

ОКИСЛЕНИЕ ПРОПАНА: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА, СОКАТАЛИЗАТОРА И СОВОССТАНОВИТЕЛЯ

© 2021 г. Е. Г. Чепайкин^{1,*}, Г. Н. Менчикова¹, С. И. Помогайло¹

¹ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова РАН,
г. Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

*E-mail: echeper@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 3 февраля 2021 г.

После доработки 26 марта 2021 г.

Принята к публикации 4 июня 2021 г.

Варьирование природы компонентов каталитических систем, включающих катализатор (Pd/C, Pd(α,α -bipy)Cl₂, RhCl₃), сокатализатор (FeSO₄, CuSO₄), а также совосстановитель (H₂, CO) в определенной степени позволяет регулировать селективность процесса окисления пропана кислородом. Так, например, выход карбонильных соединений – ацетона и пропаналя достигает 90% в присутствии каталитической системы Pd/C–FeSO₄–H₂, а выход эфиров пропиловых спиртов составляет 64.5% в каталитической системе RhCl₃–CuSO₄–CO. Предполагается, что такие различия обусловлены изменением механизма процесса в зависимости от состава каталитических систем.

Ключевые слова: окисление, пропан, монооксид углерода, водород, катализ, палладий, родий

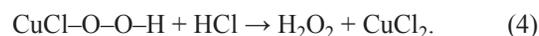
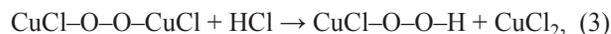
DOI: 10.31857/S0028242121040092

Ранее нами было показано, что гомогенное окисление алканов кислородом на металлокомплексных катализаторах в мягких условиях требует, как правило, введения монооксида углерода в качестве совосстановителя [1]. Позднее другими авторами для гетерогенных катализаторов в качестве совосстановителя использовался водород [2, 3].

Роль совосстановителей заключается в переводе молекулярного кислорода, относительно инертного в мягких условиях, в активные двухэлектронные окислители, например в пероксид водорода [1]. В качестве совосстановителей исследованы самые разные соединения [4]. Однако представляется, что наиболее перспективно использование водорода или монооксида углерода, продукты окисления которых не оказывают влияния на экологию (H₂O) или могут быть утилизированы (CO₂).

Вовлечение H₂ и CO в процесс окисления алканов требует присутствия катализаторов для их активации. В кислых протонных средах, наиболее пригодных для окисления алканов, активация H₂ и CO эффективнее всего осуществляется на металлах платиновой группы или на их комплексах.

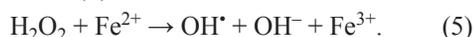
При конструировании каталитических систем для окисления алканов оказалось необходимым введение сокатализаторов. Роль сокатализаторов, соединений, склонных к легким редокс-переходам, состоит в том, что их восстановленные формы взаимодействуют с кислородом с образованием двухэлектронных окислителей. Окисленные формы сокатализаторов возвращаются в восстановленные под действием совосстановителей при катализе платиновыми металлами. Этот процесс можно проиллюстрировать на примере родий–медь–хлоридной системы (Rh–Cu–Cl) (см. реакции (1)–(4)). Реакция (1) катализируется соединениями родия. По реакциям (2)–(4) образуется пероксид водорода [5]: первой стадией этого процесса является образование пероксида меди (реакция (2)), который, предположительно, превращается в гидропероксид меди (реакция (3)); по реакции (4) выделяется H₂O₂.



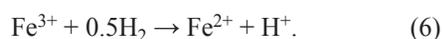
В качестве сокатализаторов исследованы также соединения иода [6, 7], железа [8] и некоторые гетерополикислоты [9].

Пероксид водорода является «зеленым» реагентом для проведения различных процессов окисления. В настоящее время промышленным методом получения H_2O_2 является так называемый двухстадийный антрахиноновый метод [10]. Первая стадия заключается в каталитическом (как правило, в присутствии Pd/C) гидрировании алкилантрахинона; на второй стадии осуществляется окисление образовавшегося дигидроалкилантрахинона кислородом или воздухом с образованием H_2O_2 . Недостаток метода – высокая энергоемкость. В связи с этим в последнее время появился интерес к прямому синтезу пероксида водорода из H_2 и O_2 в жидкой фазе в присутствии гетерогенных (как правило, Pd-содержащих) катализаторов [11–15].

