

УДК 661.741.1: 66.094.3.097

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ МЕТАНА В УКСУСНУЮ КИСЛОТУ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ РОДИЕМ ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦЕОЛИТАХ ZSM-5

© 2023 г. Н. В. Колесниченко¹, А. Н. Сташенко¹, Т. И. Батова¹,
О. В. Яшина^{1,*}, Е. Е. Колесникова¹, К. Б. Голубев¹

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

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

Поступила в редакцию: 21.06.2023

После доработки 10.09.2023

Принята к публикации 14.09.2023

В работе показано, что введение родия в цеолиты значительно усиливает каталитические свойства системы. Наиболее высокую активность и селективность по уксусной кислоте (УК) демонстрирует катализатор Rh/ИК(УЗО), характеризующийся повышенным содержанием сильных кислотных центров, в присутствии которого выход УК увеличивается более, чем в 2 раза, а соотношение УК/метанол более, чем на порядок, в сопоставлении с другими родийсодержащими катализаторами. Выявлен синергизм действия сильных бренstedовских кислотных центров и одноатомных центров родия. Ключевую роль играет их близкое взаимное расположение.

Ключевые слова: цеолиты типа ZSM-5; окислительное карбонилирование метана; уксусная кислота; бренstedовские кислотные центры; одноатомные центры родия

DOI: 10.56304/S2414215823010021; EDN: WOCVMU

Введение

Уксусная кислота (УК) — важный продукт, производимый для пищевой промышленности, и один из ключевых полупродуктов для получения ценных органических веществ (винилацетат и алкилацетаты, эфиры целлюлозы, уксусный ангидрид, хлоруксусная и терефталевая кислоты), используемых в нефтехимической отрасли при производстве различных полимеров, пластификаторов, растворителей, красителей, адгезивов, пестицидов и др. [1]. Современное мировое производство УК представлено как синтетическими способами, связанными с вовлечением газового сырья и продуктов крекинга нефти, так и методами ферментации продуктов переработки биомассы [2, 3].

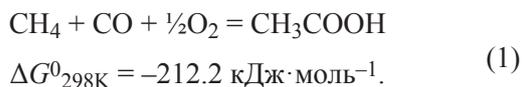
подавляющая часть производственных мощностей УК базируется на газовом сырье и включает превращение природного газа через паровой риформинг метана с получением синтез-газа и далее метанола с последующим карбонилированием его в УК на родиевых или иридиевых катализаторах, про-

тированных иодсодержащими соединениями [3–6]. Традиционный способ получения УК основан на организации процесса в несколько стадий, а также сопряжен с большими капитальными и энергетическими затратами на стадии образования синтез-газа. Кроме того, использование гомогенно-каталитического карбонилирования метанола на последней стадии ограничено растворимостью каталитического комплекса и сложностью разделения катализатора и реакционной массы [7, 8].

В настоящее время активно разрабатываются альтернативные подходы для получения УК из природного газа, предполагающие сокращение числа технологических стадий. В этой связи, интерес представляет способ окислительной конверсии метана в присутствии кислорода воздуха и монооксида углерода с получением УК [9–13].

Синтез УК из CH_4 , CO и O_2 (реакция 1) впервые был осуществлен в жидкофазных условиях на диспергированных в воде цеолитах типа ZSM-5, модифицированных различными металлами (медь и металлы платиновой группы), при 150–170°C и

повышенном давлении в периодическом реакторе автоклавного типа [10–12].



Совсем недавно группой ученых [10, 11] была открыта уникальная способность частиц родия, распределенных в цеолите ZSM-5, активировать C–H-связь в метане в присутствии кислорода воздуха при температурах не выше 170°C, что позволяет эффективно катализировать его превращение в УК в условиях окислительного карбонилирования. По мнению авторов, реакция окислительного карбонилирования метана на родийсодержащем цеолитном катализаторе протекает с участием брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) цеолита.

В наших предыдущих работах [14–16] было также показано, что окислительное карбонилирование метана протекает при одновременном участии БКЦ исходного цеолита и центров, образованных активными частицами родия; при этом локальное окружение атомов родия играет решающую роль в увеличении выхода УК.

Цеолиты типа ZSM-5 с одинаковым мольным отношением ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$), выпускаемые разными производителями, имеют не только разную морфологию, но и существенно отличаются по силе кислотных центров и составу БКЦ [16]. Это различие в свойствах цеолитов оказывает существенное влияние на их активность в синтезе жидких углеводородов (УВ) из синтез-газа через диметилвый эфир [17].

Катализатор на основе цеолита ZSM-5 марки ИК-17-1 (далее ИК) содержит особые кислотные центры типа иона гидроксония (H_3O^+), наличие которых позволило повысить выход жидких УВ более чем в 2 раза, по сравнению с катализаторами на основе цеолитов, не содержащих таких центров.

Поскольку возможный механизм окислительного карбонилирования метана на цеолитсодержащих катализаторах связан с силой БКЦ, целесообразным является установление взаимосвязи характерных особенностей исходного цеолита и выхода целевых продуктов синтеза.

В настоящей работе представлены сравнительные данные по селективности и выходу УК в присутствии катализаторов на основе родийсодержащих цеолитов с одинаковой кристаллической структурой (MFI), выпускаемых разными производителями и отличающимися распределением кислотных центров по силе.

Экспериментальная часть

В работе были использованы промышленные цеолиты типа ZSM-5 в аммонийной форме с одинаковым мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$:

- CBV 3024E (далее CBV) (Zeolyst International); массовая доля оксида натрия = 0.05%; $S_{\text{БЭТ}} = 400 \text{ м}^2/\text{г}$; степень кристалличности 88%;
- ЦВМ (ПАО «Ангарский завод катализаторов и органического синтеза»); массовая доля оксида алюминия в пересчете на прокаленное при 650°C вещество равна 5%; массовая доля оксида натрия при таком же пересчете — 0.1%; степень кристалличности 83%;
- ИК (ПАО «Новосибирский завод химконцентратов»); массовая доля оксида кремния в пересчете на прокаленное при 1000°C вещество 95.2%; массовая доля оксида алюминия в таком же пересчете на прокаленное при 1000°C вещество — 4.4%; массовая доля оксида натрия в пересчете на прокаленное при 1000°C вещество — 0.055%; степень кристалличности 85%.

Для получения водородной формы цеолитов (H-ZSM-5) все вышеперечисленные образцы, выпускаемые в аммонийной форме, прокаливали в среде воздуха при 500°C в течение 4 ч. Родий наносили на обработанные ультразвуком цеолиты методом пропитки по влагоемкости водным раствором $\text{RhCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99.95%, массовая доля родия не менее 37%, Acros Organics); после этого образцы высушивали и прокаливали в среде воздуха при 500°C в течение 4 ч. Содержание родия в составе готовых катализаторов, определенное методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа, составляло 0.5 мас. %.

Для приготовления исходных смесей газов использовали следующие компоненты: метан (99,99 об. %, ТУ 51-841-87, АО «Московский газоперерабатывающий завод»); монооксид углерода (98 об. %, ТУ 6-02-7-101-86, АО «Московский газоперерабатывающий завод»); воздух сжатый (ГОСТ 17433-80 АО «Московский газоперерабатывающий завод»).

Адсорбционные характеристики цеолитов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Анализ проводили на анализаторе BELSORP Mini X (Microtrac MRB). Предварительно все образцы вакуумировали до $4 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$ при 350°C в течение 6 ч. Адсорбцию азота проводили при –196°C. Общую удельную площадь поверхности и объем пор рассчитывали методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ). Удельную площадь поверхности и объем микропор определяли методом Хорвата–Кавазое. Удельную площадь поверхности и объем мезопор

рассчитывали методом Баррета–Джойнера–Халенды (ВЖН) по десорбционной ветви изотермы. Удельную площадь внешней поверхности цеолитов определяли методом t-plot.

Распределение кислотных центров на поверхности образцов изучали методом ИК- спектроскопии диффузного отражения (ИКСДО). Спектры ИКСДО регистрировали в инертной атмосфере (аргон) в интервале 100–450°C в режиме *in situ*. Исследуемый образец помещали в высокотемпературную ячейку PIKE Diffus IR, сопряженную с ИК-Фурье спектрометром Vertex-70 (Bruker). Спектры записывали в непрерывном режиме в течение 5 мин, 194 сканирования/спектр с разрешением 2 см⁻¹ в диапазоне 600–4000 см⁻¹. Обработку ИК-спектров проводили в программном пакете OPUS-7.

Спектры рентгеновского поглощения (XANES и EXAFS) порошкообразных образцов (масса навески ~100 мг) были получены на экспериментальной станции «Структурное материаловедение» Курчатова источника синхротронного излучения [18, 19]. Спектры XANES и EXAFS на К-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 ~1 эВ). Интенсивность монохроматического пучка, падающего на образец, измеряли ионизационной камерой, заполненной аргоном. Первичную обработку спектров выполняли с помощью программного пакета IFEFFIT [20,21]. Фурье-трансформанты EXAFS извлекали в диапазоне $k = 2\text{--}12 \text{ \AA}^{-1}$ с весовым коэффициентом k^3 .

Тестирование полученных образцов катализаторов проводили в автоклаве периодического действия объемом 250 мл, выполненном из нержавеющей стали с тефлоновым покрытием и оборудованном механической мешалкой и термопарой. В качестве дисперсионной среды для приготовления каталитической суспензии использовали деионизированную воду. Перед загрузкой в реактор навеску катализатора растирали в ступке, помещали в стакан с дисперсионной средой и подвергали ультразвуковой обработке (УЗО) в ультразвуковой ванне Elmasonic P30H (Elma) с частотой 80 кГц и мощностью 130 Вт в течение 1 ч для получения стабильной суспензии. Концентрация катализатора в суспензии составляла 1 мас. %.

Исходную газовую смесь, составленную из 65.0 об. % метана, 15.8 об. % монооксида углерода, 4.0 об. % кислорода и 15.2 об. % азота вводили в реактор при комнатной температуре до достижения давления 5.0 МПа; реактор закрывали и нагревали

до заданной температуры. Температуру реакции измеряли термопарой, погруженной в водную суспензию катализатора, и контролировали с помощью автоматического измерителя/регулятора температуры ТРМ-210 (ООО «ОВЕН»). 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 составляло 24 ч.

После завершения эксперимента автоклав охлаждали до температуры 15°C водой со льдом и производили отбор газовой пробы. Дисперсионную среду с продуктами реакции отделяли от катализатора с помощью центрифуги ОПН-16 (ООО «Лабтех») при числе оборотов 10000 об/мин. После этого анализировали жидкие продукты.

Количественный состав продуктов определяли методом газовой хроматографии с помощью комплексов Кристаллюкс 4000М ((ООО «Научно-производственная фирма Мета-Хром»), оснащенных хроматографическими колонками. 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 разделения образцов жидких продуктов (метанол и УК). Газохроматографический анализ выполняли в режиме программированного подъема температуры от 50 до 280°C, газ-носитель — аргон (расход 50 мл/мин). Количества газообразных и жидких компонентов оценивали по площадям пиков, полученных при помощи детекторов ДТП и ПИД соответственно.

Обработку хроматографических пиков осуществляли с помощью компьютерной программы NetChromWin.

Каталитическую активность оценивали по выходу продукта, вычисляемому по уравнению:

$$\text{Выход} = \frac{n_{\text{продукт}}}{m_{\text{кат}}}, \text{ ммоль/г}$$

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

Для расчета количественных показателей процесса выбирали результаты трех экспериментов, погрешность которых не превышала 3%.

Результаты и их обсуждение

Согласно результатам низкотемпературной адсорбции/десорбции азота, приведенным в таблице ДМ1 (ДМ — Дополнительные материалы), исследуемые цеолиты имеют близкие значения удельной площади поверхности. УЗО практически не изменяет площадь поверхности исходных цеолитов. Объем микропор образцов СВУ и ЦВМ уменьшается при одновременном увеличении объема мезопор. В случае образца ИК наблюдается обратная тенденция: объем микропор увеличивается, в то время как объем мезопор уменьшается.

Первостепенное значение в химии цеолитов имеют гидроксильные группы ($-\text{OH}$) на поверхности цеолита, обуславливающие кислотность и каталитическую активность материалов. По данным ИКСДО (рис. 1), в спектрах всех образцов наблюдаются четыре полосы поглощения, соответствующие валентным колебаниям $-\text{OH}$ -групп кислотных центров разной силы: полоса с частотой колебаний 3592 см^{-1} , относящаяся к сильным БКЦ с концевой кислотной группой $\text{Al}-\text{OH}(\text{H})$, полосы с частотами 3649 и 3674 см^{-1} , относящиеся к БКЦ средней силы с мостиковой связью $\text{Al}-\text{O}(\text{H})-\text{Si}$, и полоса с частотой колебаний 3733 см^{-1} , принадлежащая слабым центрам с изолированной связью $\text{Al}-\text{OH}$, обладающим амфотерными свойствами [22, 23]. По соотношению групп $-\text{OH}$, входящих в состав

БКЦ, образцы цеолитов значительно отличаются. Из спектров ИКСДО поверхности катализаторов видно, что сумма интенсивностей полос поглощения БКЦ средней силы уменьшается по мере повышения температуры, причем более коротковолновая полоса при 3674 см^{-1} (менее кислый центр) падает по интенсивности, в то время как интенсивность длинноволновой полосы при 3649 см^{-1} (более кислый центр) незначительно растет. Это можно объяснить тем, что на поверхности катализатора присутствуют два типа БКЦ средней силы, представляющие собой ассоциированные друг с другом группы $\text{Al}-\text{OH}\dots\text{HO}-\text{Si}$, которые незначительно отличаются по структуре (величина валентных углов, длина связей). Интенсивность полосы поглощения сильных БКЦ растет с увеличением температуры.

В ИК-спектре цеолита зафиксирована полоса поглощения 3248 см^{-1} , которую, согласно литературным данным [24], можно связать с валентными колебаниями группы $-\text{OH}$ катиона гидроксония (H_3O^+), представляющего собой особый кислотный центр. В работе [24] методом высокотемпературной ИКСДО *in situ* в сочетании с квантово-химическим моделированием установлено, что H_3O^+ на поверхности цеолитных катализаторов могут выступать в роли суперкислотных центров. При этом для данного образца характерны самые интенсивные полосы поглощения молекул воды (3400 см^{-1}) и H_3O^+ , по сравнению с другими исходными цеолитами. По-

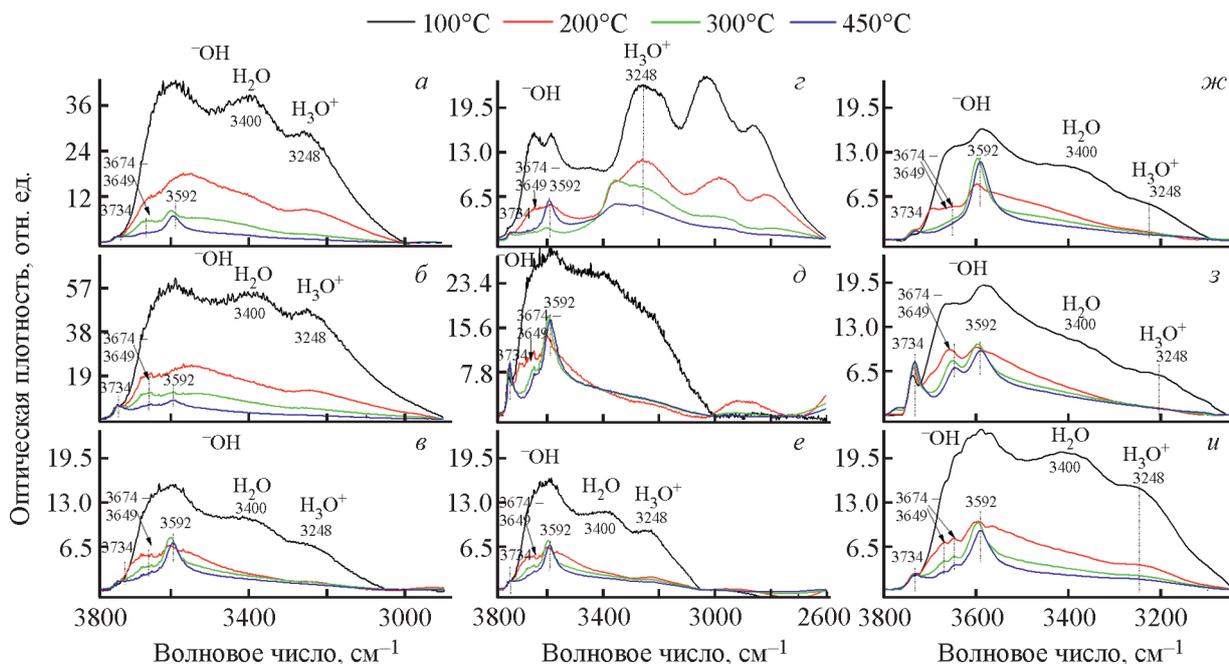


Рис. 1. Спектры ИКСДО поверхности цеолитов ИК (а), СВУ (б), ЦВМ (в), ИК(УЗО) (г), СВУ(УЗО) (д), ЦВМ(УЗО) (е), Rh/ИК (ж), Rh/СВУ (з) и Rh/ЦВМ (и), зарегистрированные в ходе прокалывания в токе аргона при разных температурах.

Таблица 1. Распределение БКЦ разной силы на поверхности исследуемых образцов при 450°C, определенное методом ИКСДО

Образец	Концентрация кислотных центров разной силы, %			
	слабые ^а	средние ^б	сильные ^в	особые ^г
CBV	31	31	38	0
CBV(УЗО)	27	21	52	0
Rh/CBV(УЗО)*	26	19	55	0
ЦВМ	14	25	61	0
ЦВМ(УЗО)	14	26	60	0
Rh/ЦВМ(УЗО)*	18	22	60	0
ИК	15	21	51	13
ИК(УЗО)	8	10	43	39
Rh/ИК(УЗО)*	9	0	91	0

* Концентрация нанесенного родия составляет 0.5 мас. %. Волновые числа групп –ОН соответствующих кислотных центров: 3733 см⁻¹ (а); 3649–3674 см⁻¹ (б); 3592 см⁻¹ (в); 3248 см⁻¹ (г).

сле УЗО концентрация слабых, средних и сильных кислотных центров во всех образцах снижается, однако на ИК количество особых кислотных центров увеличивается (табл. 1). Введение родия в состав катализаторов CBV и ЦВМ практически не влияет на распределение групп –ОН, однако в случае ИК происходит существенное перераспределение их состава: исчезают среднекислотные и особые кислотные центры, при этом резко повышается содержание сильных кислотных центров.

Серия полученных родийсодержащих катализаторов на основе цеолитов разных марок была исследована методами XANES и EXAFS. Спектры XANES и EXAFS исследуемых родийсодержащих цеолитов представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, а форма спектров образцов в области XANES характерна для платиноидов в цеолитах и соответствует асимметричному или разупорядоченному кислородному окружению. На кривых EXAFS, изображенных на рис. 2, б, наблю-

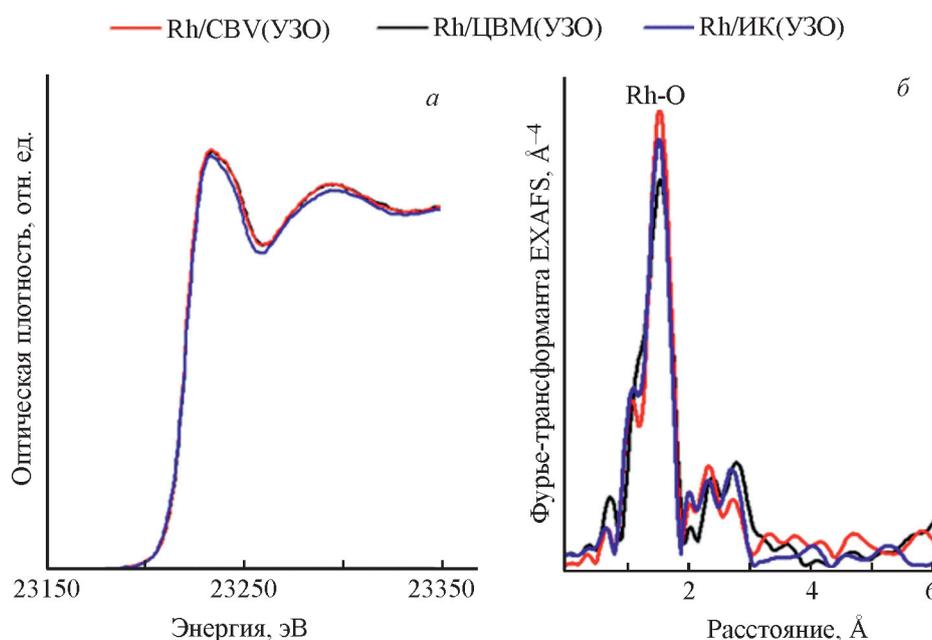
**Рис. 2.** Спектры XANES (а) и EXAFS (б) на К-крае родия исследуемых родийсодержащих цеолитных катализаторов.

Таблица 2. Конверсия исходных реагентов, выход оксигенатов и соотношение УК/метанол в окислительном карбонилировании метана в УК в присутствии исходных цеолитов и цеолитов, модифицированных родием (150°C, 6.5 МПа и 24 ч)

Катализатор	Конверсия, %		Выход, ммоль/г		УК/метанол, мол/мол
	O ₂	CO	метанол	УК	
CBV(УЗО)	90.5	54.7	0.07	0.11	1.6
Rh/CBV(УЗО)	92.0	55.4	0.20	0.78	3.9
ЦВМ(УЗО)	92.5	55.0	0.12	0.15	1.2
Rh/ЦВМ(УЗО)	92.5	57.0	0.31	0.98	3.1
ИК(УЗО)	92.5	55.0	0.12	0.14	1.2
Rh/ИК(УЗО)	93.0	59.1	0.09	2.19	24.7

дается только максимум при $R \sim 1.5 \text{ \AA}$, характерный для кислородной координации родия, которая одинакова на всех образцах. В диапазоне $R \sim 2\text{--}3 \text{ \AA}$ присутствует несколько слабых пиков, которые могут соответствовать рассеянию на атомах цеолитного носителя, более удаленных от родиевого центра, чем кислород (например, Si или Al). Предположительно, родий находится в структуре цеолита в форме одноатомных центров. Результаты моделирования EXAFS представлены в таблице ДМ2. Кислородное окружение родия одинаково. Различие между образцами не выявлено.

Результаты экспериментов по испытанию каталитической активности исходных цеолитов и цеолитов, модифицированных родием, приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, окислительное карбонилирование метана в УК протекает на всех исследуемых образцах, при этом наблюдается образование некоторого количества метанола. Примечательно, что кислород превращается практически с исчерпывающей конверсией, превышающей 90%. Конверсия монооксида углерода варьируется в пределах 55–59% в зависимости от типа используемого катализатора. В связи с тем, что метан находится в большом избытке по отношению к остальным компонентам реагирующей смеси, изменение его конверсии незначительно и лежит в пределах погрешности эксперимента. Следует отметить, что выход оксигенатов

и соотношение УК/метанол практически не зависят от марки исходного цеолита. Однако модифицирование цеолитов родием приводит к резкому повышению выхода оксигенатов, главным образом за счет роста образования УК. При этом на катализаторе Rh/ИК(УЗО) выход УК увеличивается более, чем на порядок 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 [25]. Реакция окислительного карбонилирования метана в УК протекает по маршруту (1), в котором на первой стадии CO и O₂ являются важными реагентами для образования активного карбонила родия (Rh(O)CO) [10, 11, 13]. При этом на цеолитах, обладающих сильными БКЦ, может происходить образование УК по маршруту (2), но вклад этого маршрута в образование УК незначителен.



Увеличение концентрации сильных БКЦ и высокая дисперсность родиевых центров повышают вероятность их близкого взаимного расположения, способствуя активации метана и, следовательно, усилению образования УК, что и наблюдается для Rh/ИК(УЗО), как показано на рис. 3.

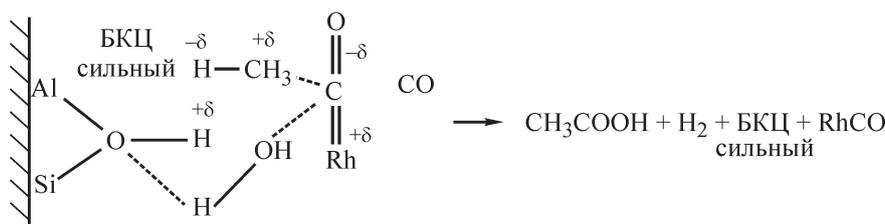


Рис. 3. Вероятная схема протекания реакции окислительного карбонилирования метана одновременно на сильном БКЦ и атоме родия на поверхности цеолита.

Активация метана с поляризацией одной из связей C–H происходит таким образом, что атом водорода с избыточной электронной плотностью связывается с БКЦ, образуя молекулу водорода. Электронодефицитная метильная группа может связываться с углеродным атомом карбонила родия. Молекула воды координируется по полярной связи Rh–C с последующим разрывом этой связи и образованием аналогичной новой связи с другой молекулой CO, координированной с родием. Гидроксильная группа воды и метильная группа метана формируют молекулу УК, а протон молекулы воды регенерирует сильный БКЦ.

Таким образом, для роста активности родий-содержащих цеолитных катализаторов в реакции окислительного карбонилирования метана необходимо одноатомное распределение родиевых центров и наличие сильных БКЦ. Ключевую роль играет близкое расположение сильных БКЦ и атомов родия.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 21-73-20042). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии» ИНХС РАН».

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Колесниченко Наталья Васильевна, д.х.н., проф., г. н. с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2534-2624>

Сташенко Антон Николаевич, м. н. с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8748-8736>

Батова Татьяна Игоревна, к.х.н., с. н. с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9253-8523>

Яшина Ольга Владимировна, к.х.н., с. н. с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1521-3901>

Колесникова Екатерина Евгеньевна, к.х.н., н. с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8762-8025>

Голубев Константин Борисович, к.х.н., с. н. с.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7183-7324>

Список литературы

1. Pal P. and Nayak J. Acetic acid production and purification: critical review towards process intensification // *Separ. Purif. Rev.* 2017. V. 46. P. 44–61. <https://doi.org/10.1080/15422119.2016.1185017>.
2. Morales-Vera R., Crawford J., Dou C., Bura R., Gustafson R. Techno-economic analysis of producing glacial acetic acid from poplar biomass via bioconversion // *Molecules.* 2020. V. 25. N 18. I. 4328. <https://doi.org/10.3390/molecules25184328>
3. Ежова Н. Н., Колесниченко Н. В., Максимов А. Л. Современные методы получения уксусной кислоты на основе метана: новые тенденции (обзор) // *Нефтехимия.* 2022. Т. 62. № 1. С. 49–74. <https://doi.org/10.31857/S0028242122010026> [Ezhova N. N., Kolesnichenko N. V., Maximov A. L. Modern methods for producing acetic acid from methane: new trends (a review) // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 62. N 1. P. 40–61. <https://doi.org/10.1134/S0965544122010078>].
4. Smith B. L., Torrence G. P., Aguilo A., d Alder J. S. Methanol carbonylation process // Патент USA N 5001259, 1991.
5. Jones J. H. The Cativa' Process for the manufacture plant of acetic acid // *Platinum Met. Rev.* 2000. V. 44. P. 94–105.
6. Yoneda N., Minami T., Weizmann J., Spehlmann B. The Chiyoda/UOP Acetica™ process: a novel acetic acid technology // *Stud. Surf. Sci. Cat.* 1999. V. 121. P. 93–98. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80050-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80050-0)
7. Ren Z., Lyu Y., Song X., Ding Y. Review of heterogeneous methanol carbonylation to acetyl species // *Appl. Cat. A: Gen.* 2020. V. 595. I. 117488. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117488>
8. Kalck P., Le Berre C., Serp P. Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 402. I. 213078. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213078>
9. Narsimhan K., Michaelis V. K., Mathies G., Gunther W. R., Griffin R. G., Roman-Leshkov Y. Massachusetts Institute of Technology Massachusetts Institute of Technology (MIT) Massachusetts Institute of Technology (MIT) «Methane to acetic acid over Cu-exchanged zeolites: mechanistic insights from a site-specific carbonylation reaction» // *J. Am. Chem. Soc.* 2015. V. 137. P. 1825–1832. <https://doi.org/10.1021/ja5106927>
10. 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>
11. 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. Commun.* 2018. V. 9. I. 1231. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03235-7>
12. 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. N 11. P. 2957–2961.
<https://doi.org/10.1002/cctc.202000168>
13. *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>
 14. *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 // *Наногетерогенный катализ.* 2021. Т. 6. 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. P. 663–669.
<https://doi.org/10.1134/S0965544121040058>].
 15. *Golubev K. B., Yashina O. V., Ezhova N. N., Kolesnichenko N. V.* Gas-phase oxidative carbonylation of methane to acetic acid over zeolites // *Mend. Comm.* 2021. V. 31. P. 712–714.
<https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.040>
 16. *Kolesnichenko N. V., Snatenkova Y. M., Batova T. I., Yashina O. V., Golubev K. B.* Oxidative carbonylation of methane to acetic acid over micro-mesoporous rhodium-modified zeolites // *Microp. Mesop. Mater.* 2022. V. 330. I. 111581.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111581>
 17. *Колесниченко Н. В., Букина З. М., Китаев Л. Е., Курумов С. А., Пересыпкина Е. Г., Хаджиев С. Н.* Влияние спектральных и текстурных характеристик, кислотности цеолита MFI на активность катализаторов превращения диметилового эфира в углеводороды // *Нефтехимия.* 2016. Т. 56. № 6. С. 590–597.
<https://doi.org/10.7868/S0028242116060101>
[*Kolesnichenko N. V., Bukina Z. M., Kitaev L. E., Kurumov S. A., Peresyapkina E. G., Khadzhiev S. N.* Influence of spectral and textural characteristics and acidity of MFI zeolite on activity of catalysts for dimethyl ether conversion to hydrocarbons // *Petrol. Chemistry.* 2016. V. 56. N 9. P. 812–818.
<https://doi.org/10.1134/S0965544116090103>].
 18. *Chernyshov A. A., Veligzhanin A. A., Zubavichus Y. V.* Structural materials science end-station at the kurchatov synchrotron radiation source: recent instrumentation upgrades and experimental results // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A.* 2009. V. 603. P. 95–98.
<https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.167>
 19. *Трофимова Н. Н., Велигжанин А. А., Мурзин В. Ю., Чернышов А. А., Храмов Е. В., Заблуда В. Н., Эдельман И. С., Словохотов Ю. Л., Зубавичус Я. В.* Структурная диагностика функциональных наноматериалов с использованием рентгеновского синхротронного излучения // *Российские нанотехнологии.* 2013. Т. 8. № 5–6. С. 108–112 [Trofimova N. N., Veligzhanin A. A., Murzin V. Y., Chernyshov A. A., Khramov E. V., Zablude V. N., Edel'man I. S., Slovkhotov Y. L., Zubavichus Y. V. Structural diagnostics of functional nanomaterials with the use of X-ray synchrotron radiation // *Nanobiotechnol.* 2013. V. 8. N 5–6. P. 396–401.
<https://doi.org/10.1134/S1995078013030191>].
 20. *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>
 21. *Newville M.* IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting // *J. Synchrotron. Rad.* 2001. V. 8. P. 322–324. <https://doi.org/10.1107/S0909049500016964>.
 22. *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. химии.* 2018 Т. 92. С. 115–121.
<https://doi.org/10.7868/S0044453718010120>
[*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 // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2018. V. 92. P. 118–123.
<https://doi.org/10.1134/S0036024418010120>].
 23. *Kolesnichenko N. V., Khivrich E. N., Obukhova T. K., Batova T. I., Bondarenko G. N.* “Effect of magnesium on the catalytic properties of polymetallic zeolite catalysts for conversion of dimethyl ether to light olefins // *Microp. Mesop. Mater.* 2020. V. 298. 110087.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110087>
 24. *Bondarenko G. N., Rodionov A. S., Kolesnichenko N. V., Batova T. I., Khivrich E. N., Maksimov A. L.* Features of the mechanism of the dimethyl ether to light olefins conversion over MgZSM-5/Al₂O₃: study by vibrational spectroscopy experimental and theoretical methods // *Catal. Lett.* 2021. V. 151. P. 1309–1319.
<https://doi.org/10.1007/s10562-020-03399-2>
 25. *Колесниченко Н. В., Ежова Н. Н., Снатенкова Ю. М.* Одноатомные катализаторы в химии метана (обзор) // *Успехи химии.* 2023. Т. 92. № 5. Номер статьи RCR5079; <https://doi.org/10.57634/RCR5079> [Kolesnichenko N. V., Ezhova N. N., Snatenkova Yu. M. Single-atom catalysts in methane chemistry // *Russ. Chem. Rev.* 2023. V. 92. Is. 5. Article No RCR5079; <https://doi.org/10.57634/RCR5079>].