

Схема аэробного окисления углеводов в присутствии углеродных нанотрубок (аналитический обзор)

Химия и химическая технология

Салманова Н.И., Агагусейнова М.М., Зейналов Э.Б.

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
Институт катализа и неорганической химии
E.mail: minira_baku@yahoo.com*

Рассмотрены вопросы влияния углеродных нанотрубок (УНТ) на цепные процессы аэробного окисления углеводов. Анализ результатов исследований показывает, что УНТ проявляют антиокислительную активность преимущественно в полимерных материалах, в условиях диффузионных ограничений для доступа кислорода, тогда как при жидкофазном окислении углеводов УНТ, полученные, как правило, наиболее используемым и промышленно перспективным методом термokatалитического пиролиза углеродсодержащего сырья (CVD-процесс), наоборот, катализируют процессы. Анализ данных показал, что катализ процесса окисления связан с наличием соединений металлов в структуре УНТ. При этом реакция $\text{УНТ} + \text{R} \cdot (\text{RO}_2 \cdot) \rightarrow \cdot\text{УНТ} - \text{R} (\text{RO}_2)$ не может составить конкуренцию реакции $\text{ROOH} + \text{M}@\text{УНТ} \rightarrow$ радикалы $\text{RO} \cdot (\text{RO}_2 \cdot)$ и вырожденное разветвление цепного процесса окисления подавляет маршрут присоединения алкильных и пероксидных радикалов к углеродному каркасу. Противоречивые выводы о действии УНТ на цепные процессы окисления органических веществ (углеводородов, полимеров) связаны с отсутствием контроля за природой и содержанием примесных соединений металлов в каналах нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, эпоксидирование, металл, процессы окисления, графеновый слой.

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) – новый перспективный класс материалов, находящий широкое применение в самых различных сферах науки и практики. Если ограничиться только химическими процессами, то УНТ могут быть эффективно использованы в реакциях циклоприсоединения, эпоксидирования, кросс-сочетания, фотокаталитических и электрохимических реакциях. В этих процессах УНТ выступают в качестве носителей активной фазы катализаторов, где металлические частицы (Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Ag, Au и др.) и/или их оксиды либо нанесены на поверхность нанотрубок, либо инкапсулированы внутри их пор [1-3].

Постановка задачи

Наши исследования сфокусированы на поведении УНТ в реакциях жидкофазного аэробного окисления углеводов. Ранее нами было показано, что многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ), содержащие металл (это, как правило, остатки катализаторов

синтеза) активно катализируют аэробное окисление кумола [4], декалина [5] и углеводов в составе нефтяной фракции [6, 7].

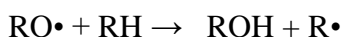
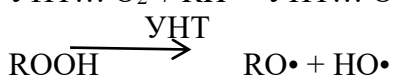
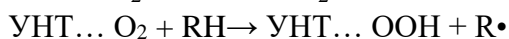
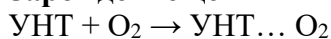
В литературе имеются также сведения о каталитическом жидкофазном окислении кумола кислородом воздуха в присутствии МУНТ, модифицированных на поверхности нанокристаллами серебра [8], каталитическом окислении фенола, а также нитробензола и анилина влажным воздухом в присутствии МУНТ [9], аэробном селективном жидкофазном окислении этилбензола до ацетофенона, где катализатором служили УНТ, наполненные железными нитями (Fe@CNTs) [10].

Практически, во всех вышеуказанных процессах, МУНТ, выступающие как гетерогенные катализаторы, могут быть использованы до 5- 6 раз без существенной потери каталитической активности.