Представляется важным сообщение [2] по использованию каталитической системы Pd/C– $FeSO_4$ в воде, подкисленной H_2SO_4 , для окисления метана. Основные продукты – CH_3OH , $HCOOH$ и CH_3OOH . Катализаторы Pt/C и Rh/C действуют значительно менее эффективно. Интересно, что смесь O_2 – H_2 в качестве окислителя действует значительно более эффективно, чем H_2O_2 . В определенной степени эта каталитическая система является уникальной, т.к. в качестве сокатализатора активны только соединения железа. Соединения меди, кобальта, марганца, церия, ванадия и гетерополикислоты неэффективны. В данном исследовании также показано, что роль катализатора Pd/C состоит в синтезе пероксида водорода *in situ*. Пероксид водорода расходуется на окисление метана постепенно по мере его образования. Окисление метана происходит по механизму Фентона путем генерирования OH^\bullet -радикала по реакции (5):



Fe^{2+} регенерируется восстановлением Fe^{3+} водородом, активированным на катализаторе Pd/C, по реакции (6):



Окисление метана начинается с отрыва атома водорода по реакции (7) и продолжается взаимодействием метильного радикала с кислородом (реакция (8)):



Согласно данным [2] активность каталитической системы Pd/C– $FeSO_4$ при использовании O_2 – H_2 в качестве окислителя составляет 9.7 моль продуктов $(г \cdot ат \cdot Pd)^{-1} \cdot ч^{-1}$ при 20°C. В публикации [3] в этой же реакции изучены катализаторы на основе наночастиц Pd–Au, нанесенных на активированный уголь, углеродные нанотрубки (CNT) или окисленный графен (GO). Установлено, что наиболее активен катализатор Pd–Au/CNT. Его активность составляет 1.61 моль продуктов $(г \cdot ат \cdot Pd)^{-1} \cdot ч^{-1}$ при 50°C. Немного ниже активность Pd–Au/C (1.26 моль продуктов $(г \cdot ат \cdot Pd)^{-1} \cdot ч^{-1}$). Pd–Au/GO оказался малоактивным. По мнению авторов, эффективности такого типа катализаторов способствует слабое взаимодействие каталитически активных частиц с носителем. Показано также, что метилгидропероксид является промежуточным продуктом и легко превращается в метанол. Механизм реакции окисления метана не обсуждается.

Таким образом, для конструирования каталитических систем окисления алканов пригодны как гомогенные, так и гетерогенные катализаторы, способные генерировать пероксид водорода при окислении совосстановителя. В качестве сокатализаторов можно использовать ряд соединений, склонных к легким редокс-переходам.

Цель настоящей работы – исследование влияния природы катализатора и сокатализатора, а также природы совосстановителя на эффективность и особенности жидкофазного окисления пропана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и материалы

Катализатор Pd/C (с содержанием 0.3 мас. % Pd) приготовлен пропиткой активированного угля марки АГ-3М (фракция 0.10–0.16 мм) водным раствором K_2PdCl_4 с последующим восстановлением боргидридом натрия; K_2PdCl_4 , в свою очередь, синтезировали согласно методике [16]. Остальные реактивы брали готовыми: $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ (34.5 мас % Rh, марки «ч.»); $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ («х. ч.»); NaCl («х. ч.»); $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ («х. ч.»), CH_3COOH («х. ч.»), H_2SO_4 («х. ч.»), α, α -дипиридил («ч. д. а.»), H_2O (бидистиллят). Ацетон, метанол, этанол, пропанол, изопропанол и *n*-бутанол (все – марки «х. ч.») перегоняли. Пропаналь (99.5%, Sigma-Aldrich). Газы: СО

(99.9%), C₃H₈ (99.8%), O₂ (99.9%), H₂ – электролитический, гелий – марки «А».

Приготовление катализаторов

Катализаторы готовили методом холодной пропитки носителя в водном растворе компонентов каталитических систем при перемешивании на роторном испарителе с последующей отгонкой воды и высушиванием.

Каталитические опыты

Опыты проводили в термостатируемом реакторе из нержавеющей стали объемом 34 см³, футерованном фторопластом. Контактный раствор (объем жидкой фазы составлял 2.5 мл) готовили в специальном стеклянном контейнере. Компоненты каталитической системы для более точной дозировки взвешивали на аналитических весах и затем загружали в реактор. Реактор присоединяли к линии подачи газов, на которой был установлен образцовый манометр на 10.0 МПа с ценой деления 0.04 МПа для точного дозирования газов. В реактор последовательно вводили газы до парциальных давлений: C₃H₈ = 0.68 МПа, O₂ = 0.4 МПа, СО = 0.88 МПа. После подачи газов кран реактора перекрывали, реактор присоединяли к термостату, заранее нагретому до температуры опыта, и включали перемешивание. По окончании опыта реактор охлаждали проточной водой для быстрого охлаждения до комнатной температуры. Газовую и жидкую фазу анализировали методом ГХ и ГЖХ.

Анализ

Газовую фазу анализировали на хроматографе ЛХМ-2000 с программой «Z-Lab» при 55°C, ДТП. Колонки: молекулярные сита 5 Å, зернение 0.2–0.3 мм, $l = 3$ м, $d = 3$ мм, He = 30 мл/мин (O₂, N₂, CH₄, СО); поропак Q, зернение 0.115–0.200 мм, $l = 2$ м, $d = 2.5$ мм, He = 20 мл/мин (СО₂, пропан).

Жидкую фазу анализировали на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с использованием программы NetChrom V2.1: капиллярная колонка CP-Sil-5CB Agilent, $l = 25$ м, $d = 0.15$ мм; программирование температуры от 40 до 150°C со скоростью 5 град/мин; He = 20 мл/мин; входное давление на колонку 0,13 МПа, деление потока 1:70, расход 0,287 мл/мин. Введению проб в испаритель хроматографа предшествовала подготовка пробы.

Пробоподготовка для ГХ-анализа

Катализат с введенным внутренним стандартом (*n*-BuOAc) загружали в специальный реактор с хроматографической силиконовой мембраной, который термостатировали при 50°C в течение 10 мин. Затем нагретым до 60°C газовым шприцем отбирали парогазовую пробу. В хроматограф ввели 100–150 мкл пробы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические системы Pd/C–сокатализаторы

Выше упомянуто сообщение по исследованию каталитической системы Pd/C–FeSO₄ в реакции окисления метана кислородом в присутствии водорода в качестве совосстановителя в водной среде, подкисленной серной кислотой [2]. Мы исследовали эту систему для окисления пропана в присутствии водорода в среде CH₃COOH–H₂O. Полученные данные приведены в табл. 1. Несомненно, как и в сообщении [2], процесс идет с образованием H₂O₂ *in situ*.

Установлено, что при 20–30°C выходы продуктов окисления пропана невелики, хотя окисление водорода происходит достаточно эффективно (табл. 1. оп. 1). Основными продуктами являются ацетон и пропаналь с преобладанием ацетона. При 50–70°C окисление пропана проходило уже со значительным выходом ацетона и пропанала (табл. 1, оп. 2–4). По-видимому, температура 30°C достаточна для окисления водорода, но для активации и окисления пропана необходима более высокая температура.

При варьировании концентрации воды обнаружен оптимум при [H₂O] = 4.0–5.55 М (табл. 1, оп. 4–6). Отметим, что для окисления водорода вода не нужна, но судя по наличию оптимума вода является важным компонентом каталитической системы. При замене FeSO₄ на CuSO₄ происходит значительное снижение выхода продуктов окисления пропана (табл. 1, оп. 7). Одной из возможных причин такого различия может быть способность FeSO₄ в данной системе действовать по механизму Фентона с участием пероксида водорода. Согласно механизму Фентона FeSO₄ и H₂O₂ образуют OH•-радикал, который и окисляет алканы.

Таблица 1. Окисление пропана в присутствии каталитической системы Pd/C–сокатализатор и H₂ в качестве восстановителя (20 мг 0.3% Pd/C; [сокатализатор] = 1×10⁻² М; [H₂SO₄] = 1.5×10⁻² М; водная CH₃COOH, 2.5 мл). Начальное давление газов, МПа: C₃H₈ = 0.68; H₂ = 0.88; O₂ = 0.42

№ опыта	Сокатализатор	[H ₂ O], М	T, °C		ΔP ^a ×10, МПа	Остаточный O ₂ , %	[Продукты реакции], М×10 ³			S, селективность, %
			t, ч	[μ-PrOAc]			[μ-PrOAc]	[ацетон + пропаналь]		
1	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	30	5.3	18.5	3.3	2.0	15.4 + 10.6	83.0	
			3.5							
2	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	50	6.3	14.9	2.6	2.5	28.1 + 16.3	89.7	
			1.5							
3	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	60	6.8	10.6	3.0	2.6	28.0 + 15.3	88.5	
			1							
4	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	70	6.3	8.6	2.3	2.5	31.9 + 14.0	90.5	
			0.75							
5	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	5.55	70	9.8	4.5	11.0	7.6	53.4 + 17.4	79.2	
			1.33							
6	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	4	70	10.0	7.1	17.2	11.1	47.5 + 15.9	69.1	
			1							
7	CuSO ₄ , H ₂ SO ₄	11.71	60	7.0	12.7	1.4	1.4	9.8 + 10.0	87.6	
			1.58							
8 ^b	FeSO ₄ , H ₂ SO ₄	4	70	4.4	7.1	10.4	4.6	28.4 + 8.4	71.2	
			1							

^a ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта.

^b В оп. 8 давление H₂ – 0.44 МПа, O₂ – 0.21 МПа.

Снижение давления H₂ и O₂ в два раза приводит к снижению выхода продуктов окисления пропана (табл. 1, оп. 8). Однако при расчете выхода продуктов на израсходованную газовую смесь H₂–O₂ оказалось, что при более низком давлении газовая смесь используется более эффективно. Как и ожидалось, введение СО вместо H₂ приводит к полной дезактивации катализатора. Отметим, что в обсуждаемой системе в оксигенатах из пропана наблюдается высокая селективность по карбонильным соединениям – ацетону и пропаналью с преобладанием ацетона. Принимая во внимание данные [2], можно сделать заключение, что образование ацетона и пропанала главным образом, обеспечивается реализацией радикального механизма Фентона.

Гомогенная каталитическая система Pd(α,α-bipy)Cl₂–сокатализаторы

При окислении пропана катализатор Pd(α,α-bipy)Cl₂ действует в присутствии FeSO₄ или

CuSO₄ в качестве сокатализаторов. Эффективность этой системы при введении как H₂, так и СО в качестве восстановителей, отличает ее от гетерогенных систем Pd/C–FeSO₄, Pd/C–CuSO₄ (табл. 2). Из полученных данных следует, что при увеличении температуры от 60 до 80°C в системе Pd(α,α-bipy)Cl₂ выход оксигенатов из пропана и скорость их образования увеличиваются (табл. 2, оп. 1–3). При замене FeSO₄ на CuSO₄ выход оксигенатов из пропана снижается (сравнение с оп. 2 и оп. 4, табл. 2). Замена H₂ на СО приводит к увеличению выхода оксигенатов из пропана как в присутствии FeSO₄, так и CuSO₄, но FeSO₄ действует более эффективно (табл. 2, оп. 5, 6). Кроме того, в системе Pd(α,α-bipy)Cl₂–FeSO₄ наблюдается высокая селективность по образованию ацетона и пропанала с преобладанием ацетона. Эти эффекты сближают действие гомогенной каталитической системы Pd(α,α-bipy)Cl₂–FeSO₄ и системы Pd/C–FeSO₄ и позволяют сделать

Таблица 2. Окисление пропана в присутствии каталитической системы Pd(α,α -bipy)Cl₂–сокатализатор и H₂ (или CO) в качестве совосстановителя ([Pd(α,α -bipy)Cl₂] = 5×10⁻³ М; [сокатализатор] = 5×10⁻² М; [H₂SO₄] = 5×10⁻² М; среда: водная CH₃COOH, 2.5 мл; [H₂O] = 11.7 М). Начальное давление газов, МПа: C₃H₈ = 0.68; H₂ = 0.88; O₂ = 0.42

№ опыта	Сокатализатор	Совосстановитель	T, °C	$\Delta P^a \times 10$, МПа	Остаточный O ₂ , %	[Продукты реакции], М×10 ³			S, селективность, %
			t, ч			[изо-PrOAc]	[н-PrOAc]	[ацетон + пропаналь]	
1	FeSO ₄	H ₂	60	4.6	–	5.6	3.1	8.4 + 9.5	67.3
			3						
2	FeSO ₄	H ₂	70	7.0	–	4.2	3.7	19.0 + 11.1	79.2
			1.5						
3	FeSO ₄	H ₂	80	3.5	–	5.4	4.6	23.3 + 14.9	79.3
			0.5						
4	CuSO ₄	H ₂	70	1.17	3.6	4.8	2.8	9.9 + 7.8	70.0
			1.2						
5	FeSO ₄	CO	80	2.4	16.7	11.6	5.4	47.9 + 25.3	81.2
			2						
6	CuSO ₄	CO	70	2.5	14.3	48.7	31.5	24.4 + 7.1	28.2
			1						

^a ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта; S – селективность по сумме ацетона и пропанала.

заключение, что каталитическая система Pd(α,α -bipy)Cl₂–FeSO₄ действует с большим вкладом радикального механизма Фентона. С другой стороны, каталитическая система Pd(α,α -bipy)Cl₂–CuSO₄–CO характеризуется высокой селективностью по эфирам пропиловых спиртов. По-видимому, в этой системе реализуется молекулярный механизм [1, 7]. Следует отметить, что единственным исследованным гомогенным катализатором для прямого синтеза пероксида водорода окислением водорода является комплекс родия с 2,6-бис(2-имидазол-1-метил)пиридином [17]. Катализатор действует в водном растворе при pH = 2 и при 40°C с активностью 1.3 моль H₂O₂·(моль·Rh)⁻¹·ч⁻¹.

Генерирование пероксида водорода возможно также путем взаимодействия монооксида углерода с водой и кислородом по реакции (9):



В этом случае используется гомогенный катализатор – комплекс палладия Pd(II) с 2,9-диметил-4,7-дифенилфенантролином [18]. Катализатор действует в двухфазной среде трихлорбензол – бутанол-1– вода при 70°C с активностью 433 моля H₂O₂ (моль·Pd)⁻¹·ч⁻¹.

Каталитические системы RhCl₃–сокатализаторы

Каталитические системы на основе RhCl₃ (табл. 3) значительно отличаются от систем, включающих Pd/C и Pd(α,α -bipy)Cl₂. Сокатализаторы – FeSO₄ и CuSO₄ – в присутствии H₂ действуют примерно одинаково (табл. 3, оп. 1, 2) с преобладанием в оксигенатах ацетона и пропанала. Однако, в присутствии CO в оксигенатах преобладают эфиры пропиловых спиртов (табл. 3, оп. 3, 4), а FeSO₄ оказывается совершенно неэффективным (табл. 1, оп. 5). Можно полагать, что система RhCl₃–CuSO₄–CO действует по молекулярному механизму с генерированием активных окислителей по реакциям (1)–(3).

На основании полученных данных можно сделать следующие выводы

1. Распределение продуктов окисления пропана в присутствии исследованных каталитических систем зависит от природы компонентов этих систем.

2. Каталитическая система Pd/C–FeSO₄–H₂ действует по радикальному механизму Фентона. Основными продуктами окисления пропана являются пропаналь и ацетон.

Таблица 3. Окисление пропана в присутствии каталитической системы RhCl_3 –сокатализатор и H_2 (или CO) в качестве совосстановителя ($[\text{RhCl}_3] = 2.5 \times 10^{-3}$ М, [сокатализатор] = 1×10^{-2} М; среда: водная CH_3COOH , 2.5 мл, $[\text{H}_2\text{O}] = 11.7$ М). Начальное давление газов: $\text{C}_3\text{H}_8 = 0.68$ МПа, H_2 (или CO) = 0.88 МПа, $\text{O}_2 = 0.42$ МПа^a

№ опыта	Сокатализатор	Совосстановитель	$T, ^\circ\text{C}$		$\Delta P^a \times 10, \text{ МПа}$	Остаточный $\text{O}_2, \%$	[Продукты реакции], $\text{M} \times 10^3$			$S, \text{ селективность, } \%$
			$t, \text{ ч}$	[<i>изо</i> -PrOAc]			[<i>н</i> -PrOAc]	[ацетон + пропаналь]		
1	FeSO_4	H_2	70	6.4	17.5	4.0	3.0	10.4 + 6.6	29.2	
			1.67							
2	CuSO_4	H_2	70	10.5	11.4	5.4	5.0	8.8 + 9.5	36.2	
			2.0							
3	CuSO_4	CO	70	1.4	14.6	25.3	23.3	19.1 + 7.6	64.5	
			1.5							
4	CuSO_4	CO	80	2.5	15.5	31.0	28	23.5 + 12.0	62.4	
			1.5							
5	FeSO_4	CO	80	0	20.2	0	0	0		
			2.0							

^a ΔP – падение давления газовой смеси в реакторе за время проведения опыта; S – селективность по эфирам пропиловых спиртов.

3. В присутствии каталитической системы $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2$ –сокатализатор наблюдается значительный вклад радикального механизма Фентона при введении водорода в качестве совосстановителя. Каталитическая система $\text{Pd}(\alpha, \alpha\text{-bipy})\text{Cl}_2\text{--CuSO}_4$ в присутствии CO обеспечивает высокий выход эфиров пропиловых спиртов и действует с существенным вкладом молекулярного механизма.

4. В каталитической системе $\text{RhCl}_3\text{--CuSO}_4$ замена водорода на монооксид углерода приводит к сильному увеличению селективности по эфирам пропиловых спиртов за счет реализации молекулярного механизма.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Чепайкин Евгений Григорьевич, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1631-021X>

Менчикова Галина Николаевна, н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3128-0837>

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8200-0706>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИСМАН тема 46.3.

НЕФТЕХИМИЯ том 61 № 4 2021

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. Гомогенные каталитические системы для окислительной функционализации алканов: дизайн, окислители, механизмы // Изв. АН. Сер. хим. 2019. № 8. С. 1465–1477 [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>].
2. Kang J., Park E.D. Aqueous-Phase Selective Oxidation of Methane with Oxygen over Iron Salts and Pd/C in the Presence of Hydrogen // ChemCatChem. 2019. V. 11. № 7. P. 4247–4251. <https://doi.org/10.1002/cctc.201900919>
3. He Y., Luan C., Fang Y., Feng X., Peng X., Yang G., Tsubaki N. Low-temperature direct conversion of methane to methanol over carbon materials supported Pd–Au nanoparticles // Catal. Today. 2020. V. 339. P. 48–53. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.02.043>
4. Shilov A.E., Shul'pin G.B. Activation and catalytic reactions of saturated hydrocarbons in the presence of metal complexes. New York, Boston, Dordrecht, Moscow: Kluwer Academic Publishers, 2000. 536 p.

5. Henry P.M. Oxidation of cuprous chloride by oxygen in glacial acetic acid // *Inorg. Chem.* 1966. V. 5. № 4. P. 688–689. <https://doi.org/10.1021/ic50038a042>.
6. Sen A. catalytic functionalization of carbon–hydrogen and carbon–carbon bonds in protic media // *Acc. Chem. Res.* 1998. V. 31. № 9. P. 550–557. <https://doi.org/10.1021/ar970290x>
7. Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Leshcheva A.A., Boiko G.N., Kuzmenkov I.V., Grigoryan E.H., Shilov A.E. Functionalisation of methane under dioxygen and carbon monoxide catalyzed by rhodium complexes: Oxidation and oxidative carbonylation // *J. Mol. Catal. A Chem.* 2001. V. 169. P. 89–98. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(01\)00046-2](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(01)00046-2)
8. Чепайкин Е.Г., Безрученко А.П., Бойко Г.Н., Лецева А.А. Родий–железо–хлоридная каталитическая система для жидкофазного окисления и окислительного карбонилирования метана // *Нефтехимия.* 2003. Т. 43. № 6. С. 434–437 [Chepaikin E.G., Bezruchenko A.P., Boiko G. N., Leshcheva A.A. The rhodium-iron-chloride catalyst system for liquid phase oxidation and oxidative carbonylation of methane // *Petrol. Chemistry.* 2003. V. 43. P. 395–398].
9. Чепайкин Е.Г., Менчикова Г.Н., Помогайло С.И. Гомогенные металлокомплексные каталитические системы в парциальном окислении пропана кислородом // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60. № 6. С. 802–809 [Chepaikin E.G., Menchikova G.N., Pomogailo S.I. Homogeneous Metal-Complex Catalyst Systems in the Partial Oxidation of Propane with Oxygen // *Petrol. Chemistry.* 2020. V. 60. № 11. P. 1260–1267. <https://doi.org/10.1134/S096554412011002X>].
10. Campos-Martin J.M., Blanco-Brieva G., Fierro J.L.G. Hydrogen peroxide synthesis: an outlook beyond the anthraquinone process // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2006. V. 45. № 42. P. 6962–6984. <https://doi.org/10.1002/anie.200503779>
11. Han Y.-F., Lunsford J.H. Direct formation of H₂O₂ from H₂ and O₂ over a Pd/SiO₂ catalyst: the roles of the acid and the liquid phase // *J. Catal.* 2005. V. 230. № 2. P. 313–316. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.12.001>
12. Edwards J.K., Freakley S.J., Carley A.F., Kiely Ch.J., Hutchings G.J. Strategies for designing supported gold–palladium bimetallic catalysts for the direct synthesis of hydrogen peroxide // *Acc. Chem. Res.* 2014. V. 47. № 3. P. 845–854. <https://doi.org/10.1021/ar400177c>
13. Freakley S.J., He Q., Harrhy J.H., Lu L, Crole D.A., Morgan D.J., Ntainjua E.N., Edwards J.K., Carley A.F., Borisevich A.Y., Kiely C.J., Hutchings G.J. Palladium-tin catalysts for the direct synthesis of H₂O₂ with high selectivity // *Science.* 2016. V. 351. № 6276. P. 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.aad5705>
14. Lyu J., Wei J., Niu L., Lu C., Hu Y., Xiang Y., Zhang G., Zhang Q., Ding C., Li X. Highly efficient hydrogen peroxide direct synthesis over a hierarchical TS-1 encapsulated subnano Pd/PdO hybrid // *RSC Adv.* 2019. № 9. P. 13398–13402. <https://doi.org/10.1039/C9RA02452B>
15. Wang S., Doronkin D.E., Hähsler M., Huang X, Wang D, Grunwaldt J.-D., Behrens S. Palladium-Based Bimetallic Nanocrystal Catalysts for the Direct Synthesis of Hydrogen Peroxide // *ChemSusChem.* 2020. V. 13. № 12. P. 3243–3251. <https://doi.org/10.1002/cssc.202000407>
16. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы. Под ред. Черняева И.И. М.: Наука, 1964. 339 с. [Sintez kompleksnykh soyedineniy metallov platinovoy gruppy. Ed. Chernyayeva I.I. M.: Nauka, 1964. 339 p.]
17. Ogo S., Thi Minh L.T., Kikunaga T., Ando T., Matsumoto T., Yatabe T., Kato K. // *Organometallics.* 2020. V. 39. № 20. P. 3731–3741. <https://doi.org/10.1021/acs.organomet.0c00565>
18. Bianchi D., Bortolo R., D’Aloisio R., Ricci. M. A novel palladium catalyst for the synthesis of hydrogenperoxide from carbon monoxide, water and oxygen // *J. Mol. Cat. A: Chem.* 1999. V. 150. 87–94. [https://doi.org/10.1016/S1381-1169\(99\)00218-6](https://doi.org/10.1016/S1381-1169(99)00218-6)