

УДК 544.478.02:544.478.1+546.97+661.741.125

## ПРЯМОЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РОДИЕМ ЦЕОЛИТАХ

© 2021 г. К. Б. Голубев<sup>1</sup> \*, О. В. Яшина<sup>1</sup>, Т. И. Батова<sup>1</sup>, Н. В. Колесниченко<sup>1</sup>, Н. Н. Ежова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский проспект, 29, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: konstantin.golubev@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.02.2021 г.

После доработки 05.04.2021 г.

Принята к публикации 19.07.2021 г.

Исследовано окислительное превращение метана в уксусную кислоту при температуре 150°C и давлении 6.5 МПа в присутствии монооксида углерода на модифицированных родием цеолитах ZSM-5 с различным мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Снижение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 300 до 30 способствует увеличению выхода уксусной кислоты в 2.7 раза. Такое поведение каталитической системы коррелирует с ростом кислотности, в первую очередь, с повышением концентрации бренстедовских кислотных центров на поверхности цеолита. Введение родия в цеолит в количестве 0.1–0.5 мас. % более чем в 3 раза увеличивает выход уксусной кислоты. Наибольший выход уксусной кислоты (0.53 ммоль/г<sub>кат</sub>) достигается на цеолите с  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 33$ , модифицированном 0.5 мас. % Rh. Превращение метана в уксусную кислоту протекает при одновременном каталитическом участии кислотных центров исходного цеолита и центров, образованных активными частицами родия.

Ключевые слова: низкотемпературное окислительное превращение, модифицированный родием цеолит, суспензионный катализатор, метан, уксусная кислота

DOI: 10.1134/S2414215821010020

Превращение метана, основного компонента природного газа, в продукты с высокой добавленной стоимостью, представляет собой одну из важных задач современной газохимии [1–3]. Особое значение имеет каталитическая конверсия метана в  $\text{C}_{2+}$ -оксигенаты ( $\text{C}_1 \rightarrow \text{C}_{2+}$ ), в частности, уксусную кислоту, многотоннажный химический продукт. Синтез уксусной кислоты из метана преимущественно основан на организации процесса в несколько стадий с промежуточным образованием синтез-газа и метанола. Вследствие этого весьма перспективной является разработка энергоэффективной одностадийной технологии селективной окислительной конверсии метана.

Научные исследования одностадийного синтеза уксусной кислоты путем окислительной конверсии метана сфокусированы, прежде всего, на поиске селективных гетерогенных катализаторов [4–6]. Гетерогенные каталитические контакты на основе цеолитов более перспективны, чем гомогенные системы, в составе которых обычно используются агрессивные промоторы (иодсодержащие промоторы, кислоты типа  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). Цеолитные катализаторы используются без промоторов, при этом они более активны и легко отделяются от реакционных продуктов.

С обнаружением способности родийсодержащих цеолитных катализаторов активировать C–H связь в метане в присутствии кислорода при низкой температуре с образованием промежуточных комплексов, являющихся предшественниками  $\text{C}_{2+}$ -оксигенатов, появились предпосылки организации эффективного процесса низкотемпературной конверсии природного газа в уксусную кислоту. Так, недавно сообщалось о синтезе уксусной кислоты из метана, CO и  $\text{O}_2$  в жидкофазных условиях на диспергированных в воде цеолитах, модифицированных родием [7–9].

В работе [5] отмечается непосредственное участие бренстедовских кислотных центров в образовании уксусной кислоты. Авторы установили, что частицы, содержащие метокси-группу, локализованные на бренстедовских кислотных центрах цеолита, могут карбонилироваться в присутствии монооксида углерода, образуя ацетогруппы. При взаимодействии молекулы метанола с бренстедовскими кислотными центрами вначале образуются метокси-группы, затем может происходить внедрение CO по связи C–O с образованием ацетильных интермедиатов, которые при последующем взаимодействии с метанолом образуют уксусную кислоту [10]. Присутствие Rh в

**Таблица 1.** Элементный состав исходных цеолитов

Цеолит	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Содержание элемента, мас. %						
		Si	Al	Na	Mg	Ca	Fe	Zn
НСВВ-30	33	43.60	3.50	–	0.03	0.003	0.02	0.020
НСВВ-80	85	45.70	1.36	–	0.02	0.005	0.02	0.002
НСВВ-300	307	46.35	0.37	–	0.02	0.005	0.03	0.006

цеолитной системе активирует карбонилирование. Рядом исследовательских групп установлено, что в реакциях карбонилирования метанола довольно эффективны родийсодержащие гетерогенные каталитические системы с низким содержанием родия (до 1.0 мас. %), в которых частицы родия диспергированы до атомного состояния на поверхности носителя (ZrO<sub>2</sub>, Na-ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>). В оптимальных условиях селективность этих катализаторов по уксусной кислоте достигает 70% [9–12]. На таких одноатомных родиевых центрах протекает в основном карбонилирование метанола, в отличие от кластеров родия, на которых метанол распадается с образованием оксидов углерода [12]. Ранее, в работе [13] нами было показано, что формированию наночастиц родия размером 1.8–3.3 нм и их тонкодисперсному распределению по поверхности цеолита способствует использование хитозана в качестве полимерной матрицы с применением ультразвуковой обработки при модифицировании цеолитного катализатора родиевой солью с последующим прокаливанием при 500°C.

Ультразвуковая обработка промышленных образцов цеолитов типа HZSM-5 в дисперсионных средах позволяет получить стабильные суспензии с наночастицами размером 240–380 нм [14, 15]. В реакции окисления метана в присутствии СО такая система исследуется впервые.

Цель работы – изучение влияния мольного отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> цеолита и содержания родия в составе наноразмерных катализаторов на основе цеолита ZSM-5 на выход уксусной кислоты в условиях низкотемпературной окислительной конверсии метана.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Родийсодержащие цеолитные катализаторы готовили на основе цеолитов ZSM-5 марки CBV (Zeolyst International) с различным мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: CBV 3024E (НСВВ-30), CBV 8014 (НСВВ-80), CBV 30014G (НСВВ-300).

Элементный состав образцов цеолитов (табл. 1) определяли рентгеноспектральным флуоресцентным анализом на спектрометре ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific), оснащенный рентгеновской родиевой трубкой. Исходя из результатов элементного анализа, можно утверждать, что используемые в работе об-

разцы цеолитов являются чистыми материалами, и присутствующие в них незначительные примеси металлов не могут оказывать существенного влияния на катализ.

Для получения H-формы (НСВВ) образцы цеолитов, выпускаемые в аммонийной форме, прокаливали при 500°C в муфельной печи в течение 4 ч на воздухе. Полученные цеолиты диспергировали в воде (концентрация цеолита 1 мас. %) и подвергали обработке в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H (ELMA GmbH & Co. KG) (частота 80 кГц, мощность 130 Вт) в течение 1 ч. Размер полученных частиц определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе частиц Zetasizer NANO SZ (Malvern Instruments Co.). Средний размер частиц цеолитов НСВВ-30, НСВВ-80 и НСВВ-300 составил 470–540, 570–620, 620–680 нм соответственно.

Для получения родийсодержащих катализаторов к предварительно обработанным ультразвуком цеолитам НСВВ с разным мольным соотношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при перемешивании добавляли смесь водных растворов хитозана (низкомолекулярный пищевой водорастворимый хитозан, молекулярная масса 20–30 кДа, ООО “Биопрогресс”) и RhCl<sub>3</sub>·4H<sub>2</sub>O (ч., ОАО “Аурат”). После добавления растворов смесь оставляли на 24 ч, затем выпаривали, цеолиты сушили и прокаливали при 500°C в течение 4 ч на воздухе. Содержание Rh в составе готовых родийсодержащих цеолитных катализаторов составило 0.1, 0.3, 0.5, 1.0 и 5.0 мас. % соответственно.

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); все – производства АО “Московский газоперерабатывающий завод”.

Кислотные свойства катализаторов определяли методом термопрограммированной десорбции аммиака с использованием анализатора хемосорбции УСГА-101 (ООО “УНИСИТ”). Непосредственно перед проведением адсорбционных экспериментов образец (массой 100 мг) нагревали при 500°C в токе гелия (30 мл/мин) в течение 2 ч, а затем охлаждали до 60°C. Насыщение образца аммиаком осуществляли в потоке смеси аммиак/азот в течение 2 ч. Физически адсорбированный аммиак удаляли при 100°C в потоке гелия

(30 мл/мин) в течение 0.5 ч. Затем образец снова нагревали до 800°C со скоростью 10°C/мин при подаче гелия (30 мл/мин) и производили регистрацию пиков термодесорбции аммиака NH<sub>3</sub>-TPD. Количество десорбированного NH<sub>3</sub> определяли на основе площадей пиков, полученных при помощи детектора по теплопроводности.

Содержание бренstedовских и льюисовских кислотных центров определяли методом инфракрасной Фурье-спектроскопии адсорбированного пиридина с использованием спектрометра Nicolet iS-10 FTIR (Thermo Fischer Scientific). Для выполнения анализа предварительно подготовленные образцы подвергали вакуумной обработке ( $1.33 \times 10^{-3}$  Па) *in situ* в ячейке из бромида калия при 450°C в течение 2 ч. После этого температуру снижали до 60°C и насыщали образцы в потоке пиридин/гелий (30 мл/мин) в течение 20 мин. Избыток физически адсорбированного пиридина откачивали при 200°C в течение 0.5 ч и регистрировали спектр (350°C, 10°C/мин).

Количество бренstedовских и льюисовских кислотных центров оценивали путем определения площади пиков колебательных полос при 1545 и 1455 см<sup>-1</sup> соответственно и вычисляли по уравнению (1):

$$C = \frac{AS}{\varepsilon m}, \quad (1)$$

где  $C$  — концентрация кислотных центров (ммоль г<sup>-1</sup>),  $A$  — площадь пика полосы поглощения (au) при 1545 и 1455 см<sup>-1</sup> соответственно;  $S$  — площадь поверхности пластины образца (см<sup>2</sup>),  $m$  — масса пластины образца (г),  $\varepsilon$  — коэффициенты молярной экстинкции (1.67 и 2.22 см мкмоль<sup>-1</sup>) бренstedовских и льюисовских кислотных центров соответственно.

Эксперименты по каталитической активности катализаторов проводили в автоклаве периодического действия объемом 250 мл, выполненном из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием. В автоклав помещали суспензию катализатора в деионизированной воде, предварительно обработанную ультразвуком в течение 1 ч. Концентрацию катализатора в суспензии варьировали в диапазоне 0.1–5.0 мас. %. Исходную газовую смесь, состоящую из 65.0 об. % метана, 15.8 об. % монооксида углерода, 4.0 об. % O<sub>2</sub> и 15.2 об. % N<sub>2</sub>, вводили в реактор при комнатной температуре до достижения давления 5.0 МПа. 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 варьировали в интервале 1–70 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”).

После завершения эксперимента автоклав охлаждали до температуры 15°C при помощи водно-ледяной бани. Дисперсионную среду с продуктами реакции отделяли от катализатора с помощью центрифуги ОПН-16 (ООО “Лабтех”) при числе оборотов 10000 об./мин. Каждый каталитический эксперимент повторяли не менее 3 раз.

Количественный состав продуктов определяли методом газовой хроматографии с помощью комплексов Кристалл люкс 4000М (ООО “Научно-производственная фирма “Мета-Хром”). 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, газ-носитель — аргон (расход 50 мл/мин). Количество газообразных и жидких компонентов оценивали по площадям пиков сигналов детекторов. Обработку хроматографических пиков проводили с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Выходы ( $Y$ ) продуктов определяли исходя из уравнения (2):

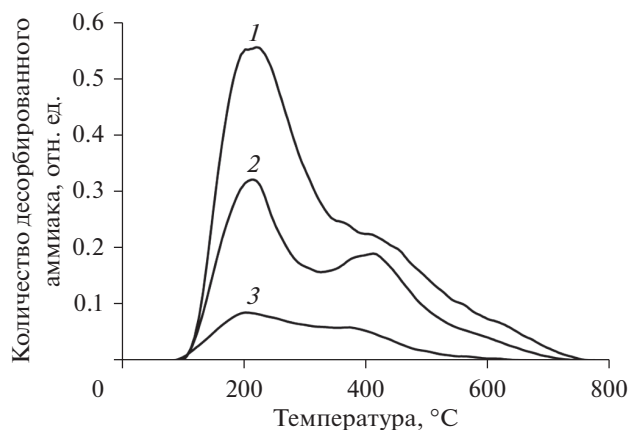
$$Y = \frac{n_{\text{прод}}}{m_{\text{кат}}}, \quad \text{ммоль/г}_{\text{кат}}, \quad (2)$$

где  $n_{\text{прод}}$  и  $m_{\text{кат}}$  — количество продукта (ммоль) и масса катализатора (г) соответственно.

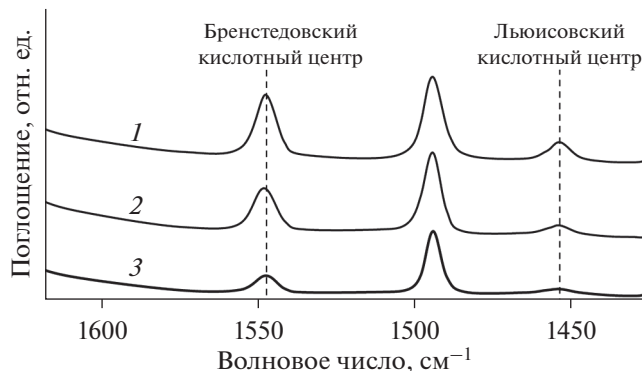
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислотные центры на поверхности цеолитов играют ключевую роль в реакции окислительной конверсии метана в уксусную кислоту. В связи с этим кислотные свойства исходных цеолитов с различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были изучены методами термопрограммированной десорбции аммиака и ИК-Фурье спектроскопии адсорбированного пиридина и определены содержания бренstedовских и льюисовских кислотных центров в образцах цеолитов.

В профилях термопрограммированной десорбции аммиака всех образцов (рис. 1) фиксируются два пика: в низкотемпературном (195–206°C) и в высокотемпературном диапазоне (390–415°C). Эти области термопрограммированной десорбции аммиака ответственны за десорбцию аммиака с кислотных центров различной силы: со средних (1)



**Рис. 1.** Профили термопрограммированной десорбции аммиака исходных цеолитов: 1 – HCBV-30, 2 – HCBV-80, 3 – HCBV-300.



**Рис. 2.** ИК-Фурье спектры адсорбированного пиридина исходных цеолитов: 1 – HCBV-30, 2 – HCBV-80, 3 – HCBV-300.

кислотных центров аммиак удаляется при низких температурах, а с сильных (II) – при высоких температурах. С увеличением мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  от 30 до 300 общая кислотность катализатора значительно снижается (табл. 2), при этом также уменьшается соотношение средних и сильных кислотных центров (I/II).

Полосы  $1545\text{ см}^{-1}$  и  $1450\text{ см}^{-1}$  (рис. 2) соответствуют характеристическим колебаниям молекул пиридина, адсорбированных на бренstedовских и льюисовских кислотных центрах соответственно. С увеличением мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолита от 30 до 300 уменьшается также соотношение концентраций средних и сильных кислотных центров I/II (табл. 2). Самой низкой кислотностью характеризуется HCBV-300. Повышение мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  цеолита приводит к снижению доли льюисовских кислотных центров.

Увеличение продолжительности реакции до 27 ч в присутствии катализатора Rh (0.5 мас. %)/CBV-30 приводит к монотонному повышению конверсии кислорода и монооксида углерода (рис. 3а). При дальнейшем увеличении длительности реакции окисление протекает с очень низкой интенсивно-

стью, конверсия кислорода растет незначительно (с 91.6 до 94.0%). Скорость расходования монооксида углерода также замедляется. Следует отметить, что основная часть монооксида углерода расходуется на образование диоксида углерода, концентрация которого в газообразных продуктах реакции с увеличением продолжительности процесса от 1 до 70 ч возрастает с 1.0 до 8.0 об. %.

Основными органическими кислородсодержащими продуктами низкотемпературной окислительной конверсии метана являются метанол и уксусная кислота (рис. 3б). С увеличением времени реакции от 1 до 70 ч монотонно повышается выход уксусной кислоты от 0.10 до 0.53 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$ , в то время как образование метанола проходит через максимум. Так, в интервале 1–3 ч наблюдается рост выхода метанола от 0.30 до 0.52 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$ , при дальнейшем увеличении времени реакции до 70 ч происходит постепенное уменьшение содержания метанола в продуктах реакции до 0.05 ммоль/ $\Gamma_{\text{кат}}$ .

Через 70 ч после начала эксперимента реакция останавливается. Конверсии кислорода и монооксида углерода, а также количества образующихся оксигенатов не меняются, что связано с

**Таблица 2.** Кислотные свойства исходных цеолитов

Цеолит	Количество десорбированного $\text{NH}_3$ , мкмоль/г			Соотношение I/II	Суммарная концентрация бренstedовских кислотных центров, мкмоль/г	Суммарная концентрация льюисовских кислотных центров, мкмоль/г	Соотношение концентраций бренstedовских и льюисовских кислотных центров
	при температуре десорбции $<350^\circ\text{C}$ (I)	при температуре десорбции $>350^\circ\text{C}$ (II)	всего				
HCBV-30	610	515	1125	1.2	189	52	3.6
HCBV-80	235	260	495	0.9	156	16	9.8
HCBV-300	53	75	128	0.7	86	5	17.2

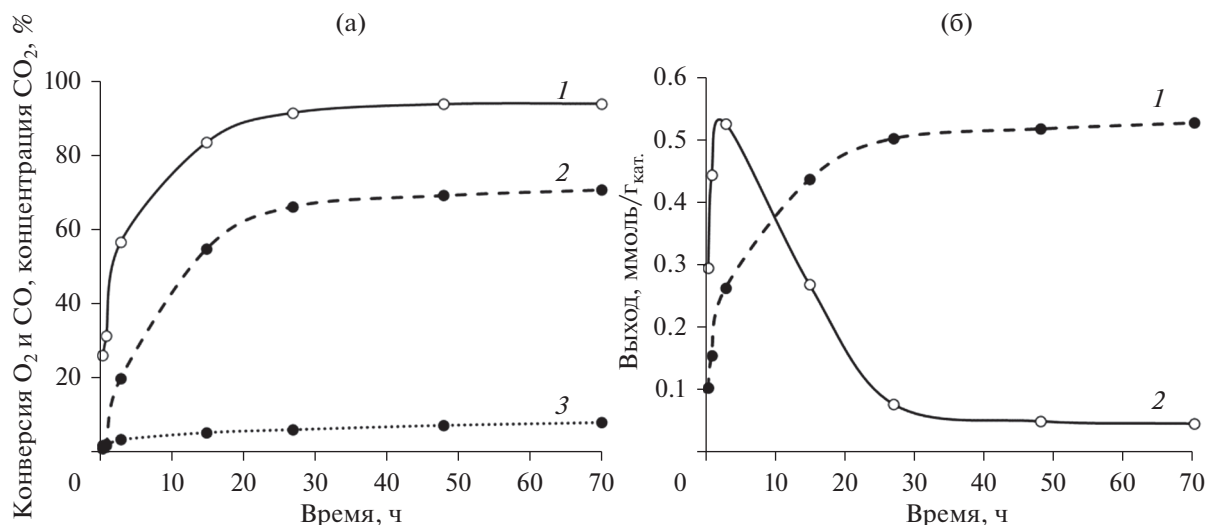


Рис. 3. Зависимости от времени реакции: (а) – конверсия  $O_2$  (1) и  $CO$  (2), концентрация  $CO_2$  (3) в газовой фазе; (б) – выход уксусной кислоты (1) и метанола (2) ( $T = 150^\circ C$ ,  $P = 6.5$  МПа, катализатор (0.5 мас. % Rh)/CBV-30).

низкой остаточной концентрацией кислорода (0.2–0.3 об. %), который расходуется как на образование метанола, так и на образование уксусной кислоты. Уменьшение концентрации образующегося метанола спустя 3 ч реакции, вероятно, можно объяснить расходом метанола либо на его окисление с образованием муравьиной кислоты, либо на карбонилирование с образованием уксусной кислоты. Однако в отличие от результатов, полученных авторами [7–9], в нашем эксперименте спустя 3 ч реакции не была обнаружена муравьиная кислота, которая, возможно, быстро разлагается в выбранных нами условиях реакции. Для подтверждения этого факта был проведен эксперимент по разложению муравьиной кислоты в окислительной среде. Муравьиная кислота действительно отсутствовала в продуктах реакции через 3 ч после начала эксперимента, но был обнаружен диоксид углерода, что указывает на то, что на исследуемом катализаторе происходит окисление метанола в муравьиную кислоту с ее последующим быстрым окислением до  $CO_2$ . Последнее полностью подтверждается исследованиями Т. Мотеки и соавт. [16].

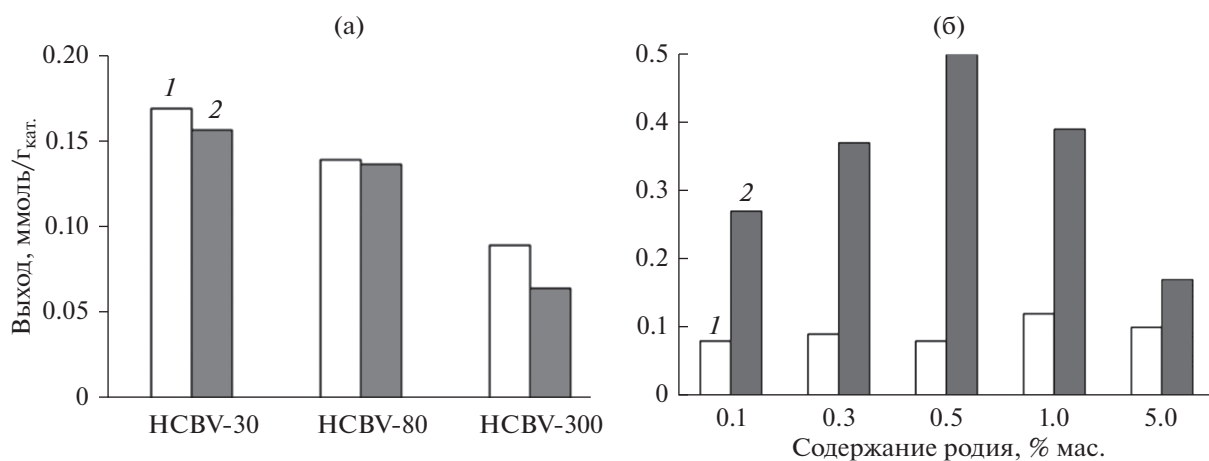
В дополнительных экспериментах по окислительному карбонилированию метанола в отсутствие метана было показано, что в выбранных условиях протекает карбонилирование метанола с образованием уксусной кислоты. Следовательно, метанол расходуется также и на образование уксусной кислоты.

Изучение влияния концентрации катализатора на образование оксигенатов показало, что наибольший выход уксусной кислоты наблюдается при концентрации катализатора в суспензии, равной 1.0 мас. %.

Кислотность исходного цеолита оказывает значительное влияние на образование уксусной кислоты. Для установления взаимосвязи кислотности исходного цеолита и выхода целевых продуктов окислительной конверсии метана были исследованы каталитические системы с разным мольным отношением  $SiO_2/Al_2O_3$  (рис. 4а). При переходе от HCBV-30 к HCBV-300 выходы уксусной кислоты и метанола монотонно уменьшаются от 0.16 до 0.06 ммоль/г<sub>кат.</sub> и от 0.17 до 0.09 ммоль/г<sub>кат.</sub> соответственно. Таким образом, повышенная кислотность цеолитного носителя способствует реакции превращения метана в оксигенаты. Повышенный выход уксусной кислоты на образце HCBV-30 можно объяснить более высокой брэнстедовской кислотностью данного цеолита по сравнению с цеолитами HCBV-80 и HCBV-300. Как было отмечено выше, брэнстедовские кислотные центры цеолита ответственны за формирование ацетильных интермедиатов, являющихся предшественниками уксусной кислоты. Чем выше концентрация брэнстедовских кислотных центров, тем более активно превращение метана в уксусную кислоту [17].