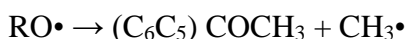
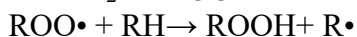
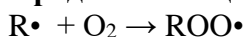
Однако, несмотря на эти публикации, вопрос о механизме каталитического действия УНТ в процессах окисления остаётся пока не до конца ясным. В принципе, чистый углеродный каркас УНТ обладает достаточно высоким сродством к электрону (~3 Эв) и способен к активному присоединению свободных радикалов [11, 12]. И, как следствие этой активности, неоднократно было показано, что УНТ ингибируют цепные процессы окисления, активно обрывая цепи окисления с образованием инертных спин-аддуктов [13-16]. Правда, следует отметить, что антиокислительная активность УНТ была показана в основном на полимерных объектах. В то же время, в целом ряде работ указывается, что УНТ наоборот, обладают каталитической активностью и ускоряют процессы окисления углеводов. В основном, это работы китайских исследователей. Так, в работе [17], для окисления кумола был использован промышленный образец УНТ (Shen-zhen Nanotech Port Co. Ltd). Образец предварительно очищали соляной кислотой, затем промывали деминерализированной водой до pH= 6-7 и высушивали горячим воздухом при 110°C в течение суток. Использование такого МУНТ для окисления кумола при 80°C, скорости потока кислорода 10 мл/мин и количестве добавленного МУНТ 10г/л приводило к конверсии углеводорода 24,1% и селективности образования гидропероксида кумола 88,4%. Добавление в реакционную систему акцептора свободных радикалов (п-бензохинон) практически полностью тормозило процесс окисления. Авторы связывают каталитическую активность МУНТ с начальным образованием комплекса УНТ...O₂ и дальнейшим развитием реакции по радикальному механизму по следующей схеме:

Схема 1

Зарождение цепи



Продолжение цепи



В схеме RH – углеводород, R•, RO•, ROO• – алкильный, алкоксильный и пероксидный радикал, соответственно, ROOH – гидропероксид, ROH – спирт.

В другой работе [18] авторы описывают результаты исследования аэробного жидкофазного окисления этилбензола в присутствии УНТ, полученных и обработанных аналогично тем, что и в ранее упомянутой работе [17]. И в этом случае наблюдался значительный каталитический эффект от применения УНТ: авторы исследования пишут, что присутствие УНТ позволяет окислить этилбензол до ацетофенона в жидкой фазе с высокой

селективностью. Однако, в отличие от окисления кумола, в этой работе были использованы значительно более жёсткие условия ведения процесса – реакцию проводили в автоклаве из нержавеющей стали, в среде растворителя (CH_3CN) при температуре 155°C , давлении кислорода $1,5\text{ МПа}$, в течение 4 часов и концентрации УНТ к этилбензолу 20 г/л . В этих условиях конверсия этилбензола составила $35,6\%$ и селективность по ацетофенону $61,2\%$. Интересно отметить, что для неочищенных образцов УНТ показатели конверсии и селективности оказались почти те же самые – $38,2$ и $60,9\%$, соответственно, то есть процедура очистки УНТ соляной кислотой, предпринятая для высвобождения от металлических примесей, практически особого влияния на каталитическую активность УНТ не оказала. Как и в случае окисления кумола, добавки п-бензохинона практически полностью тормозят окисление этилбензола, что указывает на радикальный путь протекания процесса. Авторы считают, что каталитическая активность УНТ связана с их способностью разлагать фенилэтилгидропероксид на свободные радикалы и содействовать образованию ацетофенона посредством π - π взаимодействия между радикальными частицами, пероксидом и графеновой поверхностью УНТ. Новые катализаторы предлагаются в качестве эффективной альтернативы каталитическим системам, содержащим кобальт, для селективного окисления этилбензола в ацетофенон.

Опубликованы работы и по жидкофазному каталитическому окислению циклогексана в присутствии УНТ. Указывается, что УНТ активно катализируют окисление циклогексана в циклогексанон, циклогексанол и адипиновую кислоту. При этом, в этом процессе удаётся легко манипулировать селективностью образования целевых продуктов [19].

Решение задачи

Как важный шаг в создании научных основ использования каталитических систем на основе наноуглеродных структур, авторы работы [20] рассматривают окисление циклогексана в присутствии МУНТ, полученных пиролизом сжиженного нефтяного газа на катализаторе $\text{Fe-Mo/Al}_2\text{O}_3$ при 700°C и одностенных УНТ (ОУНТ), полученных термокаталитическим (Co , Mo) пиролизом этанола на кварцевой подложке при 800°C . Следует особо отметить, что в реакциях были использованы неочищенные образцы УНТ. Окисления циклогексана проводили в автоклаве при скорости перемешивания реакционной смеси 1500 об/мин , температуре 125°C , давлении кислорода $1,5\text{ МПа}$, в присутствии растворителя (ацетон), реперного соединения (бутанон) и УНТ в количестве $0,5\text{ г/л}$ углеводорода. Авторы этого исследования, используя в комбинации кинетические подходы, спектральный анализ *in situ* и методы расчёта по теории функционала плотности выдвинули концепцию, объясняющую механизм каталитического действия УНТ. Результаты их исследования показывают, что реакции, протекающие на границе раздела фаз «жидкость – поверхность УНТ» протекают несравнимо более интенсивно, чем в клетке растворителя. При этом радикалы, ведущие цепь окисления, аккумулируются на графеновом слое УНТ и стимулируют протекание реакций с переносом электрона, приводящие к получению спирта и кетона.

Углеродные нанотрубки демонстрируют высокую каталитическую активность и селективность и при окислении α -пинена молекулярным кислородом. В общем случае, окисление этого бициклического монотерпена протекает, как правило, по двум основным направлениям – эпоксицирование и аллильное окисление. Присутствие УНТ же катализирует первый маршрут, сдвигая баланс целевых продуктов в сторону образования эпоксидных соединений. Активность УНТ как катализатора рассматривается авторами как вполне сопоставимая с активностью металлических аналогов.

В целом, на основании результатов вышеперечисленных работ утверждается, что каталитические системы на основе УНТ являются хорошей альтернативой известным традиционным катализаторам окисления на основе металлосодержащих соединений.

Однако, анализируя материал вышеперечисленных статей [17-20], мы можем констатировать, что ни в одной из этих статей не проведён анализ природы и содержания металлических включений в УНТ. И это при том, что все образцы УНТ получались методом

CVD в присутствии различных металлических катализаторов, остатки которых в виде тех или иных соединений являются, практически, неотъемлемой частью сырых образцов УНТ. Последующая обработка УНТ минеральными кислотами особого влияния на активность УНТ не оказывает, а в других случаях, авторы просто используют неочищенные образцы УНТ без всякого контроля и учёта их влияния на процессы окисления.

Из анализа рассмотренных литературных и экспериментальных данных можно заключить, что УНТ, свободные от каких-либо примесей, способны активно акцептировать свободные алкильные $R\cdot$ и значительно менее активно пероксидные $RO_2\cdot$ радикалы [11]. Этот вывод находится в хорошем согласии с данными работ по другим наноуглеродным соединениям – фуллеренам C60 и C70 и графену [16, 22-26]. Графен, как известно, обладает сродством к электрону равному 4,24 Эв [27, 28], что значительно превышает аналогичное значение для фуллеренов и УНТ и поэтому даже при допировании графена солями металлов переменной валентности его каталитические свойства выражаются слабо. Для сравнения, реакция окисления нафтеновых углеводородов дизельной фракции 216- 360°C при 135-140°C в барботажном реакторе в присутствии каталитической системы МУНТ+ нафтенат Mn (0,1 - 0,2мас.% на сырьё) приводит к рекордно-высокому выходу синтетических нафтеновых кислот (СНК) $\geq 23 \%$, тогда как использование графена в идентичных условиях даёт выход СНК не более 17%. [6, 29-32]. В пользу этого заключения говорит и тот факт, что антиокислительная активность УНТ хорошо фиксируется в основном при термо- и фотоокислительном старении различных полимерных композиций, то есть в условиях диффузионных ограничений для доступа кислорода [33]. В этих условиях макрорадикалы являются сравнительно долгоживущими образованиями, тогда как в жидкой фазе при достаточно большом давлении кислорода 13,3 -26,7 кПа, когда концентрация растворённого в углеводороде кислорода порядка $\sim 10^{-3}$ М, алкильные радикалы $R\cdot$ практически мгновенно переходят в пероксидные по реакции $R\cdot + O_2 \rightarrow RO_2\cdot$ и стадия линейного обрыва радикалов на углеродных нанотрубках практически сходит на нет или протекает с низкими скоростями. Таким образом, при наличии металлов в составе УНТ, реакция $УНТ + R\cdot(RO_2\cdot) \rightarrow \cdot УНТ-R(RO_2)$ не может составить конкуренцию реакции $ROOH + M@УНТ \rightarrow$ радикалы $RO\cdot(RO_2\cdot)$ и процесс окисления развивается в каталитическом режиме.

Как было установлено в наших предыдущих исследованиях, при наличии в составе УНТ или углеродных нановолокон (УНВ) соединений Co или Ni, кинетические кривые инициированного окисления углеводорода (кумол) демонстрируют тот же профиль, что и в присутствии соединений Fe, – они также характеризуются наличием периода индукции с последующим каталитическим ускорением реакции [34]. При этом очень интересно отметить, что обработка кислотами УНВ приводит к некоторому положительному эффекту и позволяет в какой-то степени очистить такие углеродные наноструктуры от соединений металлов. Так, в работе [34] мы показали, что углеродное нановолокно ёлочной структуры CNF-НВ при обработке 34-36% соляной кислотой в течение 24 часов при комнатной температуре основательно очищается от примесей Ni. Реакция аэробного окисления кумола в присутствии таких очищенных образцов УНВ протекает с устойчивым периодом индукции и константой скорости ингибирования $(6 \pm 1.0) \times 10^3 \text{ M}^{-1}\text{c}^{-1}$.

Таким образом, схему окисления углеводородов в присутствии МУНТ, содержащих включения металлических соединений, можно представить в виде следующей общей схемы, которая является наиболее реальной и отражает механизм действия УНТ на реакцию аэробного окисления углеводородов*:

Схема 2.

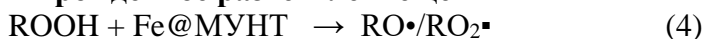
Зарождение цепи:



Продолжение цепи:



Вырожденное разветвление цепи



Обрыв цепи:



где $\text{r}\cdot(\text{rO}_2\cdot)$ – радикалы, образующиеся при распаде инициатора, остальные обозначения указаны в схеме 1.

* Использована общепринятая нумерация стадий окисления [34]

Заключение

1. Проведён анализ литературного материала по влиянию углеродных нанотрубок (УНТ) на цепные процессы жидкофазного окисления углеводов молекулярным кислородом. Углеродные нанотрубки, полученные методом химического осаждения из газовой фазы при термокаталитическом пиролизе углеводородного сырья в присутствии соединений металлов переменной валентности, содержат, как правило, остатки катализаторов – металлы и металлоподобные карбиды, катализирующие процессы цепного жидкофазного аэробного окисления углеводов путём радикального распада гидропероксидов.

2. Установлено, что вырожденное разветвление цепного процесса окисления подавляет маршрут присоединения алкильных и пероксидных радикалов к углеродному каркасу нанотрубок, присущий беспримесным УНТ, и реакция протекает в автокаталитическом режиме.

3. Предложена реальная схема окисления углеводов в присутствии УНТ, полученных методом осаждения из газовой фазы при термокаталитическом пиролизе углеродсодержащего сырья.

Литература

1. Miners S.A., Rance G.A. & Khlobystov A.N. Chemical reactions confined within carbon nanotubes. // *Chemical Society Reviews* – 2016, №45(17). – Pp.4727-4746.

2. La Torre A., Rance G.A., El Harfi J., Li J., Irvine D.J., Brown P.D. & Khlobystov A.N. Transport and encapsulation of gold nanoparticles in carbon nanotubes. // *Nanoscale*. – 2010, №2(6). – Pp.1006-1010.

3. Rance G.A., Solomonsz W.A. & Khlobystov A.N. Click chemistry in carbon nano-reactors. // *Chemical Communications*. – 2013, №49(11). – Pp.1067-1069.

4. Черепнова Ю.П., Зейналов Э.Б., Ищенко Н.Я., Абдуллаев М.М. Влияние металлсодержащей водорастворимой многостенной углеродной нанотрубки на реакцию окисления модельного углеводорода. // *Нефтегазовые технологии* 6. – 2013. – С.66-69

5. Зейналов Э.Б., Ищенко Н.Я., Магеррамова М.Я., Салманова Н.И., Абдуллаев М.М. Жидкофазное аэробное окисление декалина в присутствии металлсодержащих многослойных углеродных нанотрубок. // *Нефтегазовые технологии* 2. – 2016. – С.73-76.

6. Зейналов Э.Б., Алиева А.З., Нуриев Л.Г., Ибрагимов Х.Д., Ищенко Н.Я. Многостенные углеродные нанотрубки, содержащие металл в качестве катализатора *Нефтегазовые Технологии* 6. – 2011. – С.69-72.

7. Zeinalov E.B., Nasibova G.G. Peculiarities of the aerobic oxidation of oil hydrocarbons catalyzed by carbon nanocompounds. / *Reports of Azerbaijan National Academy of Sciences LXXII*, 1. – 2016. – Pp.44-48.

8. Kobotaeva N.S., Skorokhodova T.S. & Ryabova N.V. Catalytic systems of cumene oxidation based on multiwalled carbon nanotubes. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2015, 89(3). – Pp.462-468.

9. Yang S., Sun Y., Yang H. & Wan J. Catalytic wet air oxidation of phenol, nitrobenzene and aniline over the multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) as catalysts. // *Frontiers of Environmental Science & Engineering*. – 2015, 9(3). – Pp.436-443.

10. Luo J., Yu H., Wang H. & Peng F. Enhancing the catalytic activity of carbon nano-

- tubes by filled iron nanowires for selective oxidation of ethylbenzene. // *Catalysis Communications*. – 2014, 51. – Pp.77-81.
11. Galano A. Carbon nanotubes: promising agents against free radicals. // *Nanoscale*. – 2010, 2(3). – Pp.373-380.
 12. Martínez A. and Galano A. Free radical scavenging activity of ultrashort single-walled carbon nanotubes with different structures through electron transfer reactions. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2010, 114(18). – Pp.8184-8191.
 13. Watts P.C.P., Fearon P.K., Hsu W.K., Billingham N.C., Kroto H.W. and Walton D.R.M. Carbon nanotubes as polymer antioxidants. // *Journal of Materials Chemistry*. – 2003, 13(3). – Pp.491-495.
 14. Martínez-Morlanes M.J., Castell P., Alonso P.J., Martinez M.T. and Puértolas J.A. Multi-walled carbon nanotubes acting as free radical scavengers in gamma-irradiated ultrahigh molecular weight polyethylene composites. // *Carbon*. – 2012, 50(7). – Pp.2442-2452.
 15. Shi X., Jiang B., Wang J. and Yang Y. Influence of wall number and surface functionalization of carbon nanotubes on their antioxidant behavior in high density polyethylene. // *Carbon*. – 2012, 50(3). – Pp.1005-1013.
 16. Zeynalov E.B. and Friedrich J.F. Anti-Radical Activity of Fullerenes and Carbon Nanotubes in Reactions of Radical Polymerization and Polymer Thermal/Thermo-Oxidative Degradation: A Review. // *Materials Testing*. – 2007, 49(5). – Pp.265-270.
 17. Liao S., Peng F., Yu H. & Wang H. Carbon nanotubes as catalyst for the aerobic oxidation of cumene to cumene hydroperoxide. // *Applied Catalysis A: General*. – 2014, 478. – Pp.1-8.
 18. Luo J., Peng F., Yu H., Wang H. & Zheng W. Aerobic Liquid Phase Oxidation of Ethylbenzene to Acetophenone Catalyzed by Carbon Nanotubes. // *Chem.Cat.Chem*. – 2013, 5(6). – Pp.1578-1586.
 19. Yu H., Peng F., Tan J., Hu X., Wang H., Yang J. & Zheng W. Selective catalysis of the aerobic oxidation of cyclohexane in the liquid phase by carbon nanotubes. // *Angewandte Chemie*. – 2011, 123(17). – Pp.4064-4068.
 20. Yang X., Wang H., Li J., Zheng W., Xiang R., Tang Z., Yu H., Peng F. Mechanistic insight into the catalytic oxidation of cyclohexane over carbon nanotubes: kinetic and in situ spectroscopic evidence. // *Chemistry. A European Journal*. – 2013, 19(30). – Pp.9818-9824.
 21. Salmanova N.I., Magerramova M.Ya., Agahuseynova M.M., Zeynalov E.B. Thermal analysis of polyethylene composites containing fullerenes and carbon nanotubes. *International Research Journal of Emerging Trends in Multidisciplinary*. – 2015, 1(10). – Pp.220-225.
 22. Galimov D.I., Bulgakov R.G. & Gazeeva D.R. Reactivity of fullerene C₆₀ towards peroxy radicals generated by liquid-phase oxidation of cumene and ethylbenzene with oxygen. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2011, 60(10). – Pp.2107-2109.
 23. Sabirov D.S. H., Garipova R.R. & Bulgakov R.G. What fullerene is more reactive toward peroxy radicals? A comparative DFT Study on ROO• addition to C₆₀ and C₇₀ fullerenes. *Fullerenes. // Nanotubes and Carbon Nanostructures*. – 2015, 23(12). – Pp.1051-1057.
 24. Yumagulova R.K., Medvedeva N.A., Yakupova L.R., Kolesov S.V. & Safiullin R.L. Free-radical chain oxidation of 1,4-dioxane and styrene in the presence of fullerene C₆₀. // *Kinetics and Catalysis*. – 2013, 54(6). – Pp.709-715.
 25. Zeynalov E.B. Thermooxidative degradation of the low-density polyethylene in the presence of fullerenes C₆₀/C₇₀. // In: *High-Performance Polymers for Engineering-based Composites*, Eds. Omari Mukbaniani, Marc A.M. Abadie, Tamar Tatrishvili. Apple Academic Press Inc., USA, Part 1: Application of Polymer Chemistry and Promising Technologies. – 2016. – Pp.103-110.
 26. Zeynalov E.B., Wagner M., Friedrich J., Magerramova M.Ya., Salmanova N.I. Antioxidant traits of some carbon moieties integrated in polymer materials. // *Chemistry & Chemical Technology* 10(4s). – 2016. – Pp.581-586.

27. Fiori G., Betti A., Bruzzone S. & Iannaccone G. Lateral graphene-hBCN heterostructures as a platform for fully two-dimensional transistors. // ACS nano. – 2012, 6(3). – Pp.2642-2648.
28. Palla P., Uppu G.R., Ethiraj A.S. & Raina J.P. Bandgap engineered graphene and hexagonal boron nitride for resonant tunnelling diode. // Bulletin of Materials Science. – 2011, 39(6). – Pp.1441-1451.
29. Аббасов В.М., Алиева Л.И., Алма Х.М., Нуриева Л.Г., Эфендиева Л.М. Жидкофазное окисление нефтяной нафтеновой фракции в присутствии наноструктурированного графена. / IX Международ.науч.конферен. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах», Сборник научных статей. – Минск, 2016. – С.330-335.
30. Afandiyeva L.M., Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Nuriyev L.H., Guliyev A.D., Hakki Alma, Tufan Salan. Synthesis of Synthetic Petroleum Acids Based on Naphthene-Paraffinic Concentrate in the Catalytic Presence of Reduced Graphene Oxide. // Processes of petrochemistry and oil-refining. – 2016. – V.17, №4 (65). – Pp.302-315.
31. Aliyeva L.I., Afandiyeva L.M., Abbasov V.M., Ibrahimov H.J., Guliyev A.D. Study of oxidation process of naphthene-paraffinic concentrate in the presence of the reduced graphene oxide modified by different Mn salts. // Processes of petrochemistry and oil-refining. – 2017. – V.18, №3 (65). – Pp.202-214.
32. Afandiyeva L.M., Abbasov V.M., Aliyeva L.I., Nuriyev L.H., Musali V.Kh. Synthesis of Petroleum and oxy-acids based on Naphthene-paraffinic Hydrocarbons in the Catalytic Presence of Various Modifications of Graphene. / 3rd International Turkish World Conference on Chemical Sciences And Technologies. – Baku, 2017. – Pp.207.
33. Zeynalov E.B. Anticatalysts of thermooxidative degradation of polymeric materials. – Baku: Elm, 2014. – 160 p.
34. Zeynalov E.B., Aliyeva A.Z. & Friedrich J.F. Factors Affecting the Intrinsic Anti-Oxidative Activity of Carbon-Nanofibers – Metallic Impurities. // Materials Testing. – 2009, 51(4). – Pp.210-214.

Xülasə

**Salmanova N.İ., Ağahüseynova M.M., Zeynalov E.B.
Karbon nanoboruların iştirakı ilə karbohidrogenlərin
aerobik oksidləşmə sxemi (analitik baxış)**

Karbohidrogenlərin aerob oksidləşməsinin zəncirvari proseslərinə karbon nanoborularının (CNB) təsiri nəzərdən keçirilmişdir. Aparılan tədqiqatların nəticələrinin analizi göstərir ki, CNT-ları əsas etibarilə, polimer materiallarda oksigenin daxil olmasına diffuziya məhdudiyəti şəraitində güclü antioksidləşdirici təsir göstərdiyi halda, daha çox istifadə olunan və perspektiv sənaye metodu sayılan termokatalitik piroliz (KBC-prosesi) üsulu ilə karbondərkibli xammaldan alınmış CNB-lar isə əksinə, karbohidrogenlərin maye fazada oksidləşməsi proseslərini kataliz edir. Nəticələrin təhlili göstərir ki, oksidləşmə prosesinin katalizi CNB-ların strukturunda metal birləşmələrin olması ilə bağlıdır. Bu zaman $CNB + R \cdot (RO_2 \cdot) \rightarrow \cdot CNB - R (RO_2)$ reaksiyası $ROOH + M@CNB \rightarrow RO \cdot (RO_2 \cdot)$ radikalları reaksiyası ilə rəqabət apara bilməz, və oksidləşmənin zəncirvari prosesinin əmələ gəlmiş şaxələnməsi alkil və peroksid radikallarının karbon karbasına birləşməsinin qarşısını alır. CNB-nın üzvi birləşmələrin (karbohidrogenlərin, polimerlərin) oksidləşməsinin zəncirvari prosesləri təsiri barədə ziddiyyətli nəticələr nanoboruların təbiətinə nəzarətin olmaması və nanoboruların kanallarında metal birləşməli qarışıqların olması ilə bağlıdır.

Açar sözlər: karbon nanoboruları, epoksidləşmə, metal, oksidləşmə prosesi, qrafen layı.

Summary

Salmanova N.I., Aghahuseynova M.M., Zeynalov E.B. Scheme of aerobic oxidation of hydrocarbons in presence of carbon nanotubes (analytical review)

The impact of carbon nanotubes (CNTs) on chain processes of aerobic oxidation of hydrocarbon has been considered. Analysis of research results indicates that CNTs exhibit antioxidant activity mainly in polymeric materials, under conditions of diffusional restrictions for oxygen access. While, in the liquid-phase oxidation of hydrocarbons, CNTs obtained, as a rule, by the thermal catalytic pyrolysis of carbon-containing raw materials (CVD-process), exhibit catalytic processes. Analysis of the data shows, that the catalysis of the oxidation process is associated with the presence of metal compounds in the structure of the MCNTs. Thus, in the presence of metals in the composition of MCNTs, interfering parallel reactions are observed with two routes being realized — $\text{MWCNTs} + \text{R}\cdot (\text{RO}_2\cdot) \rightarrow \cdot \text{MWCNTs-R} (\text{RO}_2)$ and $\text{ROOH} + \text{M} @ \text{MWCNTs} \rightarrow \text{RO}\cdot (\text{RO}_2\cdot)$ radicals. In this case, the branching of the chain processes involving hydroperoxides suppresses the route of attachment of alkyl and peroxide radicals to the carbon cage structure of the nanotubes and the reaction proceeds in an autocatalytic mode. Contradictory conclusions regarding the effect of CNTs on the chain processes in the oxidation of organic substances (hydrocarbons, polymers) that exist in the literature are attributed to the lack of control over the nature of the metal impurities and hence their content in the CNTs.

Key words: carbon nanotubes, epoxydation, metal, oxidation process, graphene layer.