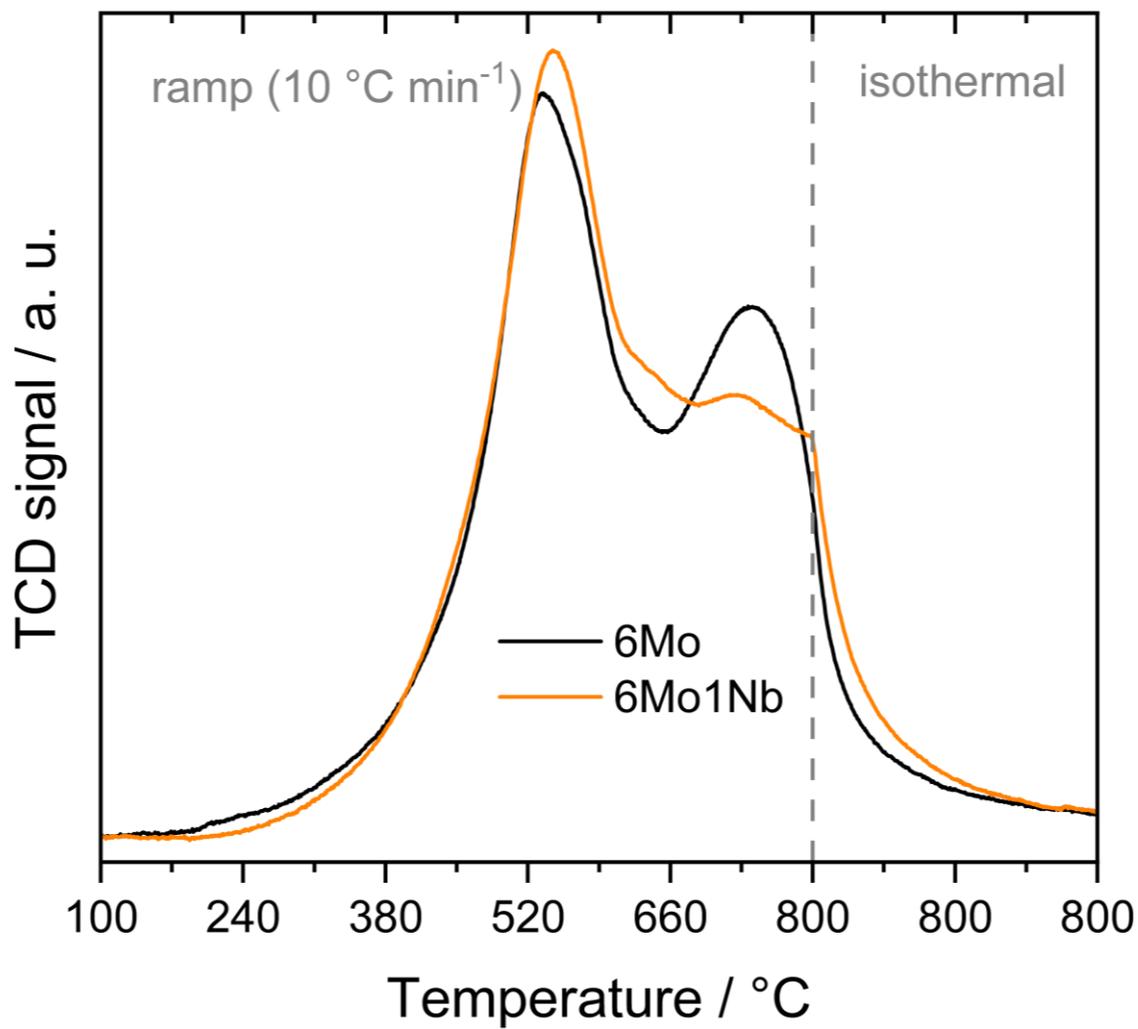


Figure S23: Recorded temperature-programmed reduction (TPR) curves in 5% H₂/N₂ for fresh 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts.

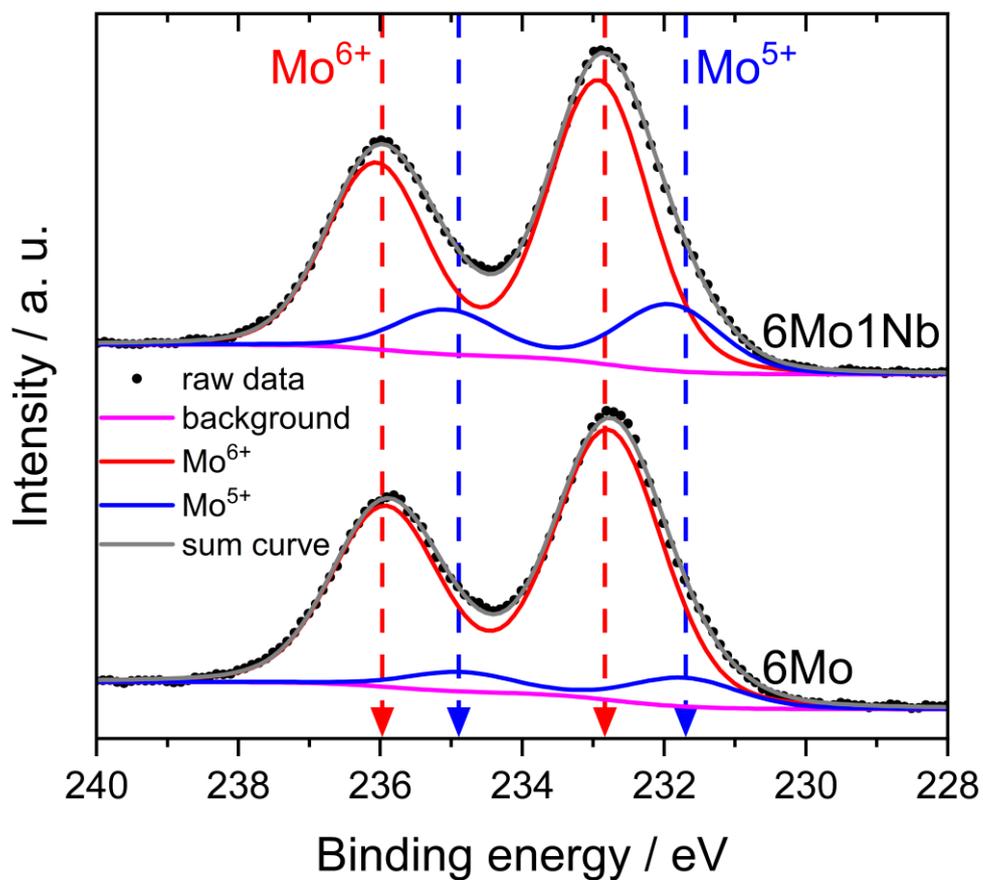


Figure S24: Normalized X-ray photoelectron spectra (XPS) for the Mo 3d level of 6Mo/HZSM-5 and 6Mo1Nb/HZSM-5 catalysts after four reaction / regeneration cycles. Reaction conditions: 700°C, 300 mg catalyst, 90 % CH₄ + 10 % N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 6 h; Regeneration conditions: 450°C, air, 1100 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 45 min.

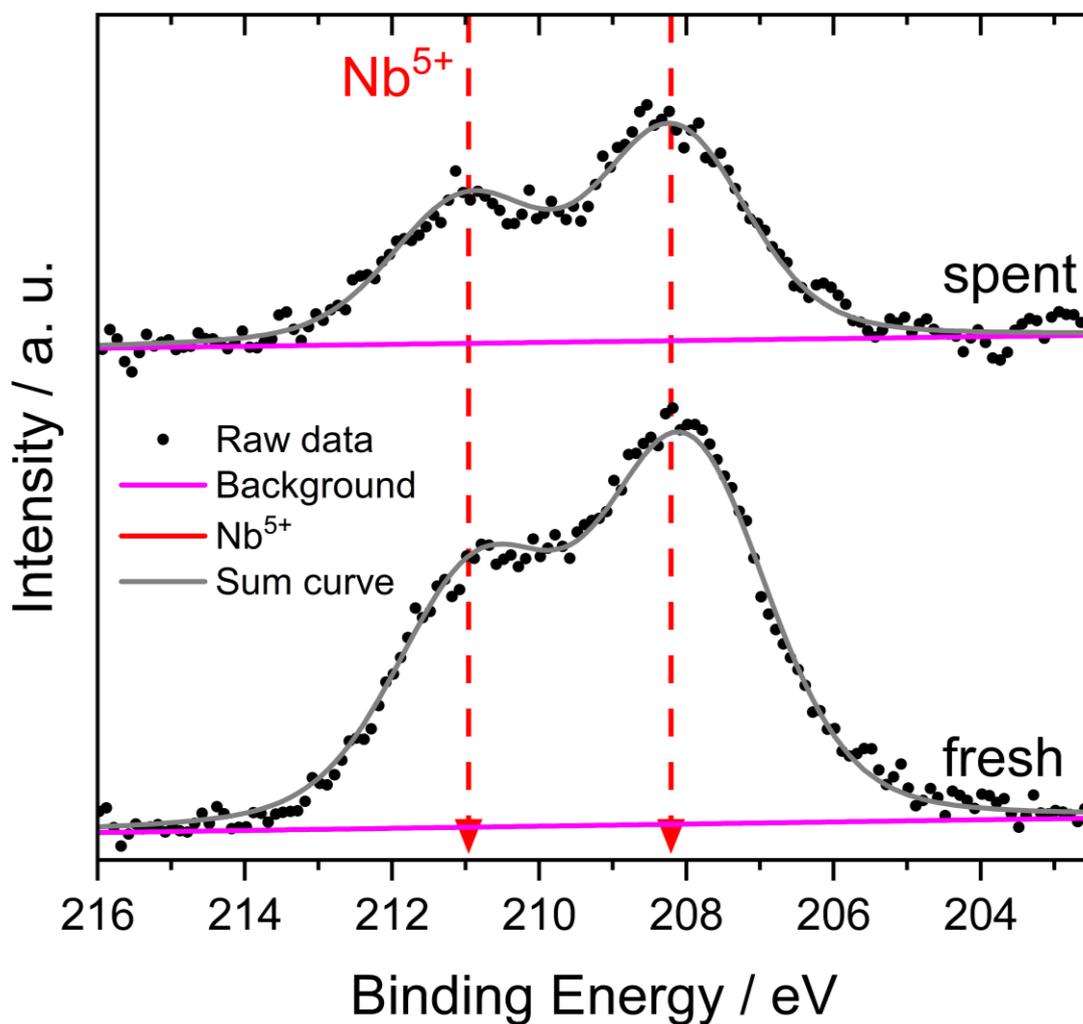


Figure S25: XPS for the Nb 3d level of 1Nb/HZSM-5 before and after reaction with methane. Reaction conditions: 700 °C, 300 mg catalyst, 90 % CH₄ + 10 % N₂, 3200 SCC g_{cat}⁻¹ h⁻¹, 6 h. Intensities were not normalized. Dashed arrows were added as a visual guide.

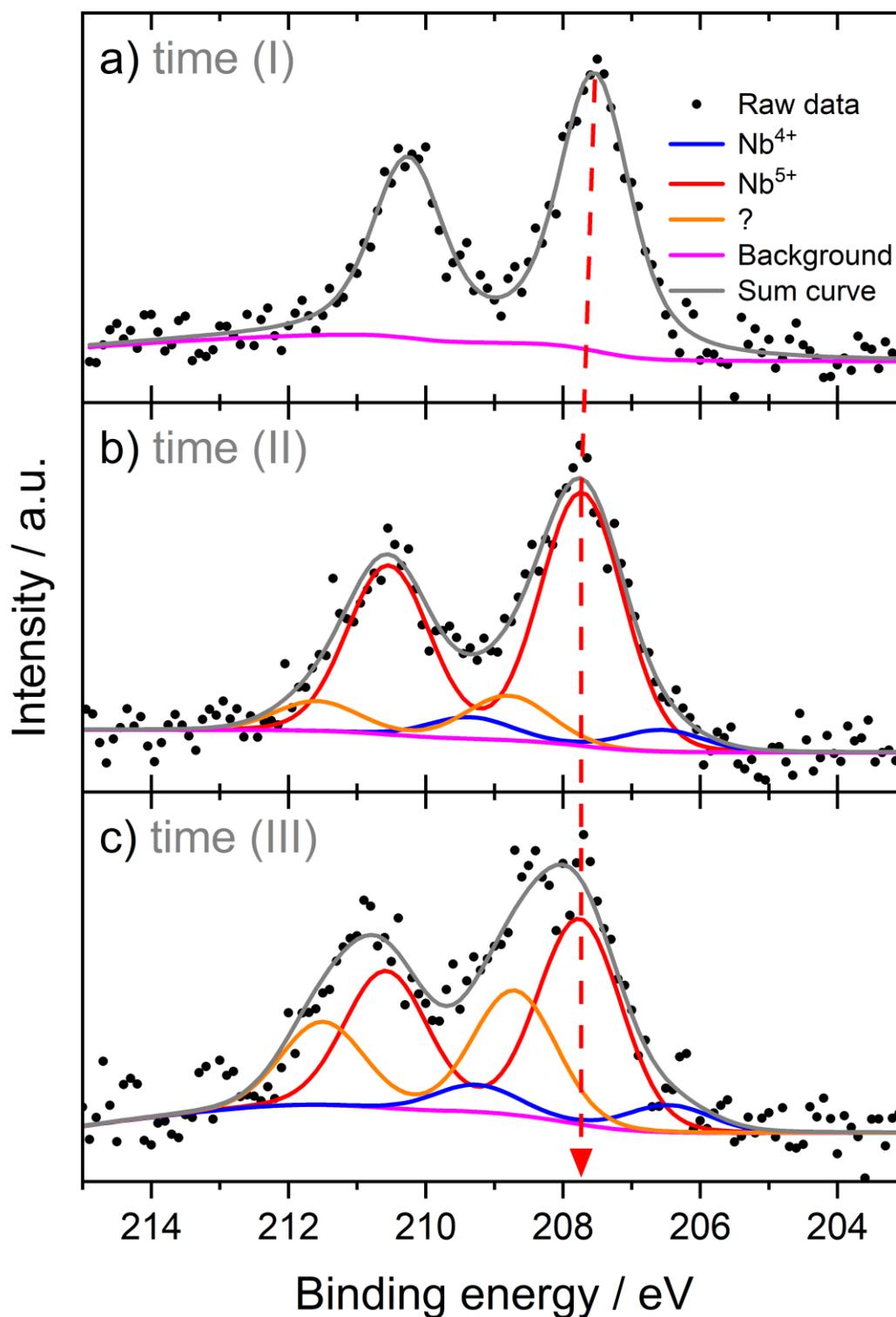


Figure S26: *In situ* collected Nb 3d spectra at different times (a: time (I) - 55 min @ 127 °C; b: time (II) - 2.0 h @ 627 °C; c: time (III) - 7.2 h @ 627 °C) during the NAP-XPS study of 6Mo1Nb/HZSM-5 at a total pressure of 2 mbar in the reaction atmosphere 90 % CH₄ / 10 % N₂. Times are given in relative time (see Figure 8e in the main manuscript).