Для определения влияния концентрации родия как активного компонента катализатора на эффективность работы каталитической системы в окислительной конверсии метана были протестированы образцы с разным содержанием родия. Использовали цеолит HCBV-30 как наиболее активный носитель (рис. 4б).

Отметим, что даже незначительное количество (0.1 мас. %) введенного родия способствует заметному увеличению (на 70%) выхода уксусной кислоты по сравнению с исходным цеолитом. Дальнейшее увеличение содержания Rh до 5.0 мас. % приводит к снижению выхода уксусной



**Рис. 4.** Выход метанола (1) и уксусной кислоты (2) на катализаторах: (а) – с различным мольным отношением SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в цеолитах; (б) – с различным содержанием родия на цеолитном носителе CBV-30 ( $T = 150^\circ\text{C}$ ,  $P = 6.5$  МПа,  $t = 27$  ч, концентрация катализатора в суспензии 1 мас. %).

кислоты до 0.15 ммоль. Оптимальной концентрацией родия является 0.5 мас. %. По всей видимости, в случае концентрации выше 0.5 мас. % происходит неселективное укрупнение кластеров родия. Наиболее вероятно, превращение метана в уксусную кислоту протекает при одновременном каталитическом участии бренстедовских кислотных центров исходного цеолита и центров, образованных активными частицами родия. Таким образом, селективность модифицированного родием катализатора по оксигенатам зависит от кислотности цеолита и дисперсности родия.

Уксусную кислоту можно получать из метана путем прямой окислительной конверсии в мягких условиях в присутствии родиевого катализатора, нанесенного на цеолит. Показано, что снижение SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от 300 до 30 приводит к увеличению выхода уксусной кислоты в 2.7 раза, а модификация цеолита родием с содержанием 0.5 мас. % – более чем в 3 раза.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН”.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-73-00254).

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

Яшина Ольга Владимировна, к. х. н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1521-3901>

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

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

Ежова Наталия Николаевна, к. х. н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5993-7277>

#### ВКЛАД АВТОРОВ

Голубев К.Б. разработал методику эксперимента, провел эксперименты и обработку полученных данных, внес значительный вклад в написание и оформление статьи; Яшина О.В. разработала методику эксперимента, провела эксперименты и обработку полученных данных, внесла вклад в оформление статьи; Батова Т.И. разработала методы получения и синтеза образцы катализаторов; Колесниченко Н.В. разработала концепцию осуществления окислительного карбонилирования в присутствии родиевых катализаторов, полученных из комплексов металла, осуществляла общее руководство, внесла значительный вклад в написание и редактирование статьи; Ежова Н.Н. внесла значительный вклад в обзор литературы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwach P., Pan X., Bao X. Direct conversion of methane to value-added chemicals over heterogeneous catalysts: challenges and prospects // Chem. Rev. 2017. V. 117. № 13. P. 8497–8520. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00715>

2. *Asche F., Oglend A., Osmundsen P.* Gas versus oil prices the impact of shale gas // *Energy Policy*. 2012. V. 47. P. 117–124.  
<https://doi.org/10.1016/j.enpol.2012.04.033>
3. *Armor J.N.* Key questions, approaches, and challenges to energy today // *Cat. Today*. 2014. V. 236(B). P. 171–181.  
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.12.029>
4. *Wu J.F., Yu S.-M., Wang W. D., Fan Y.-X., Bai S., Zhang C.-W., Gao Q., Huang J., Wang W.* Mechanistic insight into the formation of acetic acid from the direct conversion of methane and carbon dioxide on zinc-modified H-ZSM-5 zeolite // *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. № 35. P. 13567–13573.  
<https://doi.org/10.1021/ja406978q>
5. *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>
6. *Pan J.* One step acetic acid formation through simultaneous activation of methane and CO<sub>2</sub> over Cu-exchanged ZSM-5 catalysts // *Chem. Tech.: An Indian J.* 2016. V. 11. № 6. P. 1–14.
7. *Zhao Y.-X., He S.-G.* A breakthrough in direct conversion of methane to oxygenates under mild conditions // *Sci. China Mat.* 2018. № 61. P. 1012–1014.  
<https://doi.org/10.1007/s40843-017-9201-4>
8. *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. № 551. P. 605–611.  
<https://doi.org/10.1038/nature24640>
9. *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. № 9. P. 1–11.  
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03235-7>
10. *Wang S., Li Sh., Zhang L., Qin Zh., Chen Y., Dong M., Li J., Fan W., Wang J.* Mechanistic insights into the catalytic role of various acid sites on ZSM-5 zeolite in the carbonylation of methanol and dimethyl ether // *Cat. Sci. Tech.* 2018. V. 8. № 12. P. 3193–3204.  
<https://doi.org/10.1039/C8CY00296G>
11. *Qi J., Christopher P.* Atomically dispersed Rh active sites on oxide supports with controlled acidity for gas-phase halide-free methanol carbonylation to acetic acid // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. № 58. P. 12632–12641.  
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02289>
12. *Kim D.M., Kim A.R., Chang T.S., Koo H.M., Kim J.K., Han G.Y., Shin C.-H., Bae J.W.* Synergy effects of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoter on a highly ordered mesoporous heterogeneous Rh-g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for a liquid-phase carbonylation of methanol // *App. Cat. A: Gen.* 2019. № 585. ID 117209.  
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.117209>
13. *Батова Т.И., Обухова Т.К., Колесниченко Н.В., Николаев С.А.* Влияние ультразвуковой обработки на физико-химические и каталитические свойства катализатора Rh\*Хитозан/НЦВМ в конверсии диметилового эфира в низшие олефины // *Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 5. С. 569–574. [*Batova T.I., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Nikolaev S.A.* Effect of ultrasonic treatment on the physicochemical and catalytic properties of rhodium-chitosan/HTSVM catalysts in dimethyl ether conversion to lower olefins // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 9. P. 1017–1022.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544119090032>  
<https://doi.org/10.1134/S0028242119050034>
14. *Колесниченко Н.В., Яшина О.В., Ежова Н.Н., Бондаренко Г.Н., Хаджиев С.Н.* Нанодисперсные суспензии цеолитов – катализаторы конверсии диметилового эфира в олефины // *Журн. Физ. Хим.* 2018. V. 92. № 1. С. 115–121. [*Kolesnichenko N.V., Yashina O.V., Ezhova N.N., Bondarenko G.N., Khadzhiev S.N.* Nanodispersed suspensions of zeolite catalysts for converting dimethyl ether into olefins. *Rus. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. № 1. P. 118–123.  
<https://doi.org/10.1134/S0036024418010120>  
<https://doi.org/10.7868/S0044453718010120>
15. *Колесниченко Н.В., Ежова Н.Н., Стащенко А.Н., Кузьмин А.Е., Яшина О.В., Голубев К.Б.* Влияние некоторых технологических параметров на конверсию диметилового эфира в низшие олефины в сларри-реакторе // *Журн. Прикл. Хим.* 2018. Т. 91. № 11. С. 1566–1572. [*Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Stashenko A.N., Kuz'min A.E., Yashina O.V., Golubev K.B.* Effect of some technological parameters on the conversion of dimethyl ether to lower olefins in a slurry reactor // *Rus. J. Appl. Chem.* 2018. V. 91. № 11. P. 1771–1776.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427218011014>  
<https://doi.org/10.1134/S0044461818110063>
16. *Moteki T., Tominaga N., Ogura M.* CO-assisted direct methane conversion into C<sub>1</sub> and C<sub>2</sub> 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>
17. *Rahman A.K.Md.L., Kumashiro M., Ishihara T.* Direct synthesis of formic acid by partial oxidation of methane on H-ZSM-5 solid acid catalyst // *Catal. Commun.* 2011. № 12. P. 1198–1200.  
<https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.04.001>