

УДК 547.326:544.478

ЖИДКОФАЗНОЕ И ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБЕНИЛИРОВАНИЕ МЕТАНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ НА РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2024 г. Н. В. Колесниченко*, К. Б. Голубев, Т. И. Батова, А. Н. Стащенко

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

119991 ГСП-1 Москва, Ленинский проспект, д. 29

**E-mail: nvk@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 27 августа 2024 г.

После доработки 13 октября 2024 г.

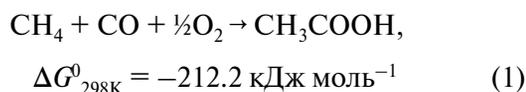
Принята в печать 17 ноября 2024 г.

Систематизированы и обобщены наиболее важные и интересные результаты, полученные в ИНХС РАН за период 2019–2024 гг., по окислительному карбонилированию метана в уксусную кислоту в жидкофазных и газофазных условиях на одноатомных родиевых катализаторах на основе цеолита ZSM-5 разных торговых марок и с разным мольным соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Установлено, что повышению выхода уксусной кислоты способствуют высокая бренстедовская кислотность цеолита, одноатомное распределение родия, близкое взаимное расположение сильных кислотных центров Бренстеда и атомов родия, а также увеличение доли атомов родия на пересечении каналов цеолита. Показано, что в газофазных условиях добавление в исходную смесь воды приводит к многократному увеличению удельной производительности образования уксусной кислоты.

Ключевые слова: окислительное карбонилирование метана, уксусная кислота, одноатомное распределение родия, цеолит ZSM-5, кислотный центр

DOI: 10.31857/S0028242124040067, **EDN:** MVNEHB

Одностадийная переработка метана в уксусную кислоту (УК) весьма привлекательна с экономической точки зрения, поскольку предполагает сокращение числа технологических стадий и является очень эффективным способом monetизации природного газа. В последнее время большой интерес представляет способ получения УК из метана в присутствии кислорода и монооксида углерода, осуществляемый по реакции окислительного карбонилирования метана (ОКМ) (1):



Нанесенные катализаторы на основе благородных металлов ранее серьезно не рассматривались по причине легкой глубокой диссоциации

связи С–Н и переокисления молекулы метана до диоксида углерода их на металлических центрах. Тем не менее, одностадийное превращение метана в метанол или УК было осуществлено на гомогенных катализаторах на основе Pt, Pd или Rh, однако с использованием агрессивных окислителей или сред [1–4]. Более того, теоретические исследования показали, что металлические центры с более низким значением координационного числа могут стабилизировать метильные группы $-\text{CH}_3$, что позволяет избежать последующего дегидрирования метана [5].

Использование цеолитов в качестве подложки в последнее время привлекает большое внимание благодаря непосредственному участию бренстедовских кислотных центров (БКЦ) цеолита в активации метана и образовании УК [6–13]. Было показано, что в случае присутствия следовых ко-

личеств БКЦ активность катализатора в реакции повышается. Предположительно, реакция ОКМ на цеолитах протекает через метоксигруппы, образующиеся на БКЦ цеолита. Такие группы могут служить промежуточными соединениями во многих других типах реакций с получением промышленно значимых продуктов.

Для повышения выхода УК и снижения температуры реакции исследователи пытаются применять разные стратегии, но наибольшего эффекта удалось достичь при переходе к одноатомным каталитическим системам типа SAC (single atom catalyst) с благородными металлами [14–19]. Такие системы, особенно на основе родия, обладают уникальными каталитическими свойствами и способны даже при низких температурах активировать молекулу метана, что говорит о потенциальной возможности разработки высокоэффективных катализаторов прямой конверсии метана.

Авторы работы [6] впервые осуществили окислительное превращение метана не только в метанол, но и в УК в мягких условиях на гетерогенном цеолитном катализаторе, содержащем одноатомные частицы родия. Катализаторы этого нового класса, особенно на основе родия, могут в мягких условиях эффективно активировать молекулу метана. Кроме того, авторы демонстрируют преимущества использования микропористых цеолитов в качестве носителей для одноатомных центров родия, указывая на способность цеолитов прочно удерживать в своей структуре частицы металлов.

Использование инструментальной техники нового поколения с высоким разрешением, позволяющим определять структуру катализаторов на атомном уровне, создает необходимую научную базу для полноценного фундаментального исследования катализаторов типа SAC и плодотворной работы по их созданию [19].

Весьма перспективным является способ организации процесса ОКМ в непрерывном режиме, где все реагирующие вещества находятся в газовой фазе. Однако в литературе отсутствуют работы в этом направлении.

Авторами настоящей работы разработан комплекс подходов к синтезу одноатомных родиевых цеолитных катализаторов превращения метана в УК, включающих применение ультразвуковой

обработки цеолита типа ZSM-5 с целью улучшения его морфологии и использование азотсодержащих полимеров в качестве матрицы для диспергирования родия на поверхности цеолита [20, 21].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

В работе были использованы микропористые цеолиты ZSM-5 (CBV 3024E (далее CBV30), CBV 8014 (далее CBV80) и CBV 30014G (далее CBV300) производства Zeolyst International с мольными отношениями $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, равными 33, 85 и 307 соответственно, а также цеолиты ЦВМ (АО „АЗКиОС“) и ИК-17-1 (далее ИК-17) (ПАО „НЗХК“), имеющие мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$. Исходные цеолиты, выпускаемые в аммонийной форме, прокаливали при 500°C в муфельной печи в течение 4 ч в среде воздуха с целью получения протонированной формы (H-форма).

Ультразвуковую обработку цеолитов проводили в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H (ELMA GmbH & Co. KG) (частота 80 кГц, мощность 130 Вт) в течение 1 ч. Концентрация цеолита в воде составляла 1 мас.%. Размер полученных частиц определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе частиц Zetasizer NANO SZ (Malvern Instruments Co.).

Для нанесения родия на цеолит предварительно были приготовлены композиты Rh*полимер с использованием водного раствора $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ОАО „Аурат“) и азотсодержащих полимеров разной природы – гидрохлорида хитозана (ГХХ) с молекулярной массой 10000, полиэтиленimina (ПЭИ) с молекулярной массой 25000 и поливинилпирролидона (ПВП) с молекулярной массой 12600. Структура азотсодержащих полимеров приведена на рис. 1.

Композит наносили на цеолит методом пропитки с последующим пиролитическим разрушением полимера при 500°C .

Образец Rh/CBV30 готовили на основе наноразмерного микропористого цеолита CBV30 методом пропитки, в ходе которой к цеолиту при перемешивании добавляли водный раствор $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Смесь выдерживали в течение 3 ч, затем выпаривали. Полученные образцы сушили и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе.

происходило в диапазоне температур 250–300°C, выше 300°C в области поглощения связей гидроксильных групп проявлялись только полосы от связей –ОН в составе БКЦ или гидроксониевых катионов (H_3O^+). С целью наибольшего приближения условий регистрации спектра и условий протекания каталитического эксперимента спектры всех катализаторов были получены после предварительного прокалывания до 450°C и последующего остывания в токе сухого аргона до 350°C. Спектры были обработаны в программном пакете OPUS-7: приведены к одинаковой базовой линии и отнормированы по полосе при 1870 cm^{-1} , проявляющейся во всех спектрах цеолитов и имеющей одинаковую относительную интенсивность к полосе от каркасных связей Si–O–Si при 1000–1100 cm^{-1} , что дает основание для использования полосы при 1870 cm^{-1} в качестве внутреннего стандарта при оценке относительных интенсивностей аналитических полос от ν_{OH} БКЦ. Относительные интенсивности были получены путем деления интегральной интенсивности аналитической полосы на интегральную интенсивность полосы при 1870 cm^{-1} .

ИКДО адсорбированного монооксида углерода. Спектры регистрировали на спектрометре Инфралюм ФТ–801 (ООО НПФ „Люмэкс-Сибирь“), оснащенный насадкой для измерения коэффициента диффузного отражения в диапазоне 900–6000 cm^{-1} с разрешением 4 cm^{-1} (количество сканирований 256) при комнатной температуре. Гранулы модифицированного цеолита или исходного носителя (0.4–0.6 мм) помещали в кварцевую трубку с оптическим окном, выполненном из фторида кальция, и подвергали термообработке при 200°C в течение 2 ч и при 400°C в течение 2 ч в вакууме (остаточное давление 0.01 Па или ниже). Монооксид углерода адсорбировался на термообработанных образцах при комнатной температуре. Давление газа в оптическом реакторе варьировали от 0.006 до 3.9 кПа.

Рентгеновская абсорбционная спектроскопия (XAS). Спектры EXAFS/XANES образцов (навеска ~100 мг для порошкообразных образцов) были сняты на экспериментальной станции „Структурное материаловедение“ Курчатовского источника синхротронного излучения. XAS спектры на K-крае родия регистрировали в режиме флуоресценции при помощи полупроводникового детектора Amptek X123 (энергетическое разрешение ~100 эВ). Для сканирования по энергии использовали однокристалльный

монохроматор Si(220) с вырезом („бабочка“), энергетическое разрешение составляло приблизительно 1 эВ. Интенсивность монохроматического пучка, падающего на образец, измеряли ионизационной камерой, заполненной чистым аргоном. Первичную обработку спектров выполняли с помощью программного пакета IFEFFIT [22, 23]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали в диапазоне значений $k = 2–12 \text{ \AA}^{-1}$ (твердые образцы), либо $k = 2–10 \text{ \AA}^{-1}$ (растворы) с весовым коэффициентом k^3 .

Расчеты методом теории функционала плотности (DFT). Расчеты структур цеолита для моделирования EXAFS проведены в рамках DFT с периодическими граничными условиями с использованием функционала электронной плотности Пердью–Бурк–Эрнзерхоф (ПБЭ) [24] и ультрамягких псевдопотенциалов для остовных электронов, взятых из библиотеки GBRV 1.5 [25]. Использованы программы из пакета Quantum Espresso 6.4.1 [26]. Базисным набором для волновых функций валентных состояний служил набор плоских волн с кинетической энергией обрезания 40 Ry для волновых функций [27] и 200 Ry для плотности заряда [28]. Одноэлектронные уравнения решались в точке Γ зоны Бриллюэна. Для обеспечения сходимости уравнений самосогласованного поля использовали метод спрединга первого порядка Метфесселя–Пакстона [29] с шириной спрединга 0.1 Ry.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Измерения РФЭС проводили с использованием электронного спектрометра PREVAC EA15. В текущей работе в качестве первичного источника излучения использовали AlK_{α} ($h\nu = 1486.6$ эВ, 150 Вт). Давление в аналитической камере во время получения спектров не превышало 5×10^{-9} мбар. Шкала энергии связи (BE) была предварительно откалибрована с использованием позиций $Ag3d5/2$ (368.3 эВ) и $Au4f7/2$ (84.0 эВ) из серебряной и золотой фольги соответственно. Порошкообразные образцы катализатора были нанесены на двухсторонний проводящий скотч. Для учета эффекта поверхностной зарядки в качестве внутреннего стандарта использовали $C1s$ at ($E_b = 284.8$ эВ) из углеродного загрязнения.

Каталитическая активность

Экспериментальные исследования ОКМ проводили в двух режимах – жидкофазном и газофазном. В жидкофазном режиме в автоклав периоди-

ческого действия объемом 250 мл, выполненном из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием, помещали суспензию катализатора в деионизированной воде, предварительно обработанную ультразвуком в течение 1 ч. Концентрация катализатора в суспензии составляла 1.0 мас.%. Исходную газовую смесь, состоящую из 63.2 об.% метана, 13.5 об.% монооксида углерода, 5.0 об.% кислорода и 18.3 об.% азота, вводили в реактор при комнатной температуре до достижения давления 5.0 МПа. Для приготовления смесей газов использовали следующие компоненты: метан (99.99 об.%, ТУ 51-841-87), оксид углерода (98 об.%, ТУ 6-02-7-101-86), воздух сжатый (ГОСТ 17433-80). Автоклав закрывали и нагревали до заданной температуры. В ходе каталитического эксперимента водный раствор с диспергированными частицами катализатора постоянно и интенсивно перемешивали механической мешалкой со скоростью 650 об/мин.

Эксперименты проводили при температуре 150°C и давлении 6.5 МПа. Время проведения эксперимента 24 ч. Температуру реакционной среды измеряли термопарой, погруженной в водно-каталитическую суспензию, и регулировали с помощью автоматического измерителя/регулятора температуры ТРМ-210 (ООО „Производственное объединение ОВЕН“, Россия).

После завершения эксперимента автоклав охлаждали до температуры 15°C при помощи водно-ледяной бани. Каждый каталитический эксперимент повторяли не менее трех раз.

Экспериментальные исследования ОКМ в газофазном режиме осуществляли в условиях непрерывной подачи реагирующих веществ в проточном реакторе (внутренний диаметр 16 мм) на стационарном слое катализатора. Для проведения эксперимента катализатор в количестве 3 г смешивали с кварцем в равном объемном соотношении и помещали в изотермическую зону реактора. Эксперименты проводили в диапазоне температур 250–450°C и давлении 6.5 МПа в присутствии исходной смеси газов, не содержащей паров воды (сухая смесь), так и с добавлением воды в исходную газовую смесь (влажная смесь). Соответствующие составы смесей приведены ниже:

– сухая смесь (65 об.% метана, 4 об.% кислорода, 16 об.% монооксида углерода и 15 об.% азота);

– влажная смесь (55 об.% метана, 4 об.% кислорода, 11 об.% монооксида углерода, 10 об.% азота и 20 об.% воды).

Подачу исходной смеси варьировали в интервале $GHSV = 1250–40000 \text{ ч}^{-1}$.

Количественный состав продуктов определяли методом газовой хроматографии с помощью комплексов Кристаллюкс-4000М (ООО „Научно-производственная фирма Мета-Хром“, Россия). Колонку насадочного типа с фазой активированного угля марки СКТ-4 (1 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 0.2–0.5 мм) использовали для анализа газообразных продуктов (кроме кислорода). Кислород определяли на насадочной колонке с неподвижной фазой цеолита NaX (3 м × 3 мм, размер частиц неподвижной фазы 0.18–0.25 мм). Колонку капиллярного типа, заполненную фазой Poraplot Q (25 м × 0.53 мм, толщина слоя неподвижной фазы 10 мкм), использовали для обнаружения жидких продуктов (оксигенатов). Газохроматографический анализ выполняли в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C в токе аргона с расходом 50 мл/мин (газ-носитель). Количество газообразных и жидких компонентов оценивали по площадям пиков сигналов детекторов. Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Выход продуктов (жидкофазный режим) и удельную производительность образования продуктов (ρ) (газофазный режим) рассчитывали по формулам (1) и (2) соответственно:

$$\text{Выход} = \frac{n_{\text{продукт}}}{m_{\text{кат}}}, \text{ моль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1}, \quad (2)$$

$$\rho = \frac{n_{\text{продукт}}}{m_{\text{кат}} \cdot t}, \text{ моль} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}, \quad (3)$$

где $n_{\text{продукт}}$, $m_{\text{кат}}$ и t – количество продукта (моль), масса катализатора (г) и время проведения эксперимента (ч) соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным EXAFS/XANES и ИК-спектрокопии адсорбированного монооксида углерода было показано, что при нанесении композита ГХХ с родием с последующим пиролизом

полимера на цеолит CBV30, предварительно обработанный ультразвуком, наблюдается одноатомное распределение изолированных катионов родия (Rh^+). Такие катализаторы проявили достаточно высокую активность в окислительном карбонилировании метана в УК [21, 30].

С целью повышения эффективности катализатора было исследовано влияние природы полимера на физико-химические и каталитические свойства родиевых катализаторов в реакции ОКМ в жидкофазных условиях [31]. Полученные образцы были исследованы методами NH_3 -ТПД и спектроскопии EXAFS. Общая кислотность образцов и содержание кислотных центров средней силы меняется в зависимости от природы полимера. Наибольшей кислотностью обладает образец, полученный на основе ПВП.

Электронные состояния моноатомного родия в образцах исследовали методом РФЭС [31]. Было показано, что независимо от структуры используемого полимера для диспергирования родия наблюдается одноатомное распределение изолированных катионов Rh^+ . На основании литературных данных [8] и проведенного моделирования EXAFS в сочетании с DFT расчетами [31], активной формой моноатомного родия является частица Rh_1O_5 , в которой изолированные атомы родия иммобилизуются на пересечении каналов цеолита, координируясь с четырьмя атомами кислорода цеолита и одной гидроксильной группой. Однако, в зависимости от природы полимера, со-

держание родия в верхнем поверхностном слое цеолита различно. В случае образца $Rh(ПВП)/CBV30$, массовое содержание родия в верхнем поверхностном слое почти в два раза меньше, чем в образцах $Rh(ГХХ)/CBV30$ и $Rh(ПЭИ)/CBV30$.

Каталитические свойства исследуемых катализаторов в жидкофазной реакции ОКМ также заметно отличаются (табл. 1).

По сравнению с традиционной пропиткой цеолита из водного раствора хлорида родия, при использовании полимеров в качестве среды для диспергирования родия выход УК увеличивается, в то время как выход метанола уменьшается. Такое изменение каталитических свойств, по всей видимости, связано с увеличением кислотности образцов, что способствует образованию УК в реакции ОКМ [21].

Однако использование ГХХ и ПЭИ позволяет повысить выход УК на 170–200 $\mu\text{моль г}_{\text{кат}}^{-1}$, тогда как использование ПВП – на 800 $\mu\text{моль г}_{\text{кат}}^{-1}$, при этом кислотность образцов увеличивается незначительно в ряду $Rh(ГХХ)/CBV30 < Rh(ПЭИ)/CBV30 < Rh(ПВП)/CBV30$. Вероятно, существенная разница в выходе УК связана не только с кислотностью, но и с пространственным расположением активных центров родия. В случае использования ПВП массовое содержание родия в верхнем поверхностном слое цеолита почти в два раза меньше, чем в случае использования ГХХ и ПЭИ. С помощью DFT расчетов в сочетании с моделированием EXAFS показано, что родий, расположенный на пересечении

Таблица 1. Влияние структуры азотсодержащего полимера, используемого для диспергирования родия на цеолите, на каталитические свойства образца $Rh/CBV30$ в реакции ОКМ. Условия: исходная газовая смесь – 63.2 об.% метана, 13.5 об.% монооксида углерода, 5.0 об.% кислорода и 18.4 об.% азота; водная суспензия с концентрацией катализатора 1 мас.%, $T = 150^\circ\text{C}$, $P = 6.5$ МПа, 24 ч

Катализатор	Конверсия, %			Выход, $\mu\text{моль г}_{\text{кат}}^{-1}$		УК/метанол, мол мол^{-1}
	кислород	монооксид углерода	метан	метанол	УК	
$Rh/CBV30$	88.5	56.9	10.3	198	780	3.9
$Rh(ГХХ)/CBV30$	88.5	55.1	5.2	140	950	7.5
$Rh(ПЭИ)/CBV30$	89.9	55.8	8.0	110	980	8.6
$Rh(ПВП)/CBV30$	88.5	52.5	4.0	160	1575	9.9

каналов цеолита, координируется с четырьмя атомами кислорода цеолита и одной гидроксильной группой [31]. Электронная структура металлоцентров, координированных на поверхности цеолита отличается, при этом родий координирован с двумя или тремя атомами кислорода поверхности цеолита, что влияет на электронное состояние родия.

Таким образом, высокий выход УК зависит не только от кислотности цеолита и моноатомного распределения родия, но и от его пространственного расположения. Повышение доли атомов родия на пересечении каналов способствует образованию УК.

Цеолиты типа ZSM-5 с одинаковым мольным отношением ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$), выпускаемые разными производителями, имеют не только разную морфологию, но и существенно отличаются силой кислотных центров, в первую очередь составом БКЦ. Это различие в свойствах цеолитов оказывает существенное влияние на их активность в синтезе оксигенатов из метана. Катализатор на основе цеолита ИК-17 содержит очень сильный кислотный центр типа иона гидроксония (H_3O^+), наличие которого позволило существенно повы-

сить выход УК, по сравнению с катализаторами на основе цеолитов, не содержащих таких центров [32].

В связи с тем, что возможный механизм ОКМ на цеолитном катализаторе связан с силой БКЦ, была установлена взаимосвязь природы исходного цеолита и выхода целевых продуктов синтеза.

Распределение кислотных центров по силе на поверхности исследуемых образцов катализаторов изучали методом ИКСДО в атмосфере аргона в диапазоне температур от 100 до 450°C. Спектры ИКСДО исходных обработанных ультразвуком (УЗО) и модифицированных родием цеолитов приведены в работе [32]. В табл. 2 представлена концентрация кислотных центров разной силы, полученная по результатам ИКСДО, исходя из того, что суммарное количество центров разных типов составляет 100%.

Серия полученных родийсодержащих катализаторов на основе цеолитов разных марок была исследована методами XANES и EXAFS, которые показали, что родий на поверхности модифицированных цеолитов представлен в виде изолированных ионов [32].

Таблица 2. Распределение кислотных центров разной силы на поверхности исследуемых образцов при 450°C, определенное методом ИКСДО

Образец	Концентрация кислотных центров разной силы, %			
	слабые	средние	сильные	сверхсильные
CBV30	31	31	38	0
CBV30(УЗО)	27	21	52	0
Rh/CBV30(УЗО)	26	19	55	0
ЦВМ	14	25	61	0
ЦВМ(УЗО)	14	26	60	0
Rh/ЦВМ(УЗО)	18	12	70	0
ИК-17	15	21	51	13
ИК-17(УЗО)	8	10	43	39
Rh/ИК-17(УЗО)	9	0	91	0

Таблица 3. Конверсия исходных реагентов, выход оксигенатов и соотношение УК/метанол в реакции ОКМ в присутствии цеолитов разных марок. Условия: исходная газовая смесь – 63.2 об.% метана, 13.5 об.% монооксида углерода, 5.0 об.% кислорода и 18.4 об.% азота; водная суспензия с концентрацией катализатора 1 мас.%, $T = 150^{\circ}\text{C}$, $P = 6.5$ МПа, 24 ч

Катализатор	Конверсия, %			Выход, мкмоль г^{-1}		УК/метанол, мол мол $^{-1}$
	кислород	монооксид углерода	метан	метанол	УК	
CBV30(УЗО)	91.5	55.0	8.5	86	157	1.8
Rh/CBV30(УЗО)	92.0	57.0	9.0	198	780	3.9
ЦВМ(УЗО)	92.5	61.5	9.0	122	148	1.2
Rh/ЦВМ(УЗО)	92.5	62.0	9.5	312	975	3.1
ИК-17(УЗО)	92.5	62.5	9.0	121	141	1.2
Rh/ИК-17(УЗО)	93.0	63.0	9.5	89	2194	24.7

Результаты экспериментов по каталитической активности исходных цеолитов, обработанных ультразвуком и цеолитов, модифицированных родием, приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, все образцы проявляют достаточно высокую активность в образовании оксигенатов (метанол и УК). При этом, как выход оксигенатов, так и соотношение УК/метанол приблизительно одинаковы для исследуемых цеолитов. Модифицирование родием приводит к значительному повышению выхода оксигенатов, главным образом за счет роста выхода УК. При этом на образце Rh/ИК-17 (УЗО) выход УК увеличивается более чем на по-

рядок и существенно возрастает соотношение УК/метанол от 1.2 до 24.7. Значительное увеличение выхода УК на родийсодержащих цеолитах, по всей видимости, связано с синергизмом действия сильных БКЦ и одноатомных родиевых центров. С ростом концентрации сильных БКЦ и дисперсности родиевых центров увеличивается вероятность их близкого взаимного расположения. Предполагается, что близкое расположение сильных БКЦ и карбонила родия способствует образованию УК (рис. 2). Такое взаимодействие легко происходит при высокодисперсном распределении одноатомного родия и высокой концентрации сильных БКЦ, что в большей степени наблюдается для образца Rh/ИК-17.

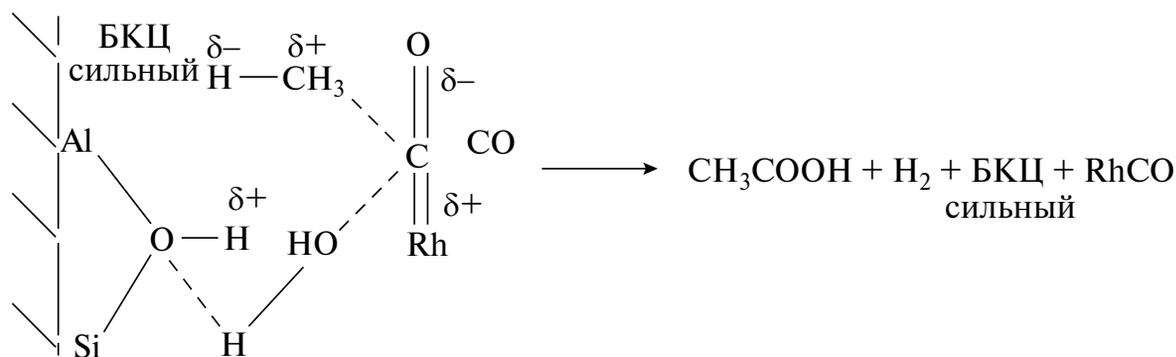


Рис. 2. Предполагаемый механизм окислительного карбонилирования метана одновременно на сильных БКЦ и атомах родия на поверхности цеолита.

Таблица 4. Кислотные свойства исходных катализаторов

Образец	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Количество десорб. аммиака, мкмоль г ⁻¹			I/II	Концентрация, мкмоль г ⁻¹		БКЦ/ЛКЦ
		I	II	всего		БКЦ	ЛКЦ	
CBV30	33	593	500	1093	1.19	180	48	3.7
CBV80	85	270	297	567	0.91	142	14	10.1
CBV300	307	97	146	243	0.66	80	5	16.0

Реакцию ОКМ в газовой фазе исследовали в присутствии катализаторов на основе цеолитов CBV30, CBV80 и CBV300, обладающих разным соотношением SiO₂/Al₂O₃ и, соответственно отличающихся концентрацией кислотных центров (табл. 4).

Как следует из табл. 4, с уменьшением SiO₂/Al₂O₃ от 307 до 33 растет концентрация средних (I) и сильных (II) кислотных центров, что приводит к повышению общей кислотности. При этом соотношение I/II также увеличивается (от 0.66 до 1.19). Следует отметить, что, по данным ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина, используемые в работе катализаторы

характеризуются разным распределением БКЦ и ЛКЦ, причем доля БКЦ значительно превышает долю ЛКЦ, которая в свою очередь увеличивается с ростом SiO₂/Al₂O₃. Так, повышение SiO₂/Al₂O₃ от 33 до 307 сопровождается увеличением соотношения БКЦ/ЛКЦ от 3.7 до 16.0.

Исследование активности катализатора окислительного карбонилирования метана проводили в широком интервале температур с использованием сухой и влажной смесей [33]. Как видно из рис. 3, повышение температуры до 350°C способствует монотонному росту удельной производительности по УК до 0.18 мкмоль г_{кат}⁻¹·ч⁻¹. Последующее увеличение температуры до 450°C

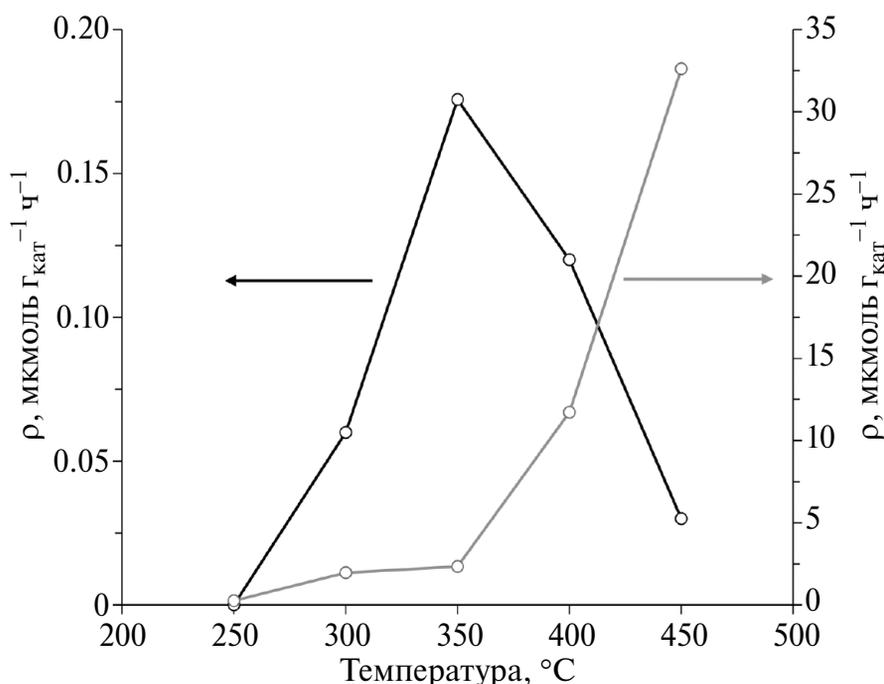


Рис. 3. Зависимость удельной производительности (ρ) образования УК от температуры в случае подачи сухой (черная линия) и влажной (серая линия) смесей. Условия: катализатор CBV30, P = 6.5 МПа, GHSV = 1250 ч⁻¹.

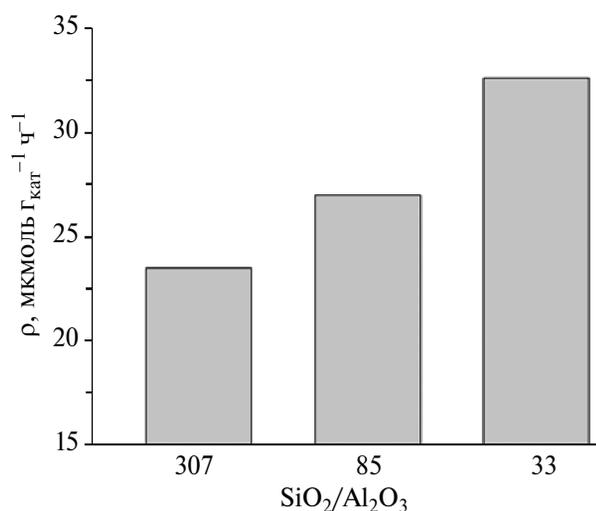


Рис. 4. Зависимость удельной производительности (ρ) по УК от мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ цеолита. Условия: влажная смесь, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 6.5$ МПа и $\text{GHSV} = 1250$ ч⁻¹.

сопровождается понижением выхода целевого продукта до 0.3 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$ вследствие ускорения вторичных превращений УК, приводящих к образованию полициклических ароматических соединений, являющихся предшественниками кокса [34]. Напротив, при добавлении в исходную смесь воды выход УК резко возрастает. В интервале температур 250–450°C удельная производительность увеличивается от 0.3 до

32.6 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$. Конверсия воды варьируется в диапазоне 5–10%. Повышение удельной производительности по УК (на 2 порядка) при подаче влажной смеси объясняется тем, что присутствие водяного пара ускоряет хемодесорбцию УК через гидролиз ацильного интермедиа-та, что согласуется с экспериментальными [6, 35] и расчетными данными [36].

Окислительное карбонилирование метана протекает практически с исчерпывающей конверсией кислорода (90–92%). В связи с тем, что метан находится в большом избытке по отношению к остальным компонентам реагирующей смеси, его конверсия незначительна и не превышает 3%.

Следует отметить, что в газофазных условиях проведения процесса, так же, как и в жидкофазных [37], повышенная кислотность цеолита коррелирует с выходом УК (рис. 4). Эксперименты, проведенные на цеолитах с разным $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, продемонстрировали, что уменьшение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ от 307 до 33 приводит к росту скорости образования целевого продукта. Образец CBV30 демонстрирует наибольшую удельную производительность по УК (32.6 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$), по сравнению с CBV80 (27.0 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$) и CBV300 (23.5 мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$). Более высокая активность CBV30 связана с высокой кислотно-

Таблица 5. Удельная производительность по оксигенатам при разных температурах. Условия: влажная смесь, $P = 6.5$ МПа и $\text{GHSV} = 1250$ ч⁻¹

Удельная производительность, мкмоль $\text{г}_{\text{кат}}^{-1}\cdot\text{ч}^{-1}$			
$T, ^\circ\text{C}$	метанол	ацетон	УК
CBV30			
250	7.3	0.0	0.3
300	19.1	0.0	2.0
350	24.9	0.0	2.3
400	273.2	0.3	11.7
450	138.4	0.4	32.6
Без катализатора			
450	113.3	0.0	0.0

стью образца и в первую очередь с концентрацией БКЦ, что согласуется с выводами в работе [7], где авторы утверждают о прямой связи брэнстедовской кислотности морденита с синтезом УК из метана, монооксида углерода и кислорода. БКЦ цеолита ответственны за формирование ацетильных интермедиатов, являющихся предшественниками УК. Чем выше концентрация БКЦ, тем более активно превращение метана в УК [38].

Для подтверждения этой гипотезы при 450°C был проведен эксперимент без катализатора, который показал отсутствие УК в продуктах окисления. Однако было получено 113.3 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$ метанола, что указывает на то, что метанол образуется преимущественно некаталитическим окислением метана (табл. 5). Наличие УК в экспериментах с катализатором и ее отсутствие в некаталитическом опыте свидетельствует о непосредственном участии кислотных центров цеолита в окислительной конверсии метана.

На основании исследования влияния режимных параметров на протекание процесса ОКМ

в проточном реакторе со стационарным слоем катализатора был найден наиболее эффективный режим, соответствующий следующим условиям: температура 450°C, давление 6.5 МПа.

Было исследовано влияние родия на каталитические свойства цеолита CBV30. Результаты представлены на рис. 5. Эксперименты проводили при 450°C и 6.5 МПа в условиях повышенных скоростей подачи смеси ($GHSV = 2500\text{--}40000 \text{ ч}^{-1}$). Повышение $GHSV$ от 2500 до 40000 ч^{-1} приводит к многократному увеличению удельной производительности по УК на обоих каталитических системах. Следует отметить, что существенная разница каталитической активности между Rh/CBV30 и CBV30 наблюдается только при $GHSV$, превышающей 10000 ч^{-1} . При 40000 ч^{-1} удельная производительность на Rh/CBV30 составляет 1198 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, на CBV30 — 798 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$, что значительно превышает аналогичные показатели в ряде работ [8, 36, 39]. Кроме того, введение родия в цеолит CBV30 в количестве 0.5 мас.% приводит к значительному увеличению селективности образования УК. При 40000 ч^{-1} селективность по УК в присутствии образца Rh/CBV30 достигает 52.4%,

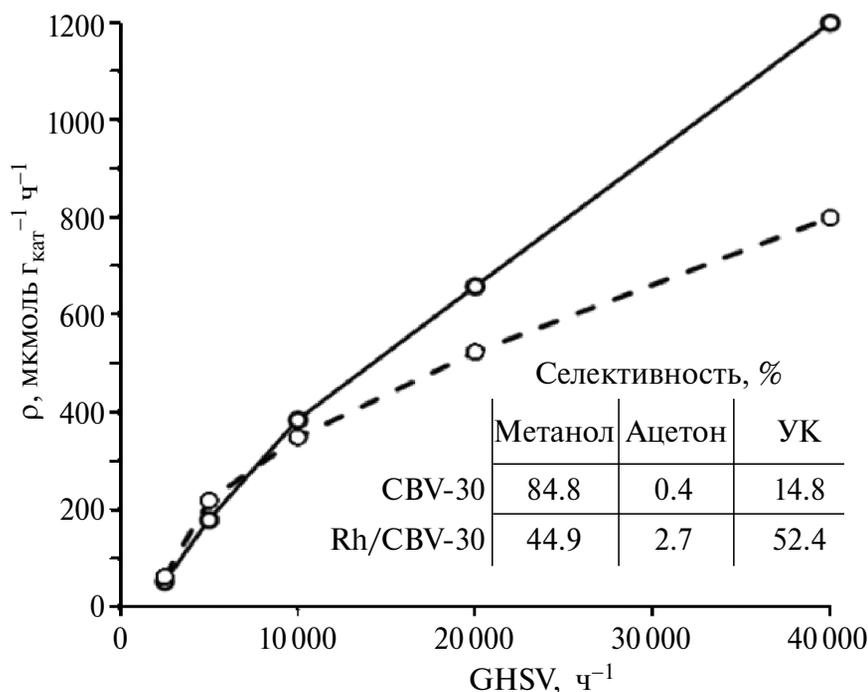


Рис. 5. Зависимость удельной производительности по УК (ρ) от $GHSV$ и селективность по оксигенатам при 40000 ч^{-1} на катализаторах CBV30 (пунктирная линия) и Rh/CBV30 (сплошная линия). Условия: влажная смесь, $T = 450^\circ\text{C}$, $P = 6.5 \text{ МПа}$.

в то время как на немодифицированном образце значение селективности составляет 14.8% [40].

Таким образом, для роста активности родий-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окислительного карбонилирования метана в УК необходимо, как в случае жидкофазного, так и газофазного процесса, сочетание одноатомного распределения родиевых центров и наличия сильных БКЦ, ответственных за образование метоксильных групп, что позволяет повысить выход УК. При этом ключевую роль играет близкое расположение сильных БКЦ и атомов родия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе систематизированы и обобщены наиболее важные и интересные результаты, полученные за период 2019–2024 гг., по изучению реакции ОКМ на одноатомных родиевых катализаторах на основе цеолита ZSM-5, в том числе впервые представлены результаты осуществления реакции ОКМ в газовой фазе в условиях проточного реактора.

Разработан высокоэффективный катализатор на основе цеолита типа ZSM-5 отечественного производства марки ИК-17 (ПАО „НЗХК“) окислительного карбонилирования метана в УК. Выход УК составляет 2190 мкмоль $\Gamma_{\text{кат}}^{-1}$, что соответствует мировому уровню.

С помощью методов ИКСДО и EXAFS/XANES установлено, что повышение эффективности родийсодержащих цеолитных катализаторов в реакции окислительного карбонилирования метана в УК связано с наличием сильных БКЦ цеолита, одноатомным распределением родиевых центров и локализацией атомов родия внутри „полостей“ пересечений каналов цеолита.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-73-20042).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Колесниченко Наталия Васильевна, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Голубев Константин Борисович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-7324>

Батова Татьяна Игоревна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9253-8523>

Стащенко Антон Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0588-9147>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gunsalus N.J., Koppaka A., Park S.H., Bischof S.M., Hashiguchi B.G., Periana R.A.* Homogeneous functionalization of methane // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. № 13. P. 8521–8573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00739>
- Zerella M., Mukhopadhyay S., Bell A.T.* Direct oxidation of methane to acetic acid catalyzed by Pd²⁺ and Cu²⁺ in the presence of molecular oxygen // *Chem. Comm.* 2004. № 17. P. 1948–1949. <https://doi.org/10.1039/B405549G>
- Periana R., Mironov O., Taube D.* Catalytic, oxidative condensation of CH₄ to CH₃COOH in one step via CH activation. *Science.* 2003. V. 301. № 5634. P. 814–818. <https://doi.org/10.1126/science.1086466>
- Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н., Гехман А.Е., Моисеев И.И.* Изотопные эффекты в окислительной функционализации метана в присутствии родийсодержащих гомогенных каталитических систем // *Кинетика и катализ.* 2006. Т. 47. № 1. С. 16–23. [*Chepaikin, E.G., Bezruchenko, A.P., Boiko, G.N., Gekhman A.E., Moiseev I.I.* Isotope effects in the oxidative functionalization of methane in the presence of rhodium-containing homogeneous catalytic systems // *Kinet. Catal.* 2006. V. 47. № 1. P. 12–19. <https://doi.org/10.1134/S0023158406010034>]
- Kokalj A., Bonini N., Sbraccia C., de Gironcoli S., Baroni S.* Engineering the reactivity of metal catalysts: a model study of methane dehydrogenation on Rh(III) // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. № 51. P. 16732–16733. <https://doi.org/10.1021/ja045169h>
- Shan J., Li M., Allard L. F., Lee S., Flytzani-Stephanopoulos M.* Mild oxidation of methane

- to methanol or acetic acid on supported isolated rhodium catalysts // *Nature*. 2017. V. 551. P. 605–608. <https://doi.org/10.1038/nature24640>
7. *Narsimhan K., Michaelis V.K., Mathies G., Gunther W.R., Griffin R.G., Roman-Leshkov Y.* Methane to acetic acid over Cu-exchanged zeolites: mechanistic insights from a site-specific carbonylation reaction // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 5. P. 1825–1832. <https://doi.org/10.1021/ja5106927>
 8. *Tang Y., Li Y., Fung V., Jiang D., Huang W., Zhang S., Iwasawa Y., Sakata T., Nguyen L., Zhang X., Frenkel A.I., Tao F.* Single rhodium atoms anchored in micropores for efficient transformation of methane under mild conditions // *Nat Comm.* 2018. V. 9. P. 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03235-7>
 9. *Moteki T., Tominaga N., Ogura M.* CO-assisted direct methane conversion into C₁ and C₂ oxygenates over ZSM-5 supported transition and platinum group metal catalysts using oxygen as an oxidant // *Chem. Cat. Chem.* 2020. V. 12. № 11. P. 2957–2961. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000168>
 10. *Moteki T., Tominaga N., Ogura M.* Mechanism investigation and product selectivity control on CO-assisted direct conversion of methane into C₁ and C₂ oxygenates catalyzed by zeolite-supported Rh // *Appl. Catal. B: Env.* 2022. V. 300. 120742. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2021.120742>
 11. *Oda A., Horie M., Murata N., Sawabe K., Satsuma A.* Highly efficient CO-assisted conversion of methane to acetic acid over Rh-encapsulated MFI zeolite prepared using RhCl₃ molten salt // *Catal. Sci. Technol.* 2022. V. 12. № 18. P. 5488–5494. <https://doi.org/10.1039/d2cy01471h>
 12. *Wang C.-W., Sun Y., Wang L.-J., Feng W.-H., Miao Y.-T., Yu M.-M., Wang Y.-X., Gao X.-D., Zhao Q., Ding Z., Feng Z., Yu S.-M., Yang J., Hu Y., Wu J.-F.* Oxidative carbonylation of methane to acetic acid on an Fe-modified ZSM-5 zeolite // *Appl. Catal. B: Env.* 2023. V. 329. 122549. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2023.122549>
 13. *Wang S., Guo S., Luo Y., Qin Z., Chen Y., Dong M., Li J., Fan W., Wang J.* Direct synthesis of acetic acid from carbon dioxide and methane over Cu-modulated BEA, MFI, MOR and TON zeolites: a density functional theory study // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 23. P. 6613–6626. <https://doi.org/10.1039/c9cy01803d>
 14. *Samantaray M.K., D'Elia V., Pump E., Falivene L., Harb M., Chikh S.O., Cavallo L., Basset J.-M.* The comparison between single atom catalysis and surface organometallic catalysis // *Chem. Rev.* 2019. V. 120. № 2. P. 734–813. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00238>
 15. *Kumar P., Al-Attas T.A., Hu J., Kibria M.G.* Single atom catalysts for selective methane oxidation to oxygenates // *ACS Nano*. 2022. V. 16. № 6. P. 8557–8618. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.2c02464>
 16. *Bunring R.J., Thompson J., Hu P.* The mechanism and ligand effects of single atom rhodium supported on ZSM-5 for the selective oxidation of methane to methanol // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. P. 11686–11694. <https://doi.org/10.1039/D0CP01284J>
 17. *Wu L., Fan., Wang X., Lin H., Tao J., Liu Y., Deng J., Jing L., Dai H.* Methane oxidation over the zeolites-based catalysts // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 3. 604. <https://doi.org/10.3390/catal13030604>
 18. *Kwon Y., Kim T.Y., Kwon G., Yi J., Lee H.* Selective activation of methane on single-atom catalyst of rhodium dispersed on zirconia for direct conversion // *J. Am. Chem. Soc.* 2017. V. 139. № 48. P. 17694–17699. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b11010>
 19. *Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Снатенкова Ю.М.* „Одноатомные“ катализаторы в химии метана // *Успехи химии*. 2023. Т. 92. № 5. RCR5079. <https://doi.org/10.57634/RCR5079> [*Kolesnichenko N.V., Ezhova., Snatenkova Yu.M.* Single-atom catalysts in methane chemistry // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92 № 5. RCR5079. <https://doi.org/10.57634/RCR5079>]
 20. *Batova T.I., Stashenko A.N., Obukhova T.K., Snatenkova Yu.M., Khramov E.V., Sadovnikov A.A., Golubev K.B., Kolesnichenko N.V.* Oxidative carbonylation of methane into acetic acid: Effect of metal (Zn, Cu, La, and Mg) doping on Rh/ZSM-5 activity // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2024. V. 366. 112953. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2023.112953>
 21. *Kolesnichenko N.V., Snatenkova Yu.M., Batova T.I., Yashina O.V., Golubev K.B.* Oxidative carbonylation of methane to acetic acid over micro-mesoporous rhodium-modified zeolites // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 330. 111581. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111581>
 22. *Ravel B., Newville M.* ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron. Rad.* 2005. V. 12. P. 537–541. <https://doi.org/10.1107/S0909049505012719>

23. *Neville M.* ATHENA, ARTEMIS, HERAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT // *J. Synchrotron Rad.* 2001. V. 8. 322–324.
24. *Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M.* Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>
25. *Garrity K.F., Bennett J.W., Rabe K.M., Vanderbilt D.* Pseudopotentials for highthroughput DFT calculations // *Comput. Mater. Sci.* 2014. V. 81. P. 446–452. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2013.08.053>
26. *Giannozzi P., Barone A., Bonfanti P., Bruneau C., Car R., Carnimeo I., Cavazzoni C., de Gironcoli S., Delugas P., Ruffino F.F., Ferretti A., Marzari N., Timrov I., Urru A., Baroni S.* QUANTUM ESPRESSO toward the exascale // *J. Chem. Phys.* 2020. V. 152. № 15. 154105. <https://doi.org/10.1063/5.0005082>
27. *Pasquarello A., Laasonen K., Car R., Lee C., Vanderbilt D.* Ab initio molecular dynamics for *d*-electron systems: Liquid copper at 1500 K // *Phys. Rev. Lett.* 1992. V. 69. P. 1982–1985. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.69.1982>
28. *Laasonen K., Pasquarello A., Car R., Lee C., Vanderbilt D.* Car–Parrinello molecular dynamics with Vanderbilt ultrasoft pseudopotentials // *Phys. Rev. B.* 1993. V. 47. P. 10142–10153. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.47.10142>
29. *Methfessel M., Paxton A.T.* High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 40. P. 3616–3621. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.3616>
30. *Шилина М.И., Обухова Т.К., Батова Т.И., Колесниченко Н.В.* Влияние хитозана на электронное состояние и распределение родия на поверхности цеолитного катализатора по данным ИК-спектроскопии адсорбированного монооксида углерода // *Журн. физ. химии.* 2023. Т. 97. № 7. С. 944–951. <https://doi.org/10.31857/S0044453723070269>
[*Shilina M.I., Obukhova T.K., Batova T.I., Kolesnichenko N.V.* Effect of chitosan on the electronic state and distribution of rhodium on the zeolite catalyst surface according to data on IR spectroscopy of adsorbed carbon monoxide // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2023. V. 97. № 7. P. 1387–1394. <https://doi.org/10.1134/S0036024423070269>]
31. *Kolesnichenko N.V., Batova T.I., Stashenko A.N., Obukhova T.K., Khratov E.V., Sadovnikov A.A., Zavelev D.E.* The role of the spatial arrangement of single rhodium sites on ZSM-5 in the oxidative methane carbonylation to acetic acid // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2022. V. 344. 112239. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112239>
32. *Колесниченко Н.В., Сташенко А.Н., Батова Т.И., Яшина О.В., Колесникова Е.Е., Голубев К.Б.* Окислительное карбенилирование метана в уксусную кислоту на модифицированных родием промышленных цеолитах ZSM-5 // *Наногетер. катализ.* 2023. Т. 8. № 1. С. 18–25. <https://doi.org/10.56304/S2414215823010021>
[*Kolesnichenko N.V., Stashenko A.N., Batova T.I., Yashina O.V., Kolesnikova E.E., Golubev K.B.* Oxidative carbonylation of methane to acetic acid over commercial rhodium-modified ZSM-5 zeolites // *Petrol. Chemistry*]. 2023. V. 63. № 6. P. 648–654. <https://doi.org/10.1134/S0965544123060075>]
33. *Golubev K.B., Yashina O.V., Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V.* // *Mend. Comm.* 2021. V. 31. P. 712–714. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.040>
34. *Wen F., Zhang J., Chen Z., Zhou Z., Liu H., Zhu W., Liu Z.* Coupling conversion of methane with carbon monoxide via carbonylation over Zn/HZSM-5 catalysts // *Cat. Sci. Tech.* 2021. V. 11. № 4. P. 1358–1364. <https://doi.org/10.1039/D0CY01983F>
35. *Vanelderen P., Snyder B.E.R., Tsai M.-L., Hadt R.G., Vancauwenbergh J., Coussens O., Schoonheydt R.A., Sels B.F., Solomon E.I.* Spectroscopic definition of the copper active sites in mordenite: selective methane oxidation // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. № 19. P. 6383–6392. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b02817>
36. *Montejo-Valencia B.D., Pagan-Torres Y.J., Martinez-Inesta M.M., Curet-Arana M.C.* Density functional theory (DFT) study to unravel the catalytic properties of M-exchanged MFI, (M = Be, Co, Cu, Mg, Mn, Zn) for the conversion of methane and carbon dioxide to acetic acid // *ACS Catal.* 2017. V. 7. № 10. P. 6719–6728. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b00844>
37. *Голубев К.Б., Яшина О.В., Батова Т.И., Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н.* Прямое низкотемпературное окислительное превращение метана в уксусную кислоту на модифицированных родием цеолитах // *Наногетер. катализ.* 2021. Т. 6. № 1. С. 17–23. <https://doi.org/10.1134/S2414215821010020>
[*Golubev K.B., Yashina O.V., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N.* Direct low-temperature oxidative conversion of methane to acetic acid on rhodium-modified zeolites // *Petrol. Chemistry.* 2021. V. 61. № 6. P. 663–669. <https://doi.org/10.1134/S0965544121040058>]

38. *Rahman A.K.M.L., Kumashiro M., Ishihara T.* Direct synthesis of formic acid by partial oxidation of methane on H-ZSM-5 solid acid catalyst // *Catal. Comm.* 2011. V. 12. № 13. P. 1198–1200.
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04.001>
39. *Sun M., Abou-Hamad E., Rossini A.J., Zhang J., Lesage A., Zhu H., Pelletier J., Emsley L., Caps V., Basset J.-M.* Methane reacts with heteropolyacids chemisorbed on silica to produce acetic acid under soft conditions // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 2. P. 804–810.
<https://doi.org/10.1021/ja309966j>
40. *Голубев К.Б., Колесниченко Н.В., Обухова Т.К., Ежова Н.Н., Яшина О.В.* Способ получения уксусной кислоты (варианты) // Патент РФ № 2757738 С1. Заявлен 12.03.2021. Опубл. 21.10.2021. Бюл. № 30 [*Golubev K.B., Kolesnichenko N.V., Obukhova T.K., Ezhova N.N., Yashina O.V.* Method for producing acetic acid (options) // Patent RF № 2757738 C1 Field 12.03.2021. Issued on 21.10.2021. Bull. № 30]