SOCAR

SOCAR Proceedings

Fundamental scientific researches

journal home page: http://proceedings.socar.az

АЭРОБНО-ПЕРОКСИДНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НАФТАЛИНА В ПРИСУТСТВИ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА НА НАНОУГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ

Э. Б. Зейналов*[1], Я. М. Нагиев[1], А. Б. Гусейнов[1], М. И. Надири[1], А. Д. Гулиев[2], Н. И. Салманова[3], М. Х. Аббасов[1], Ф. Б. Назаров[3], Р. Р.Апаева[1]

[1]*Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

[2]*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан*

[3]*НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан*

Aerobic-peroxide oxidation of naphthalene in the presence of transition metal on a nanocarbon carrier

E. B. Zeynalov*[1], Y. M. Naghiyev[1], A. B. Huseynov[1], M. I. Nadiri[1], A. D. Guliyev[2], N. I. Salmanova[3], M. H. Abbasov[1], F. B. Nazarov[3], R. R. Apayeva[1]

[1]*Nagiyev Institute of Catalysis & Inorganic Chemistry, ANAS, Baku, Azerbaijan*

[2]*Institute of Petrochemical Processes named after acad. Y. Mammadaliyev, ANAS, Baku, Azerbaijan*

[3]*Institute of Geotechnological Problems of Oil, Gas and Chemistry, Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan*

ABSTRACT

The paper describes the results of aerobic-peroxide catalytic oxidation of naphthalene in the presence of iron-containing multi-walled carbon nanotubes Fe@MWCNT. The active nanocarbon substrate containing α-iron atoms and carbides realizes by the Fenton reaction active formation of active particles and intensive oxidation of the hydrocarbon under rather mild conditions. It was found that at the temperature range 333 - 353K, in the presence of hydrogen peroxide (30% aqueous solution) and Fe@MWCNT (Fe≈3.7 wt. %), under intense air current, the reaction proceeds without destroying the cyclic structure of the molecule with predominant formation of phthalic anhydride and naphthol. Identification of the functional groups of the main target products was performed by the infrared (IR) spectroscopy. The results obtained can be proposed for further development of such studies and bringing them into compliance with the standards of the industrial process.

KEYWORDS

Aerobic oxidation of hydrocarbons; Oxidation of naphthalene; Hydrogen peroxide; Multi-walled carbon nanotubes; Nanocarbon catalysis; Fenton system, Oxygen-containing aromatic compounds

© 2022 «OilGasScientificResearchProject» Institute. All rights reserved.

Введение

Селективное каталитическое окисление углеводородов является перспективным способом получения ценных кислородсодержащих соединений [1]. Химическая наука 20–го столетия не раз доказывала этот постулат и она полна примерами получения самых различных кислородсодержащих соединений из самых разных классов углеводородов. Многие из этих химических превращений обернулись в крупнотоннажные промышленные процессы, таящие в себе, тем не менее, значительные резервы модернизации и усовершенствования [2-5]. В частности, в настоящее время значительный крен в исследