

СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ МЕТАНА: НОВЫЕ ТЕНДЕНЦИИ (ОБЗОР)

© 2022 г. Н. Н. Ежова^{1,*}, Н. В. Колесниченко^{1,**}, А. Л. Максимов¹

¹ *Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, 119991 Россия*

^{*}*E-mail: nnejova@mail.ru*

^{**}*E-mail: nvk@ips.ac.ru*

Поступила в редакцию 15 сентября 2021 г.

После доработки 26 ноября 2021 г.

Принята к публикации 14 декабря 2021 г.

Обобщены и систематизированы последние достижения в области разработки новых методов получения уксусной кислоты (УК) на основе метана с использованием гетерогенных катализаторов. Рассмотрены современные гетерогенно-каталитические процессы переработки метана в УК через синтез-газ, а также альтернативные одно- и двухстадийные способы получения УК, реализуемые через «низкотемпературную» окислительную конверсию метана (через его окислительную конденсацию, оксигалогенирование, окисление в метанол или через окислительные превращения CH_4 в присутствии оксидов углерода). Основное внимание уделено одностадийному синтезу УК по реакции окисления метана диоксидом углерода (реакция карбоксилирования). Обсуждаются особенности гетерогенных катализаторов, недавно разработанных для этой реакции.

Ключевые слова: синтез уксусной кислоты из метана на гетерогенных катализаторах, синтез уксусной кислоты через синтез-газ, «низкотемпературная» окислительная конверсия метана, одно- и двухстадийные методы превращения метана в уксусную кислоту, прямой синтез уксусной кислоты из метана и диоксида углерода

DOI: 10.31857/S0028242122010026

С начала 20 в. в химической отрасли происходит постепенная диверсификация сырьевой базы, с заменой традиционно используемой нефти на более доступный и дешевый углеводородный ресурс – на природный газ [1–3]. В связи с этим, в последние годы учеными многих стран (Китая, США, Южной Кореи, Японии, России и др.) активно разрабатываются и постепенно начинают внедряться в промышленность разнообразные одно- и многостадийные способы переработки газового сырья в крупнотоннажные продукты основного органического и нефтехимического синтеза (моторное топливо, оксигенаты и др.) [4–7]. Наибольшее внимание уделяется превращениям основного компонента природного газа – метана, а именно: получению из его одноуглеродной молекулы (CH_4) ценных органических соединений с C_{2+} -углеродным скелетом (углеводородов бензиновой [8, 9]

и дизельной [10, 11] фракций, низших олефинов [12–15], ароматических углеводородов [16–21], спиртов [22, 23], органических кислот и сложных эфиров [24–26]).

Особое место в ряду C_{2+} -соединений занимает уксусная кислота (УК) – важный многотоннажный химический продукт, который начали производить на основе газового сырья еще в середине прошлого века [27, 28], и сразу оценили преимущество газохимического метода, позволяющего получать уксусную кислоту высокой чистоты по более низкой себестоимости, чем другими промышленными способами (бактериальной ферментацией биомассы [29], окислением углеводородов [28, 30, 31] или ацетиленом [29]). К началу 21 в. доля заводов, выпускающих этот химический продукт на «метановой» основе, достигла 60% всех мировых производственных мощностей (~4.5–5 млн т УК/год)

[32], сегодня она составляет уже 85% (~16–17 млн т УК/год) [33].

В настоящее время, как в России, так и за рубежом, подавляющее большинство производственных мощностей, выпускающих синтетическую уксусную кислоту, эксплуатируют трехступенчатую схему переработки природного газа в товарный продукт, включающую паровой риформинг метана с получением синтез-газа (смесь CO и H₂ с примесью CO₂), синтез из него метанола и последующее карбонилирование метилового спирта монооксидом углерода в уксусную кислоту на гомогенных катализаторах – комплексах родия или иридия, промотируемых иодсодержащими соединениями, по технологиям «Monsanto Company» [34], «Celanese Corporation» [35], «BP Chemicals Ltd.» [35–39]. Однако применяемые технологии не просты в эксплуатации – как вследствие многостадийности, так и из-за сложностей, с которыми сталкиваются производители на стадии синтеза целевого продукта (гомогенный характер процесса, применение дорогостоящих иодсодержащих соединений и благородных металлов, необходимость использования коррозионностойкого оборудования, необходимость сепарации катализатора и воды). Кроме того, капиталоемкой и энергозатратной является первая стадия технологической цепочки (риформинг метана) [9, 14]. Все это усложняет процесс и негативно сказывается на себестоимости товарного продукта [40], поэтому производственную технологическую схему непрерывно совершенствуют, стараясь преодолеть эти и другие недостатки действующих процессов, пытаются повысить их экономическую эффективность и экологическую безопасность. В последние годы активно разрабатываются многочисленные альтернативные методы производства уксусной кислоты из природного газа, с сокращением числа промышленных стадий переработки газового сырья, а также предлагаются новые гетерогенно-каталитические процессы синтеза уксусной кислоты карбонилированием метанола или его эфира.

Цель настоящей обзорной статьи – систематизировать последние достижения и охарактеризовать современные тенденции в области разработки новых способов получения уксусной кислоты на основе метана, преимущественно с использованием гетерогенных катализаторов, и оценить их перспективность.

В настоящем обзоре известные методы превращения метана в уксусную кислоту условно разделены на три большие группы, исходя из используемого в них способа активации и последующей конверсии молекулы CH₄:

- через «высокотемпературное» превращение метана, с первичным получением синтез-газа (смеси водорода и монооксида углерода);
- через «низкотемпературное» окисление метана (кислородом воздуха, галогенами др.);
- процессы с участием диоксида углерода (карбоксилирование метана).

Получение уксусной кислоты на основе метана через синтез-газ

На сегодняшний день конверсия метана в синтез-газ является основным промышленным способом активации термодинамически стабильной молекулы CH₄. При этом возможно применение как традиционной паровой конверсии, так и окислительных процессов (автотермический риформинг, парциальное окисление). Эта стадия в переработке метана наиболее затратна и капиталоемка и является ключевой в современных промышленных технологиях переработки метана. На таких процессах основано все современное производство водорода [41], а также промышленное получение из природного газа метанола [42, 43], жидких углеводородов [10, 44], низших олефинов [12, 45] и др.

Большинство современных методов получения синтетической уксусной кислоты связано с первичной переработкой метана в синтез-газ, который через метанол или через диметиловый эфир (ДМЭ) можно превращать в УК [46–61]. Наряду с уксусной кислотой в таких процессах возможно и получение ее метилового эфира (метилацетата). Данные по соответствующим процессам обобщены в табл. 1.

Практически все современное промышленное производство синтетической уксусной кислоты сопряжено с крупными установками по выпуску метанола, одного из наиболее крупнотоннажных продуктов основного органического синтеза, производимого из CO/H₂ (ежегодный объем производства более 85 млн т/год [62]). Конверсия синтез-газа в метанол осуществляется с использованием хорошо отработанной техноло-

Таблица 1. Современные способы получения уксусной кислоты (УК) и метилацетата (МА) на основе метана через синтез-газ

Способ синтеза УК/МА	Стадия синтеза уксусной кислоты (УК)/метилацетата (МА)					Основанные побочные продукты	Мощность промышленных установок, млн т УК/год	Ссылка
	Разработчик (процесс, год разработки)	Катализатор/промотор	Реакционные условия	ТОF ^a , ч ⁻¹	Выход, % УК/МА			
Карбонилирование метанола	Monsanto (1973)	RhCl ₃ /CH ₃ I	ж/ф (гомоген.), 14–15% H ₂ O, 150–200°C, 3–6 МПа	~1450	95–99/(5.4) ^d	CO ₂ , H ₂	>16	[28, 34]
	Celanese/DaiceI (AO Plus, 1985)	RhCl ₃ /LiI + CH ₃ I + метилацетат	ж/ф (гомоген.), 1–4% H ₂ O, 190–195°C, 3 МПа	–	99/–	CO ₂ , H ₂ , пропионовая кислота	[28, 35, 46]	
	BP Chemicals (Cativa TM , 1996)	H ₂ IrCl ₆ /Ru(CO) ₄ I ₂ +CH ₃ I + Метилацетат	ж/ф (гомоген.), 4–6.5% H ₂ O, 190°C, 2–3 МПа	>1500	>99/– (19.8) ^d	CO ₂ , CH ₄ , пропионовая кислота, этилацетат	[28, 37, 47–49]	
	Chiyoda/UOP ^b (Acetica, 1997)	Rh-PVP ^в /CH ₃ I (LiI)	ж/ф (гетероген.), 3–7 H ₂ O, 160–200°C, 3–6 МПа	1700	99/~1	ДМЭ, вода (3–8%)	[28, 50, 51]	
	DICP ^б (2019)	Rh-PIP-I ^г	г/ф (гетероген.), без H ₂ O, 195°C, 3.5–4 МПа	3500	–/–	–	нет	[52]
Карбонилирование диметилового эфира	Через синтез-газ и диметиловый эфир (ДМЭ)							
	BP Chemicals (BP-SaaBte, 2015)	HМOR, Cu/HМOR, H(Ga,Al)MOR	г/ф, без H ₂ O, 260–300°C, 1–7 МПа, состав сырья, мол. %: 18–60H ₂ /30–72CO/10ДМЭ	–	5–8/90–96 (6–10) ^d	Метанол, метилформиаг, углеводороды C ₁ –C ₉	0.1 + 1	[53–57]
	DICP ^б (2017)	HМOR, HFER/MOR	г/ф, без H ₂ O, 210°C, 1 МПа, CO/ДМЭ = 10	–	–	–	0.1	[58, 59]
Взаимодействие СО и Н ₂	Прямой синтез УК из синтез-газа							
	Northwestern University (1998)	Rh/NaY	г/ф, без H ₂ O, 250°C, 1 МПа, CO:H ₂ = 1–3	9	0.75/0.05	Ацетальдегид, этанол, углеводороды	нет	[60]
	Xiamen University, Nanjing University (2018)	CuZnAl/HZSM-5 + HМOR	г/ф, без H ₂ O, 220°C, 3 МПа, CO:H ₂ = 1	–	1.2/8.5	Ацетальдегид, ДМЭ, метанол, углеводороды	нет	[61]

^a TOF (turn over frequency) – частота оборота катализатора (число оборотов активного центра в единицу времени);

^б UOP – Universal Oil Products, DICP – Dalian Institute of Chemical Physics (Chinese Academy of Sciences);

^в PVP – поливинилпирридин;

^г PIP – пористый ионный полимер (с современной иммобилизацией в полимерную матрицу родиевого комплекса и иодсодержащего промотора);

^д Производительность УК+МА, моль·л⁻¹·ч⁻¹.

гии – на гетерогенном каталитическом контакте $\text{Cu-ZnO/Al}_2\text{O}_3$ под давлением 5–10 МПа при температуре 200–300°C [62, 63]. Карбонилирование метилового спирта монооксидом углерода в уксусную кислоту осуществляется в присутствии комплексов благородных металлов VIII группы (родия, иридия, рутения) и иодсодержащих промоторов (CH_3I , LiI , HI), с добавлением воды (1–15 мас. %), при температуре 150–200°C под давлением 2–6 МПа [34, 35, 37, 46–52].

Подробное описание промышленных процессов карбонилирования метанола можно найти в обзорах [27–29]. Характеристики наиболее известных из них приведены в табл. 1, исходя из данных которой, можно в хронологическом порядке проследить последние тенденции в развитии данного направления получения уксусной кислоты. Технологии, коммерциализованные в 1970–1990-х гг. (Monsanto [34], AO Plus [35, 46], Cativa™ [37, 47–49]), являются исключительно гомогенно-каталитическими, и совершенствование их шло по пути повышения селективности по СО и росту эффективности катализаторов. Так, переход к процессу Cativa и комплексам иридия позволил существенно снизить количество воды в реакционной среде и увеличить активность и селективность образования уксусной кислоты.

К кон. 20 в. появляется первый гетерогенно-каталитический процесс карбонилирования метанола (Acetica™), совместно разработанный сотрудниками японской корпорации Chiyoda и американской компании UOP (Universal Oil Products, сегодня в составе холдинга Honeywell). В этом новом процессе в качестве катализатора применяют гетерогенизированный родиевый комплекс, закрепленный на поверхности термостабильного полимера на основе поливинилпиридина [50, 51]. Этот подход позволяет исключить часть проблем гомогенно-каталитических процессов, в частности, делает непрерывным технологический режим, снижает потери благородного металла, упрощает отделение продукта от катализатора. Вместе с тем, процесс Acetica™, подобно гомогенно-каталитическим предшественникам, является жидкофазным. Конверсию метанола проводят в сларри-реакторе (в колонне барботажного типа). Гетерогенный катализатор диспергирован в уксусной кислоте, к нему добавлены иодистый метил (промотор) и вода (3–

4 мас. %), вследствие чего реакционная среда является коррозионно-агрессивной и требует применения дорогостоящего коррозионностойкого оборудования. Данное обстоятельство служит серьезным препятствием на пути к широкой коммерциализации Chiyoda/UOP-технологии, несмотря на всю ее привлекательность.

Недавно китайскими химиками из Dalian Institute of Chemical Physics (DICP, Chinese Academy of Sciences) предложен новый гетерогенно-каталитический процесс карбонилирования метилового спирта, лишенный ряда недостатков жидкофазных технологий [52]. Превращение метанола в ацильные продукты (уксусную кислоту и метилацетат) проводят при температуре 195°C и давлении 3.5 МПа в непрерывном газофазном режиме, в реакторе с неподвижным слоем родиевого катализатора, в безводной среде, без добавления иодсодержащего промотора в реакционную зону. Иодистый метил используется только на стадии приготовления катализатора, его добавляют при синтезе пористого ионного полимера, получаемого на основе иодида метил-трис(4-винилфенил)фосфония и служащего подложкой для гетерогенизированного родиевого комплекса [52, 64]. В матрицу такого полимера, с четвертичными фосфониевыми группами, одновременно иммобилизуют анионный родиевый комплекс $[\text{Rh}(\text{CO})\text{I}_3]^{2-}$ и иодид-ионы. Полученный гетерогенизированный катализатор сохраняет структуру в процессе карбонилирования метанола, а его активность в 2–2.5 раза выше, чем у каталитических систем, применяемых в жидкофазных процессах Acetica™ и Monsanto.

Таким образом, в настоящее время существует широкий спектр технологий карбонилирования метанола в УК, причем дальнейшие исследования нацелены на замену гомогенно-каталитических процессов на гетерогенно-каталитические методы. Эти процессы позволяют получать УК с селективностью 99.5%, с высоким выходом (95–99%) и производительностью (5.4–19.8 моль·л⁻¹·ч⁻¹).

В последние годы ведется поиск и других способов получения уксусной кислоты на основе природного газа, в частности, предлагается превращать метан в целевой продукт через синтез-газ и диметилвый эфир (ДМЭ). Такой способ производства уксусной кислоты разрабатывают английская корпорация BP Chemicals [53–57] и китайские

исследователи из DICP [58, 59]. Метод предполагает прямую конверсию синтез-газа, полученного риформингом метана, в ДМЭ. На следующей стадии диметиловый эфир карбонируют на цеолитах типа морденит, в газофазном гетерогенно-каталитическом процессе (при 210–300°C, 1–7 МПа, CO/ДМЭ = 7–10). Образующийся ацетат (МА) затем гидролизуют в уксусную кислоту и метиловый спирт. Карбонилирование ДМЭ, по методам BP Chemicals и DICP, имеет целый ряд преимуществ, по сравнению с процессами карбонилирования метанола, не уступая последним по показателям селективности и производительности. Во-первых, процесс ведут в непрерывном газофазном гетерогенно-каталитическом режиме; во-вторых – применяют катализаторы, не содержащие благородных металлов; в-третьих, отсутствие иодных промоторов и образование ацетата в качестве основного первичного продукта позволяет уменьшить проблемы с коррозией. Все это делает технологии BP Chemicals и DICP весьма привлекательными для коммерциализации несмотря на высокую температуру процесса. В настоящее время компания BP Chemicals отработывает свою технологию (процесс BP-SaaBre) на опытно-промышленной установке, запланировано строительство крупного завода по производству уксусной кислоты на основе природного газа, мощностью 1 млн т УК/год [65]. Технология DICP ориентирована на целевое производство ацетата. Его предполагается не только гидролизовать в уксусную кислоту, но и гидрировать в этанол, а также применять в качестве экологически чистого растворителя [66, 67]. С 2017 г. в Китае, в провинции Shaanxi, действует демонстрационная установка карбонилирования ДМЭ в ацетат, с производительностью 100 тыс. т/год [58].

Сократить число стадий в многоступенчатой технологии переработки метана через синтез-газ и ДМЭ можно посредством объединения стадий синтеза диметилового эфира и его карбонилирования в «тандемную» реакцию, таким образом, реализовав прямое превращение синтез-газа в ацильные продукты [61]. Такое совмещение двух последовательных реакций успешно осуществлено с применением двухслойной загрузки гетерогенного каталитического контакта, состоящего из слоя CuZnAl/H-ZSM-5 (катализатора синтеза

диметилового эфира из CO/H₂) и слоя H-MOR (катализатора карбонилирования ДМЭ). На такой гибридной системе уксусная кислота и ацетат получены напрямую из синтез-газа (при температуре 200–220°C и давлении 3 МПа) с выходом, более чем в десять раз превосходящем этот показатель, достигнутый на других известных каталитических системах, исследованных ранее в одностадийном синтезе уксусной кислоты из CO/H₂ (Rh/NaY, RuO₂-CoBr₂ + Bu₄PBr) [60, 68]. Общая селективность по ацильным продуктам составляет 97% (доля ацетата – 85%). Глубина переработки исходного газового сырья ~10%, что аналогично наиболее распространенному современному многостадийному промышленному производству уксусной кислоты (по технологии Monsanto).

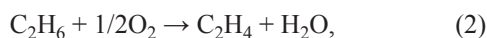
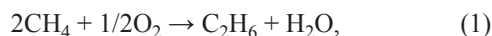
В последние годы активно ведется поиск новых гетерогенных катализаторов для карбонилирования метанола [27, 69–78] или ДМЭ [24, 79–97], для прямого превращения CO/H₂ в уксусную кислоту [61, 98, 99]. При создании новых эффективных каталитических систем используются современные подходы в области гетерогенного катализа («одноатомный» катализ [69, 74–78], тандемные каталитические системы [61, 98–101]). Это позволяет надеяться на разработку новых эффективных гетерогенно-каталитических процессов производства уксусной кислоты.

Вместе с тем, параллельно с созданием новых технологий производства УК через синтез-газ разрабатываются одно- и двухстадийные способы получения уксусной кислоты, реализуемые через альтернативную «низкотемпературную» окислительную конверсию метана на гетерогенных катализаторах, без участия синтез-газа.

Одно- и двухстадийные способы «низкотемпературного» окислительного превращения метана в уксусную кислоту

В большинстве разрабатываемых процессов в качестве окислителя CH₄ используют кислород воздуха и процесс проводят в присутствии монооксида углерода [102–122]. Также разрабатывается двухстадийный способ получения УК окислением природного газа кислородом воздуха [123–131]. Этот процесс реализуется через окислительную конденсацию метана (ОКМ) в смесь этана с эти-

леном (по реакциям (1) и (2)) с последующим их окислением в УК (по реакциям (3) и (4)):



Такой двухстадийный процесс, предполагающий интегрирование реактора окислительной конденсации метана с реактором окисления C_2 -углеводородов, в 2014 г. запатентован американской компанией Celanese International Corporation [123]. Фирмой Siluria Technologies и химиками из Аргентины и США недавно разработаны оригинальные наноструктурированные гетерогенные контакты на основе оксида лантана, активные в ОКМ-реакции при температурах 550–650°C [124–126]. А зарубежными компаниями Saudi Basic Industries Corporation (Саудовская Аравия), Celanese Chemicals (США), Showa Denko K. K. (Япония) для реакций парциального окисления этана/этилена в уксусную кислоту запатентованы эффективные гетерогенные катализаторы на основе металлозамещенных гетерополикислот (например, Pd–W–V–Te–Au)/ SiO_2 , где W – гетерополикислота состава $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ [127]) или оксидов ванадия, молибдена, неодима, вольфрама, легированных палладием, селективность которых может достигать 60–95% [30, 31, 127–130]. Технология окисления этана до этилена и УК предлагается к промышленной реализации компанией Linde (Linde EDHOX™) [131]. Во избежание глубокого окисления метана и этана/этилена до CO_2 , эти процессы проводят при недостатке кислорода и, соответственно, при низких конверсиях C_1 – C_2 -углеводородов (10–30%), вследствие чего степень превращения метана в УК за один двухстадийный каталитический цикл не превышает 4–5%.

Более глубокой переработки природного газа (на уровне 60–70% за один проход катализатора) можно достичь при двухстадийном превращении метана в УК через метилгалогениды CH_3Hal ($\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$). Их получают из CH_4 по реакциям оксигалогенирования, а затем карбонилируют в ацетилгалогениды при комнатной температуре в присутствии гомогенной каталитической системы $\text{RhCl}_3/\text{PPh}_3$,

промотируемой KI, в водной среде или в растворе пропионовой кислоты [102, 103]. Ацетилгалогениды гидролизуют до CH_3COOH , а выделяющийся при этом галогеноводород возвращают на стадию оксигалогенирования, и, таким образом, он играет роль промотора в окислительной конверсии метана до уксусной кислоты. Процесс проводят при температурах ниже 480°C и атмосферном давлении на галогенидах металлов [104–106]. Основной проблемой в этом случае является обеспечение селективности галогенирования с получением моногалогенидов.

Авторы статьи [103] предлагают использовать в качестве катализатора сложную гетерогенную систему 2.5% Ba–2.5% La–0.5% Ni–0.1% Ru/ SiO_2 , на которой при температуре 660°C при конверсии метана (на уровне 70%), наряду с метилгалогенидом, образуется CO (в соотношении 1:1), являющийся карбонилирующим агентом для CH_3Hal .

С точки зрения экологии, более привлекательным выглядит интегрированный процесс производства УК из природного газа через совмещение парциального окисления метана до метанола (DMTM direct-methane-to-methanol [132]) с получением CO, запатентованный в 1997 г. компанией Natural Resources Canada [107]. В первом реакторе окисляют CH_4 в отсутствие катализатора при температуре 425°C и давлении 6.8 МПа при мольном соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 13$. Этот радикально-цепной процесс ведут при 100%-ной конверсии кислорода, с конверсией метана 6%. Полученную реакционную смесь, содержащую CH_3OH и CO, направляют во второй реактор, где проводят карбонилирование метилового спирта на гетерогенном контакте 1%Rh/C, в присутствии промотора CH_3I (при температуре 185°C и давлении 6.8 МПа). В результате получают уксусную кислоту в смеси с метилацетатом с общим выходом 69%. Однако степень переработки метана в ацильные продукты в таком двухстадийном процессе не высока (~4%): из-за проблем с селективностью окисления CH_4 , процесс проводят при большом недостатке кислорода и, соответственно, при низких конверсиях метана.

Между тем, в последние годы появился ряд сообщений о селективном проведении парциального окисления метана, с селективностью по метанолу 80–98%, при невысоких температурах (100–250°C)

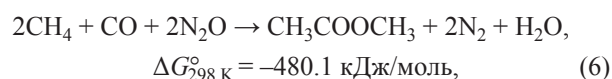
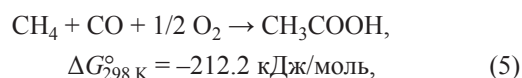
на металлозамещенных цеолитах (Fe/ZSM-5, Cu/ZSM-5, Cu/MOR, Zn/ZSM-5 и др.) [5, 108–111]. Высокую активность цеолитов в реакции с метаном и их высокую избирательность в образовании CH_3OH связывают с ограничивающим эффектом каналов молекулярного сита, в которых присутствуют брэнстедовские кислотные центры [5, 133]. В микропорах цеолита энергия диссоциации связи С–Н молекулы CH_4 снижается, а переходные состояния стабилизируются преимущественно через ван-дер-ваальсовое взаимодействие с каркасом (за счет электростатического взаимодействия с анионными тетраэдрическими Т-центрами в узлах кристаллической решетки) [108, 109, 133]. Присутствие кислотных центров Брэнстеда в решетке цеолита увеличивает также стабильность полученного метанола, предотвращая его окисление до монооксида и диоксида углерода [110]. При пространственной близости кислотных протонов Брэнстеда и ионов металла в каркасе цеолита может возникать их синергия [134], благодаря которой энергетический барьер активации метана может снижаться более чем на 50% [5, 108].

Согласно результатам серии спектральных исследований [134–137], активация метана на металлозамещенных цеолитах (Zn/ZSM-5, Fe/ZSM-5 и др.) может происходить при комнатной температуре. Активированный метан в присутствии кислорода окисляется в метанол (при температуре 250°C) [136, 137], а в присутствии оксидов углерода он при температуре 300°C превращается в УК (при взаимодействии с CO_2) [136] или в поверхностный ацильный интермедиат (в реакции с CO) [135, 138].

Результаты этих исследований, наряду с известными фактами активности цеолитных катализаторов в реакциях карбонилирования метанола и ДМЭ при температурах 200–300°C [40, 79–94, 139–147], послужили стимулом к разработке одностадийных методов «низкотемпературной» окислительной конверсии метана в присутствии оксидов углерода на цеолитных катализаторах в CH_3COOH [112–122]. Благодаря этому недавно возникло новое направление окислительного карбонилирования/карбокислирования метана в УК /метилацетат – на гетерогенных каталитических контактах на основе цеолитных материалов (табл. 2).

УК (или ее метиловый эфир) получают из метана в одну стадию по реакциям (5)–(7), окисляя CH_4

кислородом воздуха (1) или оксидом азота в присутствии монооксида углерода (карбонилирующего агента) [112–119], либо используя диоксид углерода – карбокислирующий агент [120–122, 136]:



Окислительное карбонилирование метана с использованием кислорода воздуха в качестве окислителя (реакция (5)) проводят в присутствии металлозамещенных цеолитов либо как ступенчатый процесс, с постадийным дозированием реагентов (сначала вводят CH_4 и O_2 , а затем – CO) [112, 115, 135, 138], либо как каталитическое превращение [113, 116] (табл. 2, п. 1–8). Американскими исследователями [112] организован циклический реакционный процесс на медьсодержащих цеолитах (Cu/H–MOR, Cu/H–ZSM-5) в режиме «chemical looping», но производительность такого реакционного цикла очень низкая (менее 0.05 моль УК·кг_{кат}⁻¹·ч⁻¹). Рядом исследователей [113–116] предпринята попытка осуществить каталитический процесс, при одновременной подаче всех реагентов (CH_4 , O_2 и CO) на гетерогенный цеолитсодержащий катализатор. Японскими химиками исследована активность в реакции (5) металлозамещенных цеолитов типа ZSM-5, модифицированных переходными или благородными металлами (Cu, Fe, Co, Ni, Ir, Ru, Rh, Pt, Pd) [113]. Эффективной оказалась только родийсодержащая каталитическая система – Rh/H–ZSM-5 (табл. 2, п. 8). Ее необычная активность установлена также авторами ряда других публикаций [114–116].

Все исследователи проводят окислительное карбонилирование метана на цеолите Rh/H–ZSM-5 как жидкофазную гетерогенно-каталитическую реакцию, с диспергированным в воде катализатором. Процесс ведут в периодическом режиме, при температуре 150°C под давлением 2.7–6.8 МПа, получая уксусную кислоту с удельной производительностью до 7 моль УК·кг_{кат}⁻¹·ч⁻¹.

Сообщается также о получении УК (или ее метилового эфира) в непрерывном гетерогенно-ка-

Таблица 2. Одностадийная «низкотемпературная» окислительная конверсия метана в присутствии оксидов углерода в уксусную кислоту на цеолитсо-державших каталитических системах

№	Катализатор	Реакционные условия	ТОF ^а , ч ⁻¹	Селективность оксигенатов, %			Удельная производная г/ф · кг ^{кат} · ч ⁻¹ · ч ⁻¹	Конверсия CH ₄ , %	Ссылка
				CH ₃ COOH	CH ₃ OH	НСООН			
Окислительное карбонилирование метана в уксусную кислоту (постадийная подача реагентов, окислитель- O ₂)									
1	Cu/H-ZSM-5	г/ф, O ₂ (550°C); + CH ₄ (200°C, 0.5 ч); + CO (1 МПа, 0.5 ч); +H ₂ O (25–30°C)	~1.00	49	51	0	0.046	–	[112]
2	Cu/H-ZSM-5	г/ф, CH ₄ +CO (2 МПа, CO:CH ₄ = 8:1); 300–350°C; +H ₂ O (25–30°C)	~0.17	33	67	0	0.008	–	[112]
3	Zn/H-ZSM-5	г/ф, CH ₄ +CO (2 МПа, CO:CH ₄ = 8:1); 300–350°C; +H ₂ O (25–30°C)	~1.00	100	–	–	–	–	[135, 138]
Окислительное карбонилирование метана в уксусную кислоту (одновременная подача реагентов, окислитель- O ₂)									
4	Cu/H-ZSM-5	ж/ф (среда– H ₂ O), 150°C, 2.7 МПа, 3 ч (2CH ₄ : 0.5CO : 0.2O ₂)	0.03	5	63	32	–	–	[113]
5	Fe/H-ZSM-5	ж/ф (среда– H ₂ O), 150°C, 2.7 МПа, 3 ч (2CH ₄ : 0.5CO : 0.2O ₂)	0.20	38	16	46	–	–	[113]
6	Ir/H-ZSM-5	ж/ф (среда– H ₂ O), 150°C, 2.7–6.8 МПа, 3–12 ч, (2–5CH ₄ : 0.5–1CO : 0.2–0.8O ₂)	1.05	12	5	83	–	–	[113]
7	Ru/H-ZSM-5	ж/ф (+H ₂ O), 450°C, 6.5 МПа, 40000 ч ⁻¹ (4CH ₄ : 0.7CO : 0.2O ₂)	1.00	18	20	62	–	–	[113]
8	Rh/H-ZSM-5	ж/ф (среда– H ₂ O), 150°C, 2.7–6.8 МПа, 3–12 ч, (2–5CH ₄ : 0.5–1CO : 0.2–0.8O ₂)	40–257	25–70	6–40	23–35	1.90–7.10	~4–10	[113–116]
9	H-ZSM-5	г/ф (+H ₂ O), 450°C, 6.5 МПа, 40000 ч ⁻¹ (4CH ₄ : 0.7CO : 0.2O ₂)	–	44	56	0	0.80	–	[117]
Окислительное карбонилирование метана в метилацетат (одновременная подача реагентов, окислитель N ₂ O)									
10	Rh-FePO ₄ /MCM-41 ^б	г/ф, 450°C, 0.1 МПа, 53.4 см ³ · мин ⁻¹ (52CH ₄ : 31CO : 17N ₂ O)	67 ^в	54 ^в	46	~0	0.70 ^в	–	[118, 119]
11	Rh-FePO ₄	г/ф, 500°C, CH ₄ :CO ₂ = 1:1, 9 мин. Через 10 ч	6 ^в	11 ^в	89	~0	0.07 ^в	–	[118]
Карбоксилирование метана в уксусную кислоту (одновременная подача реагентов, окислитель-CO ₂)									
12	Zn/H-ZSM-5	г/ф (периодический режим), 300°C, 0.2 МПа, CH ₄ :CO ₂ = 1:1, 2 ч	0.57 (3.23 ^д)	18	0	82	0.20	15	[120]
13	CeO ₂ -ZnO/MMT ^г	г/ф, 500°C, CH ₄ :CO ₂ = 1:1, 9 мин. Через 10 ч	0.48–0.55	100	0	0	0.60–0.88	7–12	[120]
14	CuK-ZSM-5	г/ф, 500°C, CH ₄ :CO ₂ = 1:1, 9 мин. Через 10 ч	4.09	85	11	4	12.42	10–1	[121, 122]
			0.13	~100	0	~0	0.40	2.5	

^а TOF – число моль CH₃COOH/(г-атом активного металла) в час;

^б MCM-41 (Mobil Composition of Matter № 41) – мезопористый силикатный материал с иерархической структурой и развитой поверхностью (размер мезопор 2–6.5 нм, S_{БЕТ} = 802 м² · г⁻¹);

^в Адильный продукт – метилацетат;

^г MMT – монтмориллонит (природный наноразмерный слоистый алюмо-силикатный материал с развитой площадью поверхности, S_{БЕТ} = 600–800 м² · г⁻¹);

^д TOF – число моль всех оксигенатов/(г-атом активного металла) в час.

талитическом процессе при температуре 450°C [117–119]. Его проводят либо по реакции 5, на немодифицированном цеолите H-ZSM-5 в присутствии водяного пара [126], либо с использованием N₂O в качестве окислителя метана (по реакции (6)) на Rh-Fe-биметаллической системе, нанесенной на цеолит MCM-41 [118, 119]. В обоих случаях выход ацильных продуктов почти на порядок ниже, чем регистрируемый в жидкофазных условиях на Rh/H-ZSM-5 (табл. 2, п. 8–10).

Синтез УК (или ее метилового эфира) окислительным карбонилированием метана, независимо от примененного цеолитсодержащего катализатора и от выбранного окислителя (O₂ или N₂O), сопровождается образованием C₁-продуктов окисления (метанола, муравьиной кислоты, диоксида углерода). Чтобы избежать нежелательного «избыточного» окисления метана и получить УК с приемлемой селективностью, реакции (5) и (6) проводят при многократном избытке углеводорода по отношению к окислителю. Это ограничивает конверсию CH₄ на уровне 4–10%, но даже такой прием не позволяет исключить образование диоксида углерода вследствие окисления CO в CO₂, что является «больным местом» процессов окислительного карбонилирования метана [113].

Окисление метана диоксидом углерода в уксусную кислоту

Прямое превращение метана в УК при его окислении диоксидом углерода кажется привлекательным как потенциальная возможность производительного использования двух основных «парниковых» газов (CO₂ и CH₄), имеющих как природное, так и антропогенное происхождение. Способы их извлечения из технологических газовых потоков с целью последующего аккумулирования в различных химических превращениях в последние годы активно разрабатываются [148–152].

Реакцию карбонилирования метана (реакция (7)) можно рассматривать как рациональный способ функционализации молекулы CH₄ с вовлечением диоксида углерода в замкнутый «углеродный» цикл, причем со 100%-ной атомной эффективностью [153, 154]. CH₄ поставляет водород для восстановления диоксида углерода, а CO₂ служит источником кислорода для окисления CH₄

[153]. Принципиальным препятствием для осуществления такого процесса является термодинамика реакции: даже в жестких условиях (725°C, 10 МПа, 95% CO₂ и 5% CH₄) равновесная конверсия метана составляет всего 1.6×10^{-6} [155], что естественно для реакции с одновременным участием двух термостабильных молекул – CH₄ и CO₂ (с $E_{\text{акт}} = 435$ кДж/моль для CH₄ [156] и $E_{\text{акт}} = 532$ кДж/моль для CO₂ [157]). К тому же имеются и кинетические ограничения: принципы активации метана и диоксида углерода в корне различны [120, 136, 157]. Использование катализаторов может увеличить скорость процесса карбонилирования метана, но смещение равновесия требует специальных подходов [158, 159]. Что же касается ускорения отдельных стадий реакции, то здесь возможно использование цеолитов, модифицированных медью и цинком [120–122]. На таких гетерогенных контактах в газофазном гетерогенно-каталитическом режиме, при температурах 300–500°C, под давлением не более 0.2 МПа, при эквимолярном соотношении CH₄:CO₂ селективность по УК составляет 85–100%, однако выход УК во времени быстро падает [121, 122].

Первый способ получения УК из метана и диоксида углерода запатентован еще в 1923 г. компанией «Henry Dreyfuss Associates» [160]. Ее сотрудниками реакция (7) проведена при температуре 120–300°C и давлении 1.2–5.0 МПа на карбонатах переходных металлов (никеля, железа), и уксусная кислота получена, в смеси с ацетальдегидом и ацетоном, с низкой селективностью и низким выходом.

На рубеже 20–21 вв. начинается систематическое изучение карбонилирования метана и целенаправленная разработка катализаторов для этой реакции [161–165].

В начальный период исследована эффективность в этой реакции гомогенно-каталитических систем на основе комплексов металлов (Pd/Cu или VO(acac)₂), используемых в сочетании с K₂S₂O₈ и CF₃COOH при температуре 80–85°C под давлением 1.4–6 МПа [164, 165]. На таких катализаторах выход УК, в расчете на превращенный метан, составлял 7–16%, однако впоследствии оказалось, что активация метана происходит, но CO₂ не принимает участие в реакции, а источником карбоксильной группы в продукте (CH₃COOH) является CF₃COOH.

В качестве катализаторов реакции (7) были также изучены гетерополикислоты, нанесенные на поверхность кремнезема ($H_4SiW_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$, $H_4SiMo_{12}O_{40}$, $H_3PMo_{12}O_{40}$) [120, 166]. Авторы [120, 166] наблюдали стехиометрическое образование УК с удельной производительностью $35.5 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ и селективностью 54–100% в мягких условиях (при температуре 25–300°C и давлении 0.1–0.2 МПа). Но, согласно данным экспериментов с мечеными атомами (с $^{13}\text{C}\text{H}_4$) и результатам спектрального исследования каталитической поверхности методом твердотельного ЯМР, диоксид углерода не вовлекается в образование уксусной кислоты: оба атома углерода в состав молекулы CH_3COOH поступают из молекулы метана, а источником кислорода являются гетерополикислота и подложка (SiO_2) [166]. В статье [167] сообщается, что CO_2 вступает в реакцию с метаном после модифицирования гетерополикислоты цинком, но на такой каталитической системе пока проведена только стехиометрическая реакция.

В начале 21 в. появляется серия патентов и сообщений о проведении карбоксилирования метана в условиях гетерогенного катализа на контактах, содержащих благородные металлы ($\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Rh/SiO_2 , Pd/SiO_2 [162, 168], Pd/C [163, 169], $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [169]). Как известно [170–172], благородные металлы (Rh , Pt , Pd и др.) могут активировать молекулы и CH_4 и CO_2 , причем возможна даже одновременная активация этих химических соединений на едином металлическом центре [172]. Однако при подаче смеси метана с диоксидом углерода на такие катализаторы не происходит образование уксусной кислоты из-за неблагоприятной термодинамики реакции карбоксилирования метана. Предлагается организация постадийной подачи реагентов на каталитический контакт: сначала подают метан, а затем – диоксид углерода (первой стадией такого процесса является дегидрирование молекулы CH_4 , не имеющее термодинамических ограничений). Такой двухступенчатый процесс проводят в изотермическом режиме при температурах 170–400°C при атмосферном давлении. УК получают с высокой селективностью, но ее выход остается очень низким ($8\text{--}38 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) (табл. 3, п. 1–2).

Возможность использования различных катализаторов подтверждалась расчетными методами. Так, с использованием теории функционала плот-

ности (DFT), китайскими химиками [173] установлено, что такая двухстадийная реакция не может быть эффективно проведена при атмосферном давлении и изотермических условиях на контакте, содержащем только один металл. Однако реакция потенциально может быть реализована на бинарных системах, когда разделены центры активации метана и диоксида углерода. Например, ее можно провести на биметаллических катализаторах, обычно применяемых для гидрирования CO_2 , а именно: на системах, содержащих кобальт в сочетании с палладием или медью (системы Co/Pd , Co/Cu [173–176]). Авторы статей [173–175] полагают, что кобальт активирует CH_4 , приводя к образованию интермедиата CH_xCo ($x = 0, 1$). Фрагмент CH_x , затем, мигрирует от кобальтового центра к палладию (или к меди) с образованием интермедиата CH_yM ($\text{M} = \text{Pd}, \text{Cu}$) ($y = 1\text{--}3$), и происходит внедрение CO_2 в CH_yM , в результате чего образуется адсорбированная УК. Эти две реакции объединяются: при температурах выше 162°C образуют изотермический цикл. Результаты этих расчетов согласуются с экспериментальными кинетическими и спектральными данными [174–176].

Сотрудниками Taiyuan University of Technology экспериментально исследовано образование УК из CH_4 и CO_2 на биметаллических системах разного состава (Co/Cu , Co/Pd , $\text{Pd}/\text{V}_2\text{O}_5$) на оксидных носителях (TiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , SiO_2) [173–177]. Авторами [168] определено, что выход УК на биметаллическом катализаторе $\text{Co}\text{--}\text{Cu}/\text{ZrO}_2$ в 1.2–3.7 раза выше, чем на контактах Rh/SiO_2 и Pd/SiO_2 (при прочих равных условиях) (табл. 3, п. 3). Однако целевая реакция сопровождается образованием муравьиной кислоты, метанола и других кислородсодержащих соединений, что снижает селективность процесса.

Китайскими химиками [176] также установлено, что в случае проведения реакции на биметаллическом контакте $\text{Pd}\text{--}\text{Co}/\text{TiO}_2$ селективность образования УК и ее выход увеличиваются (~в 1.5–2 раза) при добавлении водорода в состав исходной реакционной смеси ($\text{CH}_4 + \text{CO}_2$) (табл. 3, п. 4). При этом УК частично гидрируется в этанол (реакция (8)), собственно протекает процесс с одновременным образованием CH_3COOH и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (примерно, в эквимолярном соотношении), равновесие которого сдвигается в сторону продуктов за счет расхода их в другой реакции:

Таблица 3. Каталитические системы превращения метана и диоксида углерода в уксусную кислоту при разных вариантах подачи реагентов в реактор (экспериментальные данные)

№	Каталитическая система	Реакционные условия	Выход уксусной кислоты, $\text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$		Селективность образования оксигенатов, %					Ссылка
			9 мин	2–10 ч	CH_3COOH	HCOOH	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	
Постоянная подача метана и CO_2 при использовании катализаторов гидрирования CO_2										
1	1–2%Rh/SiO ₂	г/ф, 250–400°C, 0.1–2.0 МПа	–	8–12	70–95	5–25	0	0	0	[162, 168]
2	1–2%Pd/SiO ₂	г/ф, 170–300°C, 0.1 МПа	–	21–38	90	10	0	0	0	[168]
3	Co–Cu/ZrO ₂	г/ф, 250–300°C, 0.1 МПа	–	30–45	28	36	21	(15 ^а)	(15 ^а)	[174, 175]
Постоянная подача метана и CO_2 при добавлении H_2 и H_2O в реакционную смесь										
4	Pd–Co/TiO ₂	+H ₂ , г/ф, 150°C, 0.1 МПа	–	70 (57 ^б)	55	–	–	–	45	[176]
5	Pd–Co/TiO ₂	+H ₂ , +H ₂ O, г/ф, 150°C, 2 МПа	–	1333 (1413 ^б)	49	–	–	–	51	[176]
Одновременная подача метана и CO_2 при добавлении O_2 в реакционную смесь										
6	V ₂ O ₅ –PdCl ₂ /Al ₂ O ₃	+O ₂ , г/ф, 250–450°C, 2 МПа	–	0.06–0.13	–	–	–	–	–	[177]
7	V ₂ O ₅ –PdCl ₂ /Al ₂ O ₃	+O ₂ , +H ₂ O, г/ф, 250–450°C, 2 МПа	–	0.57–3.00	–	–	–	–	–	[177]
Одновременная подача метана и CO_2 при использовании катализаторов окисления метана (на основе цеолитсодержащих материалов)										
9	20%Cu–0.16%K/ZSM-5	г/ф, 500°C, CH ₄ :CO ₂ = 1:1, 360 мл CH ₄ /ч	12424	395	85–100	0–4	0–11	–	–	[122]
10	15.6%Cu–0.14%Na/ZSM-5		25500	~50	92	0	2	–	–	[122]
11	16.1%Cu–0.25%Ca/ZSM-5		4000	~0	95	2.5	2.5	–	–	[122]
12	22%Cu–0.06%Li/ZSM-5		3000	~40	80	4	16	–	–	[122]
13	20%Cu/H-ZSM-5		900	~5	98–100	0–0.5	0–1.5	–	–	[122]
14	1.3%Cu/H-ZSM-5	г/ф, 300°C, 0.2 МПа, CH ₄ :CO ₂ = 1:1, 2 ч	–	32.5	100	0	0	0	0	[120]
15	8.7%Cu/H-MOR ^в		–	27.5 (306 ^а)	9	18	73	0	0	[120]
16	2%Zn/H-ZSM-5		–	197.5 (1098 ^а)	18	82	0	–	–	[120]
17	3.3%Zn/H-MOR ^в		–	177.5 (306 ^а)	58	42	0	–	–	[120]
18	3%ZnO/MMT ^г		–	~140	–	–	–	–	–	[120]
19	CeO ₂ /MMT ^г		–	37.5	–	–	–	–	–	[120]
20	0.4%CeO ₂ –2.2%ZnO/MMT ^г		–	~875	100	0	0	0	0	[120]
21	MnO ₂ –ZnO/MMT ^г		–	~53	–	–	–	–	–	[120]
22	CeO ₂ –MnO ₂ /MMT ^г		–	~8	–	–	–	–	–	[120]

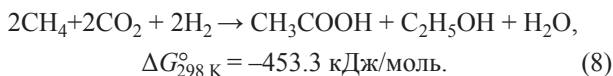
^а Бутанон, метилфурфан, производные цикlopentана.

^б Выход этанола.

^в MOR – морденит.

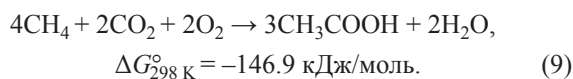
^г MMT – монтмориллонит.

^д Общий выход оксигенатов.



Производительность катализатора в такой реакции более чем на порядок возрастает при добавлении водяного пара в состав реакционной смеси (табл. 3, сравните п. 4 и 5), что связывают с интенсификацией десорбционных процессов, способствующих отводу продуктов из зоны реакции. При наличии водорода и водяного пара в составе сырья УК и этанол образуются из метана и диоксида углерода при температуре 150°C под давлением 2 МПа, с суммарным выходом 2746 мкмоль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹, что является абсолютным рекордом среди известных процессов с постадийным дозированием реагентов (CH₄ и CO₂) в реакционную зону.

В работах [174, 177] сообщается о первых попытках синтеза УК из смеси CH₄ и CO₂ при одновременной подаче этих реагентов на гетерогенные биметаллические контакты состава V₂O₅–PdCl₂/Al₂O₃ и Co–Cu/ZrO₂. Авторы [177] добавляют для смещения равновесия в состав реакционной смеси кислород, пытаясь реализовать на катализаторе V₂O₅–PdCl₂/Al₂O₃ превращение (9), протекающее с благоприятной термодинамикой:



УК образуется из смеси CH₄ и CO₂ на ванадий-палладиевом контакте (по реакции (9)), но с очень низкой скоростью: даже при добавлении водяного пара, при относительно высоких температурах (до 450°C) и под высоким давлением (2 МПа), удельная производительность этого катализатора не превышает 3 мкмоль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹ (табл. 3, п. 6, 7).

При использовании биметаллического катализатора другого состава синтез УК из смеси метана и диоксида углерода возможен даже в отсутствие добавок кислорода и водяного пара, причем в более мягких условиях [174]. Например, на катализаторе Co–Cu/ZrO₂ (отличающимся от ванадий-палладиевой системы более выраженным потенциальным разделением центров активации CH₄ и CO₂) образование УК из смеси CH₄ и CO₂ наблюдается при атмосферном давлении и температуре 350°C, причем при одновременной подаче реагентов на каталитическую поверхность и без введения каких-либо добавок в состав исходного сырья. Однако

выход продукта на таких каталитических системах низкий (менее 1 мкмоль·г_{кат}⁻¹·ч⁻¹), а селективность образования УК не превышает 12% (основные продукты – формальдегид (68%) и производные циклопентана (21%)).

Недавно появились сообщения об образовании УК из смеси CH₄ и CO₂ на моно- и биметаллических гетерогенных контактах на основе цеолитов (табл. 3, п. 9–22) или глин [120]. В основном, используют медь- и цинксодержащие системы (Cu/ZSM-5, Cu/MOR, Zn/ZSM-5, Zn/MOR и др.) [120–122, 136], уже зарекомендовавшие себя в качестве эффективных катализаторов для реакции окисления метана в метанол [5, 109], для повышения активности авторы дополнительно модифицируют их другими металлами (Ce, Mn [120], щелочными и щелочноземельными металлами [130, 131] и пр.). Металлосодержащие цеолиты обладают несколькими активными центрами (металлическими, кислотными), способными отдельно адсорбировать и активировать молекулы метана и диоксида углерода [122, 136, 178]. Согласно данным работ [109, 136, 137, 178], на центре переходного металла (M = Cu, Zn) происходит диссоциация C–H-связи молекулы CH₄, с образованием метильного интермедиата (–M–CH₃) и поверхностного протона. А диоксид углерода преобразуется в активированную форму поверхностного карбоната на Льюисовских кислотных центрах цеолитного каркаса или на центрах с основными свойствами [121]; взаимодействие CO₂ с такими центрами снижает энергию активации молекулы не менее, чем на 63–126 кДж/моль, и облегчает координацию диоксида углерода с центром переходного металла [179]. То есть на таких катализаторах практически отсутствует конкуренция между реагентами (CH₄ и CO₂) за адсорбционные места, что делает возможным их одновременное дозирование на каталитическую поверхность. Более того, металлзамещенные цеолиты обладают большой сорбционной емкостью и адсорбируют реакционный продукт (УК), связывая ее в устойчивый аддукт, что сдвигает равновесие реакции взаимодействия CH₄ и CO₂ на поверхности катализатора [136, 178]. Смещение термодинамического равновесия потребует отдельной стадии десорбции и регенерации поверхности катализатора.

В то же время работы [120–122] показывают, что скорость образования УК при использовании

металлозамещенных цеолитов или глин в реакции карбоксилирования метана (7) в 10–100 раз выше, чем у катализаторов на основе благородных металлов на оксидных носителях или на биметаллических катализаторах гидрирования (табл. 3, сравните п. 2–4 и п. 9–19). Такие скорости наблюдаются авторами при одновременной подаче метана и диоксида углерода в реакционную зону, причем без введения в состав исходной реакционной смеси каких-либо дополнительных реагентов (O_2 , H_2 , H_2O).

Согласно приведенным авторами [121, 122] данным, наиболее высокая активность в реакции карбоксилирования метана диоксидом углерода зарегистрирована у биметаллических систем, содержащих медь и щелочной металл на поверхности цеолита типа ZSM-5 (табл. 3, п. 9, 10). По мнению авторов [121, 122], при поступлении эквимольной смеси метана и диоксида углерода на поверхность такого гетерогенного контакта, молекула CH_4 активируется на высокодисперсной восстановленной меди (Cu^0), а молекула CO_2 – на катионах щелочного металла (K^+ , Na^+). Максимальную скорость реакции отмечают при температурах $\sim 500^\circ C$. В начальный период УК образуется с удельной производительностью 12–25.5 моль УК·кг_{кат}⁻¹·ч⁻¹ при селективности 85–92%. Со временем высокая селективность сохраняется, но катализатор быстро теряет активность. Как полагают [121], это происходит вследствие агрегации наночастиц меди при высокой реакционной температуре. Однако заметно снизить температуру процесса на медьсодержащих цеолитах, модифицированных щелочными металлами, не представляется возможным, так как образование уксусной кислоты на таких системах протекает с заметными скоростями только при температурах выше $425^\circ C$.

Согласно результатам, полученным корейскими химиками [120], медьсодержащие цеолиты, не модифицированные щелочными металлами ($Cu/H-ZSM-5$, $Cu/H-MOR$), ведут карбоксилирование метана при более низких температурах ($\sim 300^\circ C$), но с низкой скоростью (табл. 3, п. 14, 15). При таких температурах ($250-350^\circ C$) более активны цинксодержащие системы ($Zn/H-ZSM-5$, $Zn/H-MOR$, ZnO/MMT , CeO_2-ZnO/MMT) (табл. 3, п. 16–18, 20). Однако монометаллические Zn-содержащие катализаторы не отличаются высокой селективностью по целевому продукту (в их при-

сутствии из CH_4 и CO_2 , наряду с УК, образуется муравьиная кислота). Селективность каталитической системы поднимается до 100% при введении в ее состав оксида церия – соединения с выраженными основными свойствами (табл. 3, п. 20). Более того, при таком модифицировании скачкообразно увеличивается активность катализатора. Введение в состав катализатора оксида другого металла, а именно: оксида марганца, не дает такого эффекта: биметаллические системы $MnO-ZnO/MMT$ и CeO_2-MnO_2/MMT малоактивны (табл. 3, п. 21, 22). На сегодняшний день биметаллическая система CeO_2-ZnO/MMT является наиболее эффективным «низкотемпературным» гетерогенным контактом, ведущим образование уксусной кислоты из CH_4 и CO_2 при температуре $300^\circ C$ под давлением 0.2 МПа с удельной производительностью более 0.8 моль УК·кг_{кат}⁻¹·ч⁻¹. Но к сожалению, этот катализатор эффективен только в очень узком температурном интервале. При снижении или повышении температуры реакции всего лишь на $50^\circ C$ его активность падает в 3–5 раз, так что он вряд ли пригоден для коммерческого процесса. Кроме того, выход уксусной кислоты остается очень малым из-за термодинамических ограничений.

Поиск оптимального состава катализатора окисления метана диоксидом углерода

методами компьютерного моделирования

В последние годы реакцию карбоксилирования метана (7) активно исследуют методами компьютерного моделирования (с использованием теории функционала плотности (DFT), гибридного метода ONIOM (Our own *n*-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics), микрокинетического анализа и др.) [120, 178, 180–187]. Для этой реакции составляют кластерные модели потенциальных моно- и биметаллических катализаторов и, пытаясь определить вероятный оптимальный состав каталитической системы, рассчитывают энергетические профили переходных состояний для каждой из стадий прогнозируемого реакционного механизма и оценивают возможное значение энергии активации. При составлении механизма процесса используют, в основном, две известные кинетические модели для бимолекулярных реак-

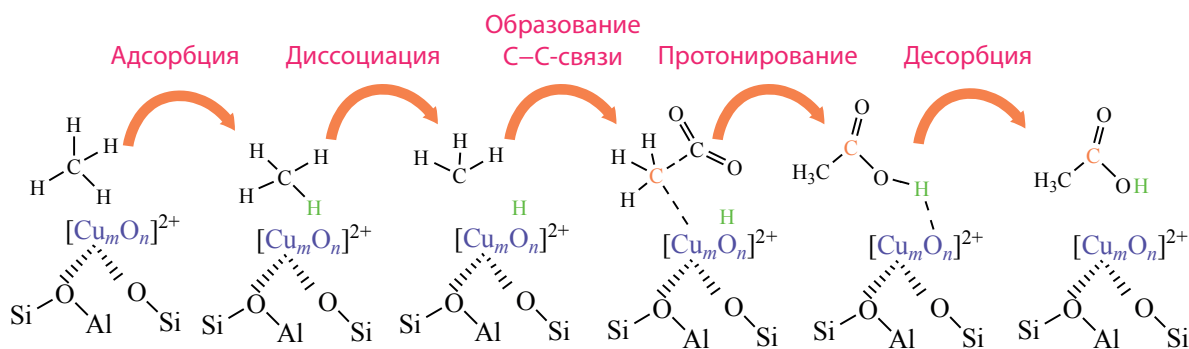


Рис. 1. Механизм окисления метана диоксидом углерода в уксусную кислоту на цеолитах, модифицированных медью [181].

ций – Элея–Райдела и Лэнгмюра–Хиншельвуда. При этом, выделяют пять основных реакционных стадий: 1) адсорбцию реагентов на гетерогенной поверхности; 2) диссоциацию С–Н-связи молекулы метана (с образованием метильного интермедиата $\text{CH}_3\text{–Металл}$) и протона, фиксируемого кислородными атомами оксидного кластера или цеолитного носителя); 3) формирование С–С-связи через внедрение CO_2 в структуру $\text{CH}_3\text{–М}$ с образованием ацетатного интермедиата; 4) последующее протонирование последнего; 5) десорбцию УК. На рис. 1 представлен пример такого реакционного механизма – по модели Элея–Райдела, с превращением CH_4 и CO_2 на модифицированных медью цеолитах [181]. В ряде работ [136, 178, 187] прогнозируемые стадии реакционного механизма подтверждены данными параллельных спектральных исследований (*in situ* MAS NMR, DRIFTS).

Результаты теоретических исследований реакции карбоксилирования метана подробно обсуждаются в обзоре [188], в настоящей же статье кратко обобщены и проанализированы их основные моменты.

В табл. 4 суммированы каталитические системы, изученные в этой реакции методами компьютерного моделирования. В основном, это – металлозамещенные цеолиты, а также бинарные системы разного состава (без цеолитной подложки). Для каталитической системы, выбранной авторами каждой отдельной статьи в качестве оптимальной, приведены соответствующие расчетные значения энергетических барьеров ключевых реакционных стадий (диссоциации С–Н-связи молекулы метана

и образования С–С-связи), а также прогнозируемая энергия активации для всего процесса превращения метана и диоксида углерода в УК ($E_{\text{акт}}$). Сравнивая расчетные данные, полученные разными группами исследователей, можно увидеть, что нанесение металла (Cu) на цеолитный носитель приводит к снижению $E_{\text{акт}}$ процесса (табл. 4, п. 1 и 2). Но получаемый при этом эффект зависит от комплекса факторов – модифицирующего металла, топологии молекулярно-ситового носителя (MOR, MFI, BEA, TON), формы, в которой металл находится в составе цеолитной матрицы, и даже от локализации активных металлических центров в микропорах цеолита [178, 181–184] (табл. 4, п. 2–5). Например, в случае катализатора Zn/H-ZSM-5 активными являются только центры Zn^{2+} , находящиеся в синусоидальных и прямых каналах кристаллической решетки цеолита, причем в первом случае процесс лимитирует образование С–С-связи, а во втором – десорбция УК [178]. В статье [183] расчетами показано, что энергия десорбции уксусной кислоты может быть уменьшена ~ в 2 раза при содесорбции УК с водой.

Согласно данным, приведенным авторами [183], модифицирование цеолита (H-ZSM-5) разными металлами по-разному сказывается на электроотрицательности (X) активного центра, причем энергетический барьер диссоциации связи С–Н (молекулы метана) обратно пропорционален этой характеристике. В исследованном ряду металлов (Zn, Cu, Mn, Co, Be, Mg) наиболее высокое значение X имеет цинксодержащая система Zn/H-ZSM-5, и на таком катализаторе наиболее легко происхо-

Таблица 4. Результаты теоретических исследований механизмов превращения метана и диоксида углерода в уксусную кислоту на каталитических системах разного состава с использованием методов компьютерного моделирования (DFT, микрокинетики)

№	Каталитические системы		Центр активации		Диссоциация C-H-связи E_{C-H}^a , eV	Образование C-C-связи		Лимитирующая стадия	E_{act} , eV	Ссылка
	исследованные	оптимальная	CH ₄	CO ₂ ($E_{дес}$, eV)		E_{C-C}^a , eV	модель механизма			
1	Cu (111)	–	Cu ⁰	Из газовой фазы	–	0.88	Эля–Райдела (S _{E2})	образование C-C-связи	0.88	[180]
2	Cu/MOR	[Cu ₃ (μ-O) ₃] ²⁺ –MOR	Cu ²⁺	O ²⁻ (Cu–O) (–0.40)	0.37	1.65	Эля–Райдела (S _{E2})	образование C-C-связи	0.59	[181]
3	Cu/MFI (Cu/ZSM-5), Cu/BEA, Cu/TON	[CuOCu] ²⁺ –MFI	Au ⁺	H-ZSM-5 (–0.33)	0.65	1.46	Бифункц. концертный	образование C-C-связи	2.29	[182]
4	M/ZSM-5 (M = Cu, Zn, Mn, Co, Be, Mg)	Cu/ZSM-5	Cu ⁰	Из газовой фазы	1.63	0.68	Эля–Райдела	диссоциация C-H-связи	0.50	[183]
5	Zn/H-ZSM-5	Zn/ZSM-5	Zn ²⁺	O ²⁻ (Zn–O)	1.35	0.94	(CO ₂ –нуклеофил)	десорбция CH ₃ COOH	1.37–1.81	[178]
6	Zn–CeO ₂ , ZnO–CeO ₂	Zn ²⁺ ^б _{спуссонд}	Zn ²⁺	CeO ₂ (–0.65)	0.64–0.88	1.99–2.28	Эля–Райдела (S _{E2})	образование C-C-связи	–	
7	CeO ₂ , Cu–CeO ₂ , In–CeO ₂ , Cd–CeO ₂ , Ga–CeO ₂ , Al–CeO ₂ , Ni–CeO ₂ , (ZnO) ₃ –In ₂ O ₃	Zn–CeO ₂	Zn ²⁺ –O		0.86	1.52–2.38	Эля–Райдела (CO ₂ –нуклеофил) или Лэнгмюра–Хиншельвуда	десорбция CH ₃ COOH	–	
8	Fe–ZnO, Cu–ZnO, ZnO	(ZnO) ₃ –In ₂ O ₃	Zn–O/In ₃ –O ₃	O-дефекты In ₂ O ₃	0.36	0.51–1.22	Лэнгмюра–Хиншельвуда	протонирование ацетата	0.85	[120, 184, 185]
		Fe–ZnO	Fe–O	O–Zn–O	0.76	2.83		образование C-C-связи	1.45	[186]
					0.48	2.04		десорбция CH ₃ COOH	2.04	
					0.89	0.74		десорбция CH ₃ COOH	–	
					0.30	0.75–0.84		десорбция CH ₃ COOH	1.09	[187]

^а Энергия переходного состояния.

^б В синусоидальных каналах кристаллической решетки MFI.

^в В прямых каналах кристаллической решетки MFI.

дит активация молекулы метана (что согласуется с экспериментальными данными [120, 136]). Однако из-за относительно высоких энергетических барьеров других стадий, в частности, образования С–С-связи, Zn/H-ZSM-5 несколько проигрывает в активности Cu/H-ZSM-5 (см. $E_{\text{акт}}$ табл. 4, п. 4, 5).

Между тем, эффективно использование цинка (или его оксида) в составе бинарных каталитических систем (Zn–CeO₂, ZnO–CeO₂ [184, 185], (ZnO)₃–In₂O₃ [186], Fe–ZnO [187]). Согласно расчетным данным [184–187], при использовании таких катализаторов в реакции взаимодействия CH₄ и CO₂ энергия образования С–С-связи заметно снижается. Более того, при этом в несколько раз уменьшается энергия диссоциации С–Н-связи молекулы метана (табл. 4, п. 5–8). Благодаря разделению центров активации CH₄ и CO₂ на поверхности биметаллических катализаторов, наблюдается синергия действия реагентов: адсорбция молекулы диоксида углерода (на основных центрах CeO₂ или на дефектах In₂O₃) повышает эффективность активации С–Н-связи молекулы метана на цинковом центре [120, 186]. Селективность таких цинксодержащих биметаллических систем может достигать 100% (Fe–ZnO [187], Zn–CeO₂ [120]).

В отличие от цинка, с медью сложнее получить эффективные биметаллические катализаторы. Энергия активации реакции на Cu–CeO₂ в 1.5 раза выше, чем на Zn–CeO₂ [184] (табл. 4, п. 6). А при сочетании медного компонента с цинковым (Cu–ZnO) вообще формируется неселективный контакт: согласно прогнозам [187], на такой системе доминирующим продуктом будет муравьиная кислота.

Китайскими химиками [185] DFT-методом исследованы бинарные системы на основе оксида церия(IV), легированного разными металлами (M = Al, Zn, Cd, In, Ga, Ni). Установлена прямая корреляция между электроотрицательностью (X) легирующего металла и энергетическим барьером образования С–С-связи при внедрении CO₂ в метильный интермедиат CH₃–M–CeO₂. В качестве оптимального катализатора окисления метана диоксидом углерода в УК выбрана система Zn–CeO₂ с атомом цинка, имеющим наиболее низкое значение X. Исходя из выявленной корреляции, авторы прогнозируют бесперспективность создания катализаторов для этой реакции путем сочетания оксида церия с

благородными и некоторыми переходными металлами (Pd, Ir, Rh, Cu, Ni), имеющими, по сравнению с Zn, более высокие значения электроотрицательности.

Этой же группой химиков (из Tianjin University) недавно исследованы альтернативные бинарные системы – на основе оксида индия в сочетании с оксидами цинка, циркония и галлия ((ZnO)₃–In₂O₃, Ga₂O₃–In₂O₃, (ZrO₂)₃–In₂O₃) [186]. Как известно [189, 190], оксид индия входит в состав наиболее эффективных катализаторов гидрирования диоксида углерода, с адсорбцией и активацией молекулы CO₂ на дефектных атомах кислорода решетки In₂O₃. По мнению авторов [186], формирование на основе оксида индия биметаллических контактов, позволит наиболее полно разделить центры активации молекул CH₄ и CO₂ и получить эффективные катализаторы синтеза УК. В качестве оптимальной системы, по совокупности энергетических показателей (табл. 4, п. 7), авторы выбирают (ZnO)₃–In₂O₃. Однако минимальный энергетический барьер в образовании С–С-связи соответствует композиции (ZrO₂)₃–In₂O₃.

Если в качестве критерия потенциальной эффективности катализаторов в синтезе УК из CH₄ и CO₂ использовать величины энергетических барьеров двух ключевых реакционных стадий (образования С–С-связи и диссоциации С–Н-связи молекулы метана), то, среди всех катализаторов, исследованных расчетными методами (табл. 4), в качестве наиболее перспективных для экспериментального тестирования можно выбрать бинарные композиции Zn–CeO₂, Fe–ZnO и (ZrO₂)₃–In₂O₃. Правда, поскольку в случае двух последних композиций процесс лимитируется энергетически неблагоприятной десорбцией УК, то их эффективного применения можно ожидать только в условиях интенсификации десорбционных процессов, например, путем добавления водяного пара в состав исходной реакционной смеси.

Итак, результаты теоретических исследований в области разработки катализаторов для прямого синтеза УК из CH₄ и CO₂ свидетельствуют о более высокой эффективности биметаллических систем в этой реакции (прежде всего, цинксодержащих бинарных композиций). Это согласуется с результатами немногочисленных экспериментальных работ, но, в целом, требует дальнейшего эксперименталь-

ного подтверждения (как минимум, каталитического тестирования).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В последние годы в области разработки новых методов производства уксусной кислоты на основе метана наблюдается «прорыв», связанный с созданием новых, гетерогенно-каталитических, процессов. Для большинства известных многостадийных и одностадийных методов получения УК разработаны эффективные гетерогенные катализаторы и достигнуты многообещающие результаты. Между тем, наиболее интересен прямой синтез уксусной кислоты из метана и диоксида углерода на металлозамещенных цеолитах. Такой способ является самым экологичным- с вовлечением в химический процесс сразу двух «парниковых» газов (CH_4 и CO_2). На сегодняшний день это единственный одностадийный «низкотемпературный» метод превращения метана в УК без использования компонентов синтез-газа (в частности, без токсичного CO), к тому же, в нем не применяются агрессивные реагенты и катализаторы, содержащие благородные металлы. Результаты уже первых экспериментальных исследований свидетельствуют о том, что синтез УК из CH_4 и CO_2 на биметаллических металлозамещенных цеолитах может быть проведен со 100%-ной селективностью при конверсии метана 10–12%, что соответствует уровню переработки углеродсодержащего сырья, достигаемому в действующих промышленных многостадийных процессах («Monsanto», «CativaTM», «AceticaTM» и др.). Такой метод, несомненно, перспективен с точки зрения экономики, но пока находится на начальной стадии лабораторных исследований. Чтобы довести его до стадии коммерциализации, необходимо проведение многочисленных каталитических и кинетических экспериментов и, прежде всего, необходимо интенсифицировать работы по созданию эффективных биметаллических цеолитсодержащих катализаторов, стабильных в условиях реакции.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 17-73-30046).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Максимов А.Л. является главным редактором журнала «Нефтехимия», поэтому авторы указывают на косвенный конфликт интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

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

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

Максимов Антон Львович, директор ИНХС РАН, член-корр. РАН, д.х.н., проф., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Amghizar I., Vandewalle L.A., van Geem K.M., Marin G.B. New trends in olefin production // *Engineering*. 2017. V. 3. P. 171–178. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.02.006>
2. Статистический обзор мировой энергетики-2019 (опубликован компанией British Petroleum). <http://globalfinances.ru/mirovyie-zapasyi-gaza/> (Дата обращения: 25.11.2021).
3. Алдошин С.М., Арутюнов В.С., Савченко В.И., Седов И.В. Наследие Н.Н. Семенова и новое поколение газохимических процессов // *Нефтегазохимия*. 2015. № 3. С. 60–68.
4. Meng X., Cui X., Rajan N.P., Yu L., Deng D., Bao X. Direct methane conversion under mild condition by thermo-, electro-, or photocatalysis // *Chem*. 2019. V. 5. № 9. P. 2296–2325. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2019.05.008>
5. Raynes S., Shah M.A., Taylor R.A. Direct conversion of methane to methanol with zeolites: towards understanding the role of extra-framework d-block metal and zeolite framework type // *Dalton Trans*. 2019. V. 48. P. 10364–10384. <https://doi.org/10.1039/c9dt00922a>
6. Park M. B., Park E.D., Ahn W.S. Recent Progress in direct conversion of methane to methanol over copper-exchanged zeolites // *Front. Chem*. 2019. V. 7. P. 514–521. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00514>
7. Arutyunov V.S., Strekova L.N., Nikitin A.V., Kryuchkov M.V., Savchenko V.I., Sedov I.V., Eliseev O.L., Lapidus A.L. Prospects of conversion of hydrocarbon gases to liquid products based on nitrogen-rich synthesis gas (Review) // *Petrol. Chem*. 2019. V. 59. № 4. P. 370–379. <https://doi.org/10.1134/S0965544119040029> [*Нефтехимия*. 2019. Т. 59. № 3. С. 246–255. <https://doi.org/10.1134/S002824211903002X>].

8. *Matieva Z.M., Kolesnichenko N.V., Snatenkova Y.M., Khadzhiev S.N.* Features of zinc modification of a zeolite catalyst for dimethyl ether conversion to synthetic liquid hydrocarbons // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 7. P. 745–750. <https://doi.org/10.1134/S0965544119070107> [*Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 4. С. 466–471. <https://doi.org/10.1134/S0028242119040105>].
9. *Golubev K.B., Magomedova M.V.* Gasoline manufacture from products of partial oxidation of methane on MFI-type zeolite catalysts // *Petrol. Chem.* 2017. V. 57. № 10. P. 885–890. <https://doi.org/10.1134/S0965544117100073> [*Нефтехимия.* 2017. Т. 57. № 5. С. 562–568. <https://doi.org/10.7868/S0028242117050070>].
10. *Asalieva E.Y., Kul'chakovskaya E.V., Sineva L.V., Mordkovich V.Z.* Effect of zeolite on Fischer–Tropsch synthesis in the presence of a catalyst based on skeletal cobalt // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. № 1. P. 69–74. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010028> [*Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 1. С. 76–82. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010025>].
11. *Kulchakovskaya E.V., Asalieva E.Y., Gryaznov K.O., Sineva L.V., Mordkovich V.Z.* Effect of the mode of introduction of cobalt into a composite zeolite catalyst on the product composition of Fischer–Tropsch synthesis // *Petrol. Chem.* 2015. V. 55. № 1. P. 45–50. <https://doi.org/10.1134/S0965544115010089> [*Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 1. С. 48–53. <https://doi.org/10.7868/S0028242115010086>].
12. *Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N., Snatenkova Yu.M.* Lower olefins on the methane base: recent achievements // *Russ. Chem. Rev.* 2020. V. 89. № 2. P. 191–224. <https://doi.org/10.1070/RCR4900> [*Успехи химии.* 2020. Т. 89. № 2. С. 191–224. <https://doi.org/10.1070/RCR4900>].
13. *Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V., Batova T.I.* Zeolite catalysts for the synthesis of lower olefins from dimethyl ether (Review) // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. № 4. P. 459–470. <https://doi.org/10.1134/S0965544120040064> [*Современные молекулярные сита.* 2020. Т. 2. № 1. С. 74–86. https://doi.org/10.53392/27130304_2020_2_1_74].
14. *Golubev K.B., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Maximov A.L.* Synthesis of C₂–C₄ olefins from methanol as a product of methane partial oxidation over zeolite catalyst // *Catal. Commun.* 2019. V. 129. Article number 105744. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105744>
15. *Dedov A.G., Loktev A.S., Golikov S.D., Spesivtsev N.A., Moiseev I.I., Nipan G.D., Dorokhov S.N.* Oxidative coupling of methane to form ethylene: effect of the preparation method on the phase composition and catalytic properties of Li–W–Mn–O–SiO₂ composite materials // *Petrol. Chemistry.* 2015. V. 55. № 2. P. 163–168. <https://doi.org/10.1134/S0965544115020061> [*Нефтехимия.* 2015. Т. 55. № 2. С. 171–176. <https://doi.org/10.7868/S0028242115020069>].
16. *Stepanov A.A., Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V., Zaikovskii V.I.* Nonoxidative conversion of methane to aromatic hydrocarbons in the presence of ZSM-5 zeolites modified with molybdenum and rhenium // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 1. P. 91–98. <https://doi.org/10.1134/S0965544119010146> [*Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 1. С. 83–90. <https://doi.org/10.1134/S0028242119010143>].
17. *Julian I., Roedern M.B., Hueso J.L., Irusta S., Baden A.K., Mallada R., Davis Z., Santamaria J.* Supercritical solvothermal synthesis under reducing conditions to increase stability and durability of Mo/ZSM-5 catalysts in methane dehydroaromatization // *Appl. Catal. B: Env.* 2020. V. 263. Article number 118360. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118360>
18. *Razdan N.K., Kumar A., Foley B.L., Bhan A.* Influence of ethylene and acetylene on the rate and reversibility of methane dehydroaromatization on Mo/H–ZSM-5 catalysts // *J. Catal.* 2020. V. 381. P. 261–270. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2019.11.004>
19. *Zhang T., Yang X., Ge Q.* CH₄ dissociation and C–C coupling on Mo-terminated MoC surfaces: A DFT study // *Catal. Today.* 2020. V. 339. P. 54–61. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.020>
20. *Golubev K. B., Kolesnichenko N. V., Wei W., Su X., Zhang K.* Dimethyl ether aromatization over nanosized zeolites: Effect of preparation method and zinc modification on catalyst performance // *Catal. Commun.* 2021. V. 149. Article number 106176. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2020.106176>
21. *Golubev K.B., Bedenko S.P., Budnyak A.D., Ilolov A.M., Tret'yakov V.F., Talyshinskii R.M., Maksimov A.L., Khadzhiev S.N.* Conversion of oxygenates to aromatic hydrocarbons on a commercial zeolite catalyst: Comparison of ethanol and dimethyl ether // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. № 7. P. 918–923. <https://doi.org/10.1134/S1070427219070061> [*Журн. прикладной химии.* 2019. Т. 92. № 7. С. 854–859. <https://doi.org/10.1134/S0044461819070053>].
22. *Kulikova M.V., Dement'eva O.S., Norko S.I.* Effect of promoters of ultrafine catalysts on the formation of carbon dioxide under conditions of Fischer–Tropsch synthesis in a three-phase system // *Petrol. Chem.* 2020. V. 60. № 1. P. 75–80. <https://doi.org/10.1134/S0965544120010090> [*Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 1. С. 83–88. <https://doi.org/10.31857/S0028242120010098>].
23. *Gorlov E.A., Shumovskii A.V., Yas'yan Y.P., Niskovskaya M.Y., Kotelev M.S., Smirnova E.M., Ol'gin A.A.* Catalytic conversion of synthesis gas to olefins and alcohols in the presence of Fe/C catalysts // *Petrol. Chem.* 2019. V. 59. № 11. P. 1249–1255. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110057> [*Нефтехимия.* 2019. Т. 59. № 6. С. 701–709. <https://doi.org/10.1134/S0028242119060054>].

24. *Maksimov A.L., Losev D.V., Kardasheva Y.S., Karakhanov E.A.* Carbonylation of methanol and dimethyl ether in ionic liquids // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 4. P. 283–287. <https://doi.org/10.1134/S0965544114040070> [Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 282–286. <https://doi.org/10.7868/S0028242114040078>].
25. *Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I.* Homogeneous catalytic systems for the oxidative functionalization of alkanes: design, oxidants, and mechanisms // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2019. V. 68. № 8. P. 1465–1477. <https://doi.org/10.1007/S11172-019-2581-5> [Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1465–1477].
26. *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. P. 8521–8573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00739>
27. *Kalck Ph., Berre C.L., Serp Ph.* Recent advances in the methanol carbonylation reaction into acetic acid // *Coord. Chem. Rev.* 2020. V. 402. Article number 213078. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213078>
28. *Budiman A.W., Nam J.S., Park J.H., Mukti R.I., Chang T.S., Bae J.W., Choi M.J.* Review of acetic acid synthesis from various feedstocks through different catalytic processes // *Catal. Surv. Asia*. 2016. V. 20. P. 173–193. <https://doi.org/10.1007/s10563-016-9215-9>
29. *Llamas M., Tomás-Pejó E., González-Fernández C.* Volatile fatty acids from organic wastes as novel low-cost carbon source for *Yarrowia lipolytica* // *New Biotechnol.* 2020. V. 56. P. 123–129. <https://doi.org/10.1016/j.nbt.2020.01.002>
30. *Karim Kh., Mamedov E., Al-Hazmi M.H., Fakeeha A.H., Soliman M.A., Al-Zeghayer Y.S., Al-Fatish A.S., Al-Arifly A.A.* Catalysts for producing acetic acid from ethane oxidation, processes of making the same and methods of using same // Patent US 6383977. 2002.
31. *Borchert H., Dingerdissen U.* Method for selectively producing acetic acid through the catalytic oxidation of ethane // Patent US 6399816. 2002.
32. *Yoneda N., Kusano S., Yasui M., Pujado P., Wilcher S.* Recent advances in processes and catalysts for the production of acetic acid // *Appl. Catal. A: Gen.* 2001. V. 221. P. 253–265. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00800-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00800-6)
33. *Ren Z., Lyu Y., Song X., Ding Y.* Review of heterogeneous methanol carbonylation to acetyl species // *Appl. Catal. A: Gen.* 2020. V. 595. Article number 117488. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2020.117488>
34. *Paulik F.E., Hershman A., Coeur C., Knox W.R., Roth J.F.* Production of carboxylic acids and esters // Patent US 3769329. 1973.
35. *Smith B.L., Torrence G.P., Agullo A., Alder J.S.* Methanol carbonylation process // Patent US 5001259.1991.
36. *Williams B.L.* Iridium-catalyzed carbonylation process for the production of acetic acid // Patent US 6140535. 2000.
37. *Key L.A., Law D.J.* Process for the production of acetic acid // Patent US 6472558. 2002.
38. *Hennigan S.A.* Process for the production of acetic acid // Patent US 10550059. 2020.
39. *Bristow T.C., Williams P.D.* Method and apparatus for treating offgases in a acetic acid production unit // Patent US 10537847. 2020.
40. *Ni Y., Shi L., Liu H., Zhang W., Liu Y., Zhu W., Liu Z.* A green route for methanol carbonylation // *Catal. Sci. Technol.* 2017. № 7. P. 4818–4822. <https://doi.org/10.1039/C7CY01621B>
41. *Seeburg D., Liu D., Dragomirova R., Atia H., Pohl M.M., Amani H., Georgi G., Kreft S., Wohlrab S.* Low-temperature steam reforming of natural gas after LPG-enrichment with MFI membranes // *Processes*. 2018. V. 6. № 12. Article number 263. <https://doi.org/10.3390/pr6120263>
42. *Khadzhiev S.N., Kolesnichenko N.V., Ezhova N.N.* Slurry technology in methanol synthesis (Review) // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. № 2. P. 77–95. <https://doi.org/10.1134/S0965544116020079> [Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 2. С. 95–113. <https://doi.org/10.7868/S0028242116020076>].
43. *Luk H.T., Mondelli C., Ferre D.C., Stewart J.A., Perez-Ramirez J.* Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas // *Chem. Soc. Rev.* 2017. V. 46. P. 1358–1426. <https://doi.org/10.1039/C6CS00324A>
44. *Khodakov A.Y., Chu W., Fongarland P.* Advances in the development of novel cobalt Fischer–Tropsch catalysts for synthesis of long-chain hydrocarbons and clean fuels // *Chem. Rev.* 2007. V. 107. P. 1692–1744. <https://doi.org/10.1021/cr050972v>
45. *Kasnerik V.I., Dobryakova I.V., Knyazeva E.E., Ivanova I.I., Konnov S.V., Ivanov A.O.* Methanol to olefins conversion over silicoaluminophosphates with AEI structure: effect of the active site type // *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. № 3. P. 217–223. <https://doi.org/10.1134/S0965544116030051> [Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 3. С. 234–239. <https://doi.org/10.7868/S0028242116030059>].
46. *Smith B.L., Torrence G.P., Agullo A., Alder J.S.* Catalyst for preparing carboxylic acids // European Patent 01618774. 1985.
47. *Garland C.S., Giles M.F., Poole A.D., Sunley J.G.* Process for the production of a carboxylic acid // European Patent 0728726.1996.
48. *Backer M.J., Giles M.F., Garland C.S., Muskett M.J., Rafeletos G., Smith S.J., Sunley J.G., Watt R.J., Williams B.L.* Process for the production of acetic acid by carbonylation // European Patent 0752406.1997.

49. Baker M.J., Giles M.F., Garland C.S., Rafeletos G.C. A process for the production of acetic acid by carbonylating // European Patent 0749948.2000.
50. Takeshi Minami, Kenji Shimokawa, Kazuhiko Hamato, Yoshimi Shiroto, Noriyuki Yoneda. Supported rhodium catalyst, method of preparing same and process of producing acetic acid by methanol carbonylation using same // Patent US 5364963.1994.
51. Takeshi Minami, Kazuhiko Hamato, Kenji Shimokawa, Yoshimi Shiroto. Process for preparing organic carboxylic acid // Patent US 5576458.1996.
52. Ren Zh., Lyu Y., Song X., Liu Y., Jiang Zh., Lin R., Ding Y. Dual-ionically bound single-site rhodium on porous ionic polymer rivals commercial methanol carbonylation catalysts // Adv. Mater. 2019. Article number 1904976. <https://doi.org/10.1002/adma.201904976>
53. Bristow T.C. Carbonylation process for the production of methyl acetate // Korean Patent Application 10-2015-0096792. 2015.
54. Cheung P., Iglesia E., Sunley J.G., Law D.J., Bhan A. Process for carbonylation of alkyl ethers // Patent US 7465822. 2008.
55. Armitage G.G., Ditzel E.J., Law D.J., Sunley J.G. Carbonylation process for the production of methyl acetate // Patent US 8431732. 2013.
56. Hazel N.J. Carbonylation process using a pretreated zeolite catalyst // Patent US 10512902. 2019.
57. Sunley J.G. Carbonylation catalyst and process // Patent US 10583426. 2020.
58. Cao K., Fan D., Li L., Fan B., Wang L., Zhu D., Wang Q., Tian P., Liu Zh. Insights into the pyridine-modified MOR zeolite catalysts for DME carbonylation // ACS Catal. 2020. V. 10. № 5. P. 3372–3380. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04890>
59. Li X., Chen X., Yang Zh., Zhu X., Xu Sh., Xie S., Liu Sh., Liu X., Xu L. Seed-assisted synthesis of FER/MOR composite zeolite and its specific catalytic application in carbonylation reaction // Micropor. Mesopor. Mater. 2018. V. 257. P. 79–84. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.07.058>
60. Xu B.Q., Sachtler W.M.H. Rh/NaY: A selective catalyst for direct synthesis of acetic acid from syngas // J. Catal. 1998. V. 180. № 2. P. 194–206. <https://doi.org/10.1006/jcat.1998.2287>
61. Zhou W., Kang J., Cheng K., He S., Shi J., Zhou Ch., Zhang Q., Chen J., Peng L., Chen M., Wang Y. Direct conversion of syngas into methyl acetate, ethanol and ethylene by relay catalysis via dimethyl ether intermediate // Angew. Chem. Int. Ed. 2018. V. 57. № 37. P. 12012–12016. <https://doi.org/10.1002/anie.201807113>
62. Sheldon D. Methanol production – a technical history // Johnson Matthey Technol. Rev. 2017. V. 61. № 3. P. 172–182. <https://doi.org/10.1595/205651317x695622>
63. Bozzano G., Manenti F. Efficient methanol synthesis: Perspectives, technologies and optimization strategies // Prog. Energy Combust. Sci. 2016. V. 56. P. 71–105. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2016.06.001>
64. Zhuchkov D.P., Nenasheva M.V., Terenina M.V., Kardasheva Yu.S., Gorbunov D.N., Karakhanov E.A. Polymeric heterogeneous catalysts in the hydroformylation of unsaturated compounds // Petrol. Chem. 2021. V. 61. № 1. P. 1–14. <https://doi.org/10.1134/S0965544121010011> [Нефтехимия. 2021. Т. 61. № 1. С. 5–20. <https://doi.org/10.31857/S0028242121010019>].
65. Pavlechko P.D., Asaro M., Naqvi S. Process economics program. Review 2014-10. Acetic acid from syngas via the BP-SaaBre process. 2014; https://ihsmarkit.com/pdf/RW2014-10-toc_214358110917062932.pdf (Дата обращения: 25.11.2021).
66. Zhan E., Xiong Z., Shen W. Dimethyl ether carbonylation over zeolites // J. Energy Chem. 2019. V. 36. P. 51–63. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2019.04.015>
67. Gao X., Xu B., Yang G., Feng X., Yoneyama Y., Taka U., Tsubaki N. Designing a novel dual bed reactor to realize efficient ethanol synthesis from dimethyl ether and syngas // Catal. Sci. Technol. 2018. № 8. P. 2087–2097. <https://doi.org/10.1039/C8CY00010G>
68. Knifton J.F. Syngas reactions: IX. Acetic acid from synthesis gas // J. Catal. 1985. V. 96. № 2. P. 439–453. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(85\)90313-6](https://doi.org/10.1016/0021-9517(85)90313-6)
69. Ren Zh., Lyu Y., Feng S., Song X., Ding Y. Acid-promoted Ir–La–S/AC-catalyzed methanol carbonylation on single atomic active sites // Chin. J. Catal. 2018. V. 39. № 6. P. 1060–1069. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(18\)63019-0](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(18)63019-0)
70. Saikia P.K., Sarmah P.P., Borah B.J., Saikia L., Dutta D.K. Functionalized montmorillonite supported rhodium complexes: efficient catalysts for carbonylation of methanol // J. Mol. Catal. A: Chem. 2016. V. 412. P. 27–33. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.11.015>
71. Ren Zh., Lyu Y., Feng S., Song X., Ding Y. A highly efficient single site Rh–POL–PPh₃ catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // Mol. Catal. 2017. V. 442. P. 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.007>
72. Ren Z., Liu Y., Lyu Y., Song X., Zheng C., Feng S., Jiang Z., Ding Y. Single-atom Rh based bipyridine framework porous organic polymer: a high active and superb stable catalyst for heterogeneous methanol carbonylation // J. Catal. 2019. V. 369. P. 249–256. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.11.015>
73. Park K., Lim S., Baik J.H., Kim H., Jung K.D., Yoon S. Exceptionally stable Rh based molecular catalyst heterogenized on a cationically charged covalent triazine framework support for efficient methanol carbonylation // Catal. Sci. Technol. 2018. V. 8. P. 2894–2900. <https://doi.org/10.1039/C8CY00294K>

74. Kwak J.H., Dagle R., Tustin G.C., Zoeller J.R., Allard L.F., Wang Y. Molecular active sites in heterogeneous Ir–La/C-catalyzed carbonylation of methanol to acetates // *J. Phys. Chem. Lett.* 2014. № 5. P. 566–572. <https://doi.org/10.1021/jz402728e>
75. Hensley A.J.R., Zhang J., Vinçon I., Hernandez X.P., Tranca D., Seifert G., McEwen J.S., Wang Y. Mechanistic understanding of methanol carbonylation: interfacing homogeneous and heterogeneous catalysis via carbon supported Ir-La // *J. Catal.* 2018. V. 361. P. 414–422. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2018.02.022>
76. Feng S., Song X., Ren Zh., Ding Y. La-stabilized, single-atom Ir/AC catalyst for heterogeneous methanol carbonylation to methyl acetate // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 12. P. 4755–4763. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05402>
77. 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. V. 58. P. 12632–12641. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02289>
78. Qi J., Finzel J., Robotjazi H., Xu M., Hoffman A.S., Bare S.R., Pan X., Christopher Ph. Selective methanol carbonylation to acetic acid on heterogeneous atomically dispersed $\text{ReO}_4/\text{SiO}_2$ catalysts // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 33. P. 14178–14189. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c05026>
79. Wang X., Li R., Yu Ch., Liu Y., Liu L., Xu Ch., Zhou H., Lu Ch. Influence of acid site distribution on dimethyl ether carbonylation over mordenite // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019. V. 58. № 39. P. 18065–18072. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b02610>
80. Li Y., Yu M., Cai K., Wang M., Lv J., Howe R.F., Huang Sh., Ma X. Template-induced Al distribution in MOR and enhanced activity in dimethyl ether carbonylation // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2020. V. 22. № 20. P. 11374–11381. <https://doi.org/10.1039/D0CP00850H>
81. Liu Sh., Cheng Z., Li Y., Sun J., Cai K., Huang Sh., Lv J., Wang Sh., Ma X. Improved catalytic performance in dimethyl ether carbonylation over hierarchical mordenite by enhancing mass transfer // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59. № 31. P. 13861–13869. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.0c01156>
82. Wang X.S., Li R.J., Yu C.-C., Xu C.M., Liu Y.X., Xu Ch. M., Lu C.X. Enhanced activity and stability over hierarchical porous mordenite (MOR) for carbonylation of dimethyl ether: Influence of mesopores // *J. Fuel Chem. Technol.* 2020. V. 48. № 8. P. 960–969. [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(20\)30067-0](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(20)30067-0)
83. He P., Li Y., Cai K., X. Xiong, J. Lv, Y. Wang, Huang S., Ma X. Nano-assembled mordenite zeolite with tunable morphology for carbonylation of dimethyl ether // *ACS Appl. Nano Mater.* 2020. V. 3. № 7. P. 6460–6468. <https://doi.org/10.1021/acsanm.0c00929>
84. Zhou H., Zhu W., Shi L., Liu H., Liu Sh., Xu Sh., Ni Y., Liu Y., Li L., Liu Zh. Promotion effect of Fe in mordenite zeolite on carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. № 3. P. 1961–1968. <https://doi.org/10.1039/C4CY01580K>
85. Zhao P., Qian W., Ma H., Zhang H., Ying W. Effect of Zr incorporation on mordenite catalyzed dimethyl ether carbonylation // *Catal. Lett.* 2021. V. 151, P. 940–954. <https://doi.org/10.1007/s10562-020-03359-w>
86. Li L., Wang Q., Liu H., Sun T., Fan D., Yang M., Tian P., Liu Zh. Preparation of spherical mordenite zeolite assemblies with excellent catalytic performance for dimethyl ether carbonylation // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2018. V. 10. № 38. P. 32239–32246. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b1182>
87. Li Y., Huang Sh., Cheng Z., Cai K., Li L., Milan E., Lv J., Wang Y., Sun Q., Ma X. Promoting the activity of Ce-incorporated MOR in dimethyl ether carbonylation through tailoring the distribution of Brønsted acids // *Appl. Catal. B: Environmental.* 2019. V. 256, article no. 117777. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.117777>
88. Reule A.A.C., Prasad V., Semagina N. Effect of Cu and Zn ion-exchange locations on mordenite performance in dimethyl ether carbonylation // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2018. V. 263. P. 220–230. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2017.12.026>
89. Wang Sh., Guo W., Zhu L., Wang H., Qiu K., Cen K. Methyl acetate synthesis from dimethyl ether carbonylation over mordenite modified by cation exchange // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 1. P. 524–533. <https://doi.org/10.1021/jp511543x>
90. Cheng Z., Huang Sh., Li Y., Cai K., Yao D., Lv J., Wang Sh., Ma X. Carbonylation of dimethyl ether over MOR and Cu/H-MOR catalysts: Comparative investigation of deactivation behavior // *Appl. Catal. A: Gen.* 2019. V. 576. P. 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2019.02.032>
91. Reule A.A.C., Semagina N. Zinc hinders deactivation of copper-mordenite: dimethyl ether carbonylation // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 8. P. 4972–4975. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01464>
92. Sheng H., Ma H., Qian W., Fei N., Zhang H., Ying W. Platinum–copper bimetallic-modified nanoprism mordenite for carbonylation of dimethyl ether // *Energy & Fuels.* 2019. V. 33. № 10. P. 10159–10166. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02335>
93. Li Sh., Cai K., Li Y., Liu Sh., Yu M., Wang Y., Ma X., Huang Sh. Identifying the active silver species in carbonylation of dimethyl ether over Ag-HMOR // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. № 12. P. 3290–3297. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000533>

94. Lu Q., Qian W., Ma H., Zhang H., Ying W. Silver-modified nano mordenite for carbonylation of dimethyl ether // *Catalysts*. 2021. V. 11. № 2. Article number 197. <https://doi.org/10.3390/catal11020197>
95. Xue H.F., Huang X.M., Zhan E.S., Ma M., Shen W.J. Selective dealumination of mordenite for enhancing its stability in dimethyl ether carbonylation // *Catal. Commun.* 2013. V. 37. P. 75–79. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2013.03.033>
96. Zhao N., Tian Y., Zhang L., Cheng Q., Lyu Sh., Ding T., Hu Zh., Ma X., Li X. Spacial hindrance induced recovery of over-poisoned active acid sites in pyridine-modified H-mordenite for dimethyl ether carbonylation // *Chin. J. Catal.* 2019. V. 40. № 6. P. 895–904. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(19\)63335-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(19)63335-8)
97. Li Y., Sun Q., Huang Sh., Cheng Z., Cai K., Lv J., Ma X. Dimethyl ether carbonylation over pyridine-modified MOR: Enhanced stability influenced by acidity // *Catal. Today*. 2018. V. 311. P. 81–88. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.050>
98. Kang J., He S., Zhou W., Shen Z., Li Y., Chen M., Zhang Q., Wang Y. Single-pass transformation of syngas into ethanol with high selectivity by triple tandem catalysis // *Nat. Commun.* 2020. V. 11. Article number 827. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14672-8>
99. Cao Zh., Hu T., Guo J., Xie J., Zhang N., Zheng J., Che L., Chen B.H. Stable and facile ethanol synthesis from syngas in one reactor by tandem combination CuZnAl-HZSM-5, modified-H-Mordenite with CuZnAl catalyst // *Fuel*. 2019. V. 254. Article number 115542. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.05.125>
100. Tong Ch., Zhang J., Chen W., Liu X., Ye L., Yuan Y. Combined halide-free Cu-based catalysts with triple functions for heterogeneous conversion of methanol into methyl acetate // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 21. P. 6136–6144. <https://doi.org/10.1039/C9CY01321K>
101. Zhang Y., Ding Ch., Wang J., Jia Y., Xue Y., Gao Zh., Yu B., Gao B., Zhang K., Liu P. Intermediate product regulation over tandem catalysts for one-pass conversion of syngas to ethanol // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. P. 1581–1594. <https://doi.org/10.1039/C8CY02593B>
102. Fan Y., Ma D., Bao X. Acetic acid from the carbonylation of chloride methane over rhodium based catalysts // *Catal. Lett.* 2009. V. 130. P. 286–290. <https://doi.org/10.1007/s10562-009-0017-9>
103. Wang K.X., Xu H.F., Li W.S., Au C.T., Zhou X.P. The synthesis of acetic acid from methane via oxidative bromination, carbonylation, and hydrolysis // *Appl. Catal. A: Gen.* 2006. V. 304. № 1. P. 168–177. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.035>
104. Lin R., Amrute A.P., Pérez-Ramírez J. Halogen-mediated conversion of hydrocarbons to commodities // *Chem. Rev.* 2017. V. 117. P. 4182–4247. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00551>
105. Bao J., Yang G., Yoneyama Y., Tsubaki N. Significant advances in C₁ catalysis: highly efficient catalysts and catalytic reactions // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 4. P. 3026–3053. <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03924>
106. Paunovic V., Zichittella G., Moser M., Amrute A.P., Pérez-Ramírez J. Catalyst design for natural-gas upgrading through oxybromination chemistry // *Nat. Chem.* 2016. № 8. P. 803–809. <https://doi.org/10.1038/nchem.2522>
107. McFarlan A.J. Production of acetic acid from methane // Patent US 5659077. 1997.
108. HaGörtl F., Michel C., Andrikopoulos P.C., Love A.M., Hafner J., Hermans I., Sautet P. Computationally exploring confinement effects in the methane-to-methanol conversion over iron-oxo centers in zeolites // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 12. P. 8404–8409. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b02640>
109. Mahyuddin M.H., Staykov A., Shiota Y., Yoshizawa K. Direct conversion of methane to methanol by metal-exchanged ZSM-5 zeolite (Metal = Fe, Co, Ni, Cu) // *ACS Catal.* 2016. V. 6. № 12. P. 8321–8331. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01721>
110. Sushkevich V.L., van Bokhoven J.A. Effect of Brønsted acid sites on the direct conversion of methane into methanol over copper-exchanged mordenite // *Catal. Sci. Technol.* 2018. V. 8. P. 4141–4150. <https://doi.org/10.1039/C8CY01055B>
111. Bunting 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>
112. 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>
113. 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 // *ChemCatChem.* 2020. V. 12. № 11. P. 2957–961. <https://doi.org/10.1002/cctc.202000168>
114. 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-mod-

- ified zeolites // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. № 6. P. 663–669. <https://doi.org/10.1134/S0965544121040058> [Наногетерогенный катализ. 2021. Т. 6. № 1. С. 17–23. <https://doi.org/10.1134/S2414215821010020>].
115. Tang Y., Li Y., Fung V., Jiang D., Huang W., Zhang Sh., 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. № 9. Article number 1231. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03235-7>
116. 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. Article number 7682. P. 605–608. <https://doi.org/10.1038/nature24640>
117. Golubev K.B., Yashina O.V., Ezhova N.N., Kolesnichenko N.V. Gas-phase oxidative carbonylation of methane to acetic acid over zeolites // *Mend. Commun.* 2021. V. 31. P. 712–714. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2021.09.040>
118. Yuan Q., Zhang Q.H., Wang Y. Direct conversion of methane to methyl acetate with nitrous oxide and carbon monoxide over heterogeneous catalysts containing both rhodium and iron phosphate // *J. Catal.* 2005. V. 233. № 1. P. 221–233. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.04.025>
119. Wang Y., Yuan Q., Zhang Q.H., Deng W.P. Characterizations of unsupported and supported rhodium-iron phosphate catalysts effective for oxidative carbonylation of methane // *J. Phys. Chem. C.* 2007. V. 111. № 5. P. 2044–2053. <https://doi.org/10.1021/jp066651k>
120. Shavi R., Ko J., Cho A., Han J.W., Seo J.G. Mechanistic insight into the quantitative synthesis of acetic acid by direct conversion of CH₄ and CO₂: An experimental and theoretical approach // *Appl. Catal. B: Env.* 2018. V. 229. P. 237–248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.01.058>
121. Pan J. One step acetic acid formation through simultaneous activation of methane and CO₂ over Cu exchanged ZSM-5 catalysts // *Chem. Technol. Ind. J.* 2016. V. 11. № 6. P. 108–122.
122. Rabie A.M., Betiha M.A., Park S.E. Direct synthesis of acetic acid by simultaneous co-activation of methane and CO₂ over Cu-exchanged ZSM-5 catalysts // *Appl. Catal. B: Env.* 2017. V. 215. P. 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.053>
123. Chen W., Proulx G. Process for producing acetic acid and/or ethanol by methane oxidation // Patent US 2014/0275619. 2014.
124. Zurcher F.R., Cizeron J.M., Schammel W.P., Tkachenko A., Gamoras J., Karshedt D., Nyce G., Rumpelcker A., McCormick J., Merzlyak A., Alcid M., Rosenberg D., Ras E.J. Nanowire catalysts and methods for their use and preparation // Patent US 8962517. 2015.
125. Sollier B.M., Gómez L.E., Boix A.V., Miró E.E. Oxidative coupling of methane on cordierite monoliths coated with Sr/La₂O₃ catalysts. Influence of honeycomb structure and catalyst-cordierite chemical interactions on the catalytic behavior // *Appl. Catal. A Gen.* 2018. V. 550. P. 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.10.023>
126. Aseem A., Jeba G.G., Conato M.T., Rimer J.D., Harold M.P. Oxidative coupling of methane over mixed metal oxide catalysts: Steady state multiplicity and catalyst durability // *Chem. Eng. J.* 2018. V. 331. P. 132–143. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.08.093>
127. Obana Y., Abe K., Oguchi W., Yamada K., Uchida H. Catalyst for use in producing acetic acid, process for producing the catalyst, and process for producing acetic acid using the catalyst // Patent US 6706919. 2004.
128. Wang L.X., Xu S.L., Chu W.L., Yang W.S. Influence of noble metals on the direct oxidation of ethylene to acetic acid over NM/WO₃-ZrO₂ (NM = Ru, Rh, and Pd) Catalysts // *Chin. J. Catal.* 2009. V. 30. № 12. P. 1281–1286. [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(08\)60144-8](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(08)60144-8)
129. Sano K., Uchida H., Wakabayashi S. A new process for acetic acid production by direct oxidation of ethylene // *Catal. Surv. Asia.* 1999. V. 3. P. 55–60. <https://doi.org/10.1023/A:1019003230537>
130. Sun M., Zhang J., Putaj P., Caps V., Lefebvre F., Pelletier J., Basset M. Catalytic oxidation of light alkanes (C₁–C₄) by heteropoly compounds // *Chem. Rev.* 2014. V. 114. № 2. P. 981–1019. <https://doi.org/10.1021/cr300302b>
131. EDHOX™ Technology. Introducing an alternative, low-carbon path to ethylene and acetic acid // <https://www.linde-engineering.ru/ru/process-plants/petrochemical-plants/edhox-technology/index.html> (Дата обращения: 25.11.2021).
132. Arutyunov V. Direct methane to methanol. foundations and prospects of the process // Imprint: Elsevier. 2014. 320 p. <https://www.sciencedirect.com/book/9780444632531/direct-methane-to-methanol> (Дата обращения: 25.11.2021).
133. Gounder R., Iglesia E. The catalytic diversity of zeolites: confinement and solvation effects within voids of molecular dimensions // *Chem. Commun.* 2013. V. 49. P. 3491–3509. <https://doi.org/10.1039/C3CC40731D>
134. Qi G., Wang Q., Xu J., Trébosc J., Lafon O., Wang Ch., Amoureux J.P., Deng F. Synergic effect of active sites in zinc-modified ZSM-5 zeolites as revealed by high-field solid-state nmr spectroscopy // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016. V. 128. № 51. P. 16058–16062. <https://doi.org/10.1002/ange.201608322>

135. Wang X., Qi G., Xu J., Li B., Wang C., Deng F. NMR-spectroscopic evidence of intermediate-dependent pathways for acetic acid formation from methane and carbon monoxide over a ZnZSM-5 zeolite catalyst // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2012. V. 51. P. 3850–3853. <https://doi.org/10.1002/anie.201108634>
136. 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. № 36. P. 13567–13573. <https://doi.org/10.1021/ja406978q>
137. Gabrienko A.A., Arzumanov S.S., Luzgin M.V., Stepanov A.G., Parmon V.N. Methane activation on Zn²⁺-exchanged ZSM-5 zeolites. The effect of molecular oxygen addition // *J. Phys. Chem. C.* 2015. V. 119. № 44. P. 24910–24918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b08759>
138. Wen F., Zhang J., Chen Zh., Zhou Z., Liu H., Zhu W., Liu Zh. Coupling conversion of methane with carbon monoxide via carbonylation over Zn/HZSM-5 catalysts // *Catal. Sci. Technol.* 2021. V. 11. P. 1358–1364. <https://doi.org/10.1039/D0CY01983F>
139. Corma A., Law D., Boronat M., Martínez-Sánchez C. Enzyme-like specificity in zeolites: a unique site position in mordenite for selective carbonylation of methanol and dimethyl ether with CO // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. № 48. P. 16316–16323. <https://doi.org/10.1021/ja805607m>
140. Ham H., Jung H.S., Kim H.S., Kim J., Cho S.J., Lee W.B., Park M.J. Bae J.W. Gas-phase carbonylation of dimethyl ether on the stable seed-derived ferrierite // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 9. P. 5135–5146. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b05144>
141. Jung H.S., Xuan N.T., Bae J.W. Carbonylation of dimethyl ether on ferrierite zeolite: effects of crystallinity to coke distribution and deactivation // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2021. V. 310. Article number 110669. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110669>
142. Ham H., Kim J., Lim J.H., Sung W.Ch., Lee D.H., Bae J.W. Selective ethanol synthesis via multi-step reactions from syngas: ferrierite-based catalysts and fluidized-bed reactor application // *Catal. Today.* 2018. V. 303. P. 93–99. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.08.011>
143. Li X., Liu X., Liu Sh., Xie S., Zhu X., Chen F., Xu L. Activity enhancement of ZSM-35 in dimethyl ether carbonylation reaction through alkaline modifications // *RSC Adv.* 2013. V. 3. № 37. Article number 16549. <https://doi.org/10.1039/c3ra42197j>
144. Xiong Zh., Zhan E., Li M., Shen W. DME carbonylation over a HSUZ-4 zeolite // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. P. 3401–3404. <https://doi.org/10.1039/D0CC00886A>
145. Wei Q., Yang G., Gao X., Tan L., Ai P., Zhang P., Lu P., Yoneyama Y., Tsubaki N. A Facile ethanol fuel synthesis from dimethyl ether and syngas over tandem combination of Cu-doped HZSM-35 with Cu-Zn-Al catalyst // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 316. P. 832–841. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.02.019>
146. Feng X., Yao J., Li H., Fang Y., Yoneyama Y., Yang G., Tsubaki N. A brand new zeolite catalyst for carbonylation reaction // *Chem. Commun.* 2019. V. 55. P. 1048–1051. <https://doi.org/10.1039/C8CC08411D>
147. Lusardi M., Chen T.T., Kale M., Kang J.H., Neurock M., Davis M.E. Carbonylation of dimethyl ether to methyl acetate over SSZ-13 // *ACS Catal.* 2020. V. 10. № 1. P. 842–851. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04307>
148. Research and innovation, carbon capture and storage (CCS) // <https://www.exxonmobil.ru/ru-RU/Research-and-innovation/Carbon-capture-and-storage> (Дата обращения: 25.11.2021).
149. Qian Zhu. Developments on CO₂-utilization technologies // *Clean Energy.* 2019. V. 3. № 2. P. 85–100. <https://doi.org/10.1093/ce/zkz008>
150. Men'shchikov I., Shkolin A., Khozina E., Fomkin A. Thermodynamics of adsorbed methane storage systems based on peat-derived activated carbons // *Nanomaterials.* 2020. V. 10. № 7. Article Number 1379. <https://doi.org/10.3390/nano10071379>
151. Tsvadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G., Men'shchikov I.E., Fomkin A.A., Shkolin A.V., Khozina E.V., Grachev V.A. Porous carbon-based adsorption systems for natural gas methane storage // *Russ. Chem. Rev.* 2018. V. 87. № 10. P. 950–983. <https://doi.org/10.1070/RCR4807>
152. Moreno-Pirajan J.C., Bastidas-Barranco M.J., Giraldo L. Preparation of activated carbons for storage of methane and its study by adsorption calorimetry // *J. Therm. Anal. Calorimetry.* 2018. V. 131. № 1. P. 259–271. <https://doi.org/10.1007/s10973-017-6132-8>
153. Li J., Wang L., Cao Y., Zhang Ch., He P., Li H. Recent advances on the reduction of CO₂ to important C₂₊-oxygenated chemicals and fuels // *Chin. J. Chem. Eng.* 2018. V. 26. № 11. P. 2266–2279. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2018.07.008>
154. Hong J.T., Li M., Zhang J.N., Sun B.Q., Mo F.Y. C-H Bond carboxylation with carbon dioxide // *ChemSusChem.* 2019. V. 12. № 1. P. 6–39. <https://doi.org/10.1002/cssc.201802012>
155. Labinger J.A., Bercaw J.E. Understanding and exploiting C–H bond activation // *Nature.* 2002. V. 417. P. 507–514. <https://doi.org/10.1038/417507a>

156. 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>
157. Havran V., Duduković M.P., Lo C.S. Conversion of methane and carbon dioxide to higher value products // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011. V. 50. № 12. P. 7089–7100. <https://doi.org/10.1021/IE2000192>
158. Liu Sh., Winter L.R., Chen J.G. Review of plasma-assisted catalysis for selective generation of oxygenates from CO₂ and CH₄ // *ACS Catal.* 2020. V. 10. P. 2855–2871. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b04811>
159. Wang L., Yi Y., Wu Ch., Guo H., Tu X. One-step reforming of CO₂ and CH₄ into high-value liquid chemicals and fuels at room temperature by plasma-driven catalysis // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. V. 56. № 44. P. 13679–13683. <https://doi.org/10.1002/anie.201707131>
160. Dreyfuss H. Improvements relating to the manufacture of acetic acid, acetaldehyde or acetone or mixtures containing the same // Patent GB 226248A. 1923.
161. Fujiwara Y., Kitamura F., Taniguchi H. Production of carboxylic acid // Patent JPH 10226665A. 1998.
162. Freund H.J., Wambach J., Seiferth O., Dillmann B. Method of manufacturing acetic acid // Patent WO-9605163-A1. 1996.
163. Spivey J.J. Method of preparing alkyl carboxylic acids by carboxylation of lower alkanes methane // Patent WO-9959952-A1. 1999.
164. Kurioka M., Nakata K., Jintoku T., Taniguchi Y., Takaki K., Fujiwara Y. Palladium-catalyzed acetic-acid synthesis from methane and carbon-monoxide or dioxide // *Chem. Lett.* 1995. № 3. P. 613–615. <https://doi.org/10.1246/cl.1995.244>
165. Bell A.T., Mukhopadhyay S., Zerella M., Sunley J.G., Gaemers S., Muskett M.J. Process for production of acetyl anhydrides and optionally acetic acid from methane and carbon dioxide // Patent US 6960682B2. 2005.
166. 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. P. 804–810. <https://doi.org/10.1021/ja309966j>
167. Patil U., Saih Y., Abou-Hamad E., Hamieh A., Pelletier J.D.A., Basset J.M. Low temperature activation of methane over a zinc-exchanged heteropolyacid as an entry to its selective oxidation to methanol and acetic acid // *Chem. Commun.* 2014. V. 50. P. 12348–12351. <https://doi.org/10.1039/C4CC04950K>
168. Ding Y.H., Huang W., Wang Y.G. Direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ by a step-wise route over Pd/SiO₂ and Rh/SiO₂ catalysts // *Fuel Proc. Technol.* 2007. V. 88. № 4. P. 319–324. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.09.003>
169. Wilcox E.M., Roberts G.W., Spivey J.J. Direct catalytic formation of acetic acid from CO₂ and methane // *Catal. Today.* 2003. V. 88. P. 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.08.007>
170. Kim J., Ha H., Doh W.H., Ueda K., Mase K., Kondoh H., Mun B.S., Kim H.Y. How Rh surface breaks CO₂ molecules under ambient pressure // *Nat. Commun.* 2020. № 11. Article number 5649. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-19398-1>
171. 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>
172. Liu G., Ariyaratna I.R., Ciborowski S.M., Zhu Zh., Miliordos E., Miliordos E., Bowen K.H. Simultaneous functionalization of methane and carbon dioxide mediated by single platinum atomic anions // *J. Am. Chem. Soc.* 2020. V. 142. № 51. P. 21556–21561. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c11112>
173. Zhang R.G., Huang W., Wang B.J. Thermodynamics of direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ by a two-step isothermal reaction sequence on Co/Pd catalysts // *Chin. J. Catal.* 2008. V. 29. № 9. P. 913–920. <http://www.cjcatal.com/EN/Y2008/V29/I9/913>
174. Huang W., Xie K.C., Wang J.P., Gao Z.H., Yin L.H., Zhu Q.M. Possibility of direct conversion of CH₄ and CO₂ to high-value products // *J. Catal.* 2001. V. 201. P. 100–104. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3223>
175. Liu Y., Cui N., Jia P., Huang W. In-situ FT-IR spectroscopy investigation of CH₄ and CO₂ reaction // *Catalysts.* 2020. V. 10. № 1. Article number 131. <https://doi.org/10.3390/catal10010131>
176. Huang W., Sun W.Z., Li F. Efficient synthesis of ethanol and acetic acid from methane and carbon dioxide with a continuous, stepwise reactor // *AIChE J.* 2010. V. 56. № 5. P. 1279–1284. <https://doi.org/10.1002/aic.12073>
177. Huang W., Zhang C., Yin L., Xie K. Direct synthesis of acetic acid from CH₄ and CO₂ in the presence of O₂ over a V₂O₅-PdCl₂/Al₂O₃ catalyst // *J. Nat. Gas Chem.* 2004. V. 13. № 2. P. 113–115. <https://doi.org/10.1137/1.9780898718683.ch4>
178. Zhang P., Yang X., Hou X., Mi J., Yuan Zh., Huang J., Stampfl C. Active sites and mechanism of the direct conversion of methane and carbon dioxide to acetic acid over the zinc-modified H-ZSM-5 zeolite // *Catal. Sci. Technol.* 2019. V. 9. № 2. P. 6297–6307. <https://doi.org/10.1039/C9CY01749F>
179. Bhaskararao B., Kim D.Y., Madridejos J.M.L., Park C.M., Kim K.S. Rational design of metal-ligands for the conversion of CH₄ and CO₂ to acetates: role of

- acids and Lewis acids // *J. Mater. Chem. A*. 2020. № 8. P. 14671–14679. <https://doi.org/10.1039/D0TA04002A>
180. Zhang R.G., Song L.Z., Liu H.Y., Wang B.J. The interaction mechanism of CO₂ with CH₃ and H on Cu (1 1 1) surface in synthesis of acetic acid from CH₄/CO₂: A DFT study // *Appl. Catal. A: Gen.* 2012. V. 443–444. P. 50–58. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.07.024>
181. Wang S., Guo Sh., Luo Y., Qin Zh., 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. P. 6613–6626. <https://doi.org/10.1039/C9CY01803D>
182. Panjan W., Sirijaraensre J., Warakulwit C., Pantu P., Limtrakul J. The conversion of CO₂ and CH₄ to acetic acid over the Au-exchanged ZSM-5 catalyst: a density functional theory study // *J. Phys. Chem. C*. 2012. V. 12. № 48. P. 16588–16594. <https://doi.org/10.1039/c2cp42066j>
183. Montejo-Valencia B.D., Pagán-Torres Y.J., Martínez-Iñesta 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>
184. Carey J.J., Nolan M. Dissociative adsorption of methane on the Cu and Zn doped (111) surface of CeO₂ // *Appl. Catal. B: Env.* 2016. V. 196. P. 324–336. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.04.004>
185. Zhao Y., Cui Ch., Han J., Wang H., Zhu X., Ge Q. Direct C–C coupling of CO₂ and the methyl group from CH₄ activation through facile insertion of CO₂ into Zn–CH₃ σ-bond // *J. Am. Chem. Soc.* 2016. V. 138. № 32. P. 10191–10198. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b04446>
186. Zhao Y., Wang H., Han J., Zhu X., Mei D., Ge Q. Simultaneous activation of CH₄ and CO₂ for concerted C–C coupling at oxide–oxide interfaces // *ACS Catal.* 2019. V. 9. № 4. P. 3187–3197. <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00291>
187. Nie X., Ren X., Tu Ch., Song Ch., Guo X., Chen J.G. Computational and experimental identification of strong synergy of the Fe/ZnO catalyst in promoting acetic acid synthesis from CH₄ and CO₂ // *Chem. Commun.* 2020. V. 56. № 28. P. 3983–3986. <https://doi.org/10.1039/C9CC10055E>
188. Tu Ch., Nie X., Chen J.G. Insight into acetic acid synthesis from the reaction of CH₄ and CO₂ // *ACS Catal.* 2021. V. 11. № 6. P. 3384–3401. <https://doi.org/10.1021/acscatal.0c05492>
189. Ye J., Liu C.J., Mei D., Ge Q. Methanol synthesis from CO₂ hydrogenation over a Pd₄/In₂O₃ model catalyst: a combined DFT and kinetic study // *J. Catal.* 2014. V. 317. P. 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2014.03.017>
190. Martin O., Martin A.J., Mondelli C., Mitchell S., Segawa T.F., Hauert R., Drouilly C., Curulla-Ferre D., Perez-Ramirez J. Indium oxide as a superior catalyst for methanol synthesis by CO₂ hydrogenation // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2016. V. 55. № 21. P. 6261–6265. <https://doi.org/10.1002/anie.201600943>