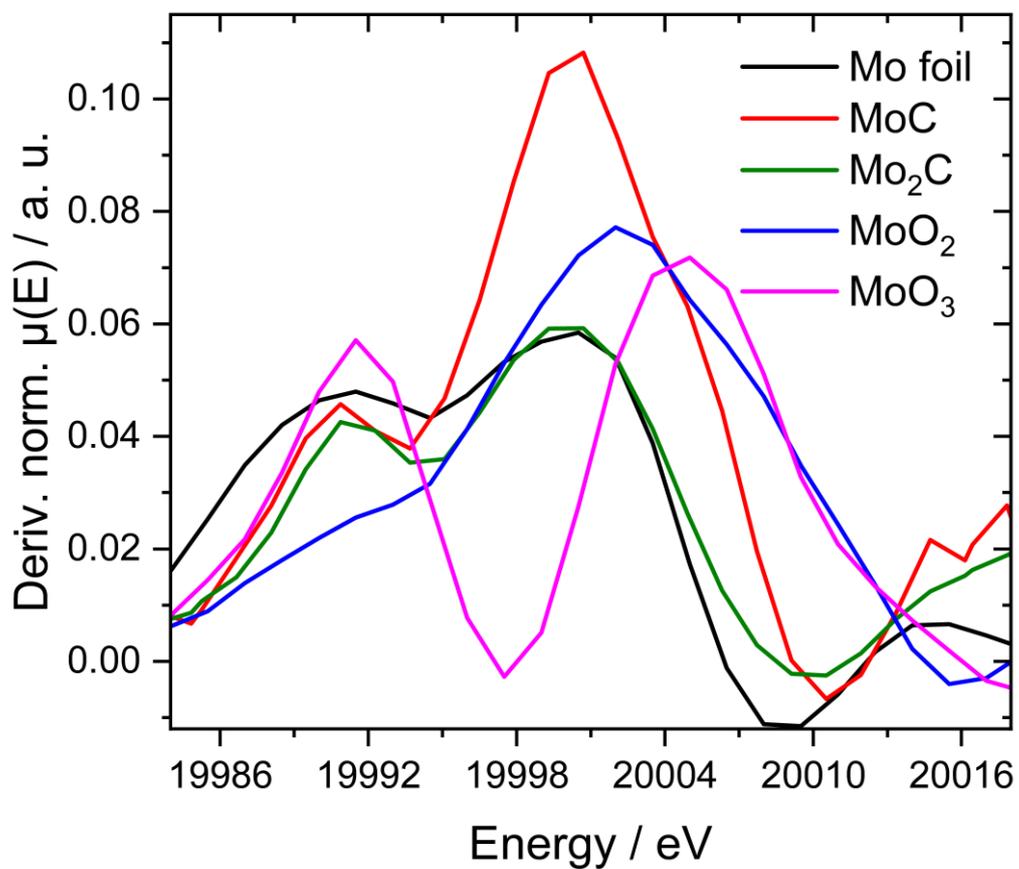


Figure S27: derivative XANES spectra of selected Mo reference materials (see further information on evaluation of the spectra in Ref. ²).

References:

1. S. Peters, C. Rieg, S. Bartling, M. Parlinska-Wojtan, M. Dybala, S. Wohlrab and A. M. Abdel-Mageed, *ACS Catal.*, 2023, DOI: 10.1021/acscatal.3c02385, 13056-13070.
2. S. Peters, B. Kunkel, C. T. Cakir, A. Kabelitz, S. Witte, T. Bernstein, S. Bartling, M. Radtke, F. Emmerling and A. M. Abdel-Mageed, *Chem. Commun.*, 2023, **59**, 12120-12123.
3. A. Jentys, G. Warecka, M. Derewinski and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.*, 1989, **93**, 4837-4843.
4. C. Bornes, J. A. Amelse, M. Peacock, C. L. Marshall, M. M. Schwartz, C. F. G. C. Geraldes, J. Rocha and L. Mafra, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2020, **2020**, 1860-1866.

Wissenschaftlicher Lebenslauf

Persönliche Daten

Name Stefan Peters
Anschrift Platz der Freundschaft 1, 18059 Rostock
E-Mail stefan.peters@catalysis.de
Geburtsdatum 25. November 1992
Geburtsort 26506 Norden
Staatsangehörigkeit Deutsch
Familienstand ledig

Schulbildung und Studium

08/2004 – 06/2011 **Ulrichsgymnasium, Norden**
Abschluss: Allgemeine Hochschulreife (Zentralabitur)

10/2011 – 09/2014 **Bachelorstudium der Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg**
Abschluss: Bachelor of Science (B.Sc.)
Gesamtnote: 1.78
Titel der Abschlussarbeit: „Studien zur Chemie von 2,4,6-Trifluorbenzolsulfonsäurederivaten“
Betreuer: Prof. Dr. Jens Christoffers

10/2014 – 03/2017 **Masterstudium der Chemie, Carl von Ossietzky Universität Oldenburg**
Abschluss: Master of Science (M.Sc.)
Gesamtnote: 1.25
Titel der Abschlussarbeit: “Heterogen-katalysierte Methanisierung von Kohlendioxid in Anwesenheit von Ammoniak“
Betreuer: Prof. Dr. Dr. h.c. Frank Rößner

Seit 01/2020 **Bearbeitung des Promotionsthemas, Leibniz-Institut für Katalyse e.V.**
Thema: Methanaromatisierung über Mo/HZSM-5-Katalysatoren
Betreuer: Dr. Sebastian Wohlrab

Berufliche Erfahrung

Seit 05/2017

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Leibniz-Institut für Katalyse e.V.

Themengruppe: Anorganische Funktionsmaterialien

Schwerpunkt: Projektorientierte Arbeit für das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF)

Methanaromatisierung über Single-Site-Katalysatoren auf Basis von SiO₂ und Kohlenstoff

Katalytische Zersetzung von Ammoniak zur Erzeugung von Wasserstoff

Liste der Konferenz- und Tagungsbeiträge sowie Veröffentlichungen

Konferenz- und Tagungsbeiträge

15. – 17.03.2017 **50. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker** in Weimar
Posterbeitrag: *Reductive Decomposition of Supported Metal Nitrates Used as Catalyst Precursors.*
07. – 09.05.2018 **DECHEMA Himmelfahrtstagung 2018** in Herrenkrug
Vortrag: *Development and simulation of bioreactors and processes for the conversion of methane into value added products* (vorgestellt von Dr. Matthias Stier).
11. – 13.03.2020 **53. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker** in Weimar
(pandemiebedingt abgesagt)
Posterbeitrag: *Direct Conversion of Methane to Ethylene and Aromatics using Transition Metal doped Mo/HZSM-5 Catalysts.*
20. – 22.04.2022 **Faraday Discussion: Photoelectron spectroscopy and the future of surface analysis** in London, Vereinigtes Königreich
Posterbeitrag: *NAP-XPS study of Mo/HZSM-5 under Methane Dehydroaromatization conditions* (vorgestellt von Dr. Stephan Bartling).
27. – 29.06.2022 **55. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker** in Weimar
Posterbeitrag: *Active Site of Mo/HZSM-5 in Methane Dehydroaromatization Uncovered from Deactivation/Re-Activation Studies.*
Posterbeitrag: *Effect of Support Material and Metal Loading on Ammonia Decomposition over Copper Catalysts* (Poster Workshop Präsentation und Best Poster Pitch Award).
06. – 09.12.2022 **9th Annual Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy Workshop** in Brugg, Schweiz
Posterbeitrag: *NAP-XPS study of Mo/HZSM-5 under Methane Dehydroaromatization conditions* (vorgestellt von Dr. Stephan Bartling).
18. – 23.06.2023 **Cluster Meeting 2023** in Prag, Tschechische Republik
Vortrag: *NAP-XPS study of Mo/HZSM-5 under Methane Dehydroaromatization conditions* (vorgestellt von Dr. Stephan Bartling).

27.08. – 01.09.2023 **15th European Congress on Catalysis** in Prag, Tschechische Republik

Posterbeitrag: *Increased stability and activity of Mo/HZSM-5 for methane dehydroaromatization via Nb doping.*

Posterbeitrag: *Support Effects on Activity of Cu Catalysts for NH₃ Decomposition.*

Veröffentlichungen

iTPR – a new methodical approach for temperature programmed reduction of catalysts with improved sensitivity

A. G. Thomé, S. Peters, F. Roessner, *Catal. Commun.* **2017**, *97*, 10-13.

Introducing a Novel Method for Probing Accessibility, Local Environment, and Spatial Distribution of Oxidative Sites on Solid Catalysts Using Trimethylphosphine

C. Rieg, D. Dittman, Z. Li, A. Kurtz, E. Kaya, S. Peters, B. Kunkel, M. Parlinska-Wojtan, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, M. Dyballa, *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126* (31), 13213-13223.

Thermocatalytic Ammonia Decomposition – Status and Current Research Demands for a Carbon-Free Hydrogen Fuel Technology

S. Peters, A. M. Abdel-Mageed, S. Wohlrab, *ChemCatChem* **2023**, *15* (2), e202201185. DOI: 10.1002/cctc.202201185.

Accessibility of Reactants and Neighborhood of Mo Species during Methane Aromatization Uncovered by *Operando* NAP-XPS and MAS NMR

S. Peters, C. Rieg, S. Bartling, M. Parlinska-Wojtan, M. Dyballa, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, *ACS Catal.* **2023**, *13* (19), 13056-13070.

Time-, space- and energy-resolved *in situ* characterization of catalysts by X-ray absorption spectroscopy

S. Peters, B. Kunkel, C. T. Cakir, A. Kabelitz, S. Witte, T. Bernstein, S. Bartling, M. Radtke, F. Emmerling, A. M. Abdel-Mageed, S. Wohlrab, A. Guilherme Buzanich, *Chem. Commun.* **2023**, *59* (81), 12120-12123. Korrektur verfügbar unter DOI: 10.1039/d4cc90122c.

Stabilization of Intermediate Mo Oxidation states by Nb Doping Enhancing Methane Aromatization on Mo/HZSM-5 Catalysts

S. Peters, S. Bartling, M. Parlinska-Wojtan, A. Wotzka, A. Guilherme Buzanich, S. Wohlrab, A. M. Abdel-Mageed, *J. Mater. Chem. A* **2024**, *12*, 8869-8884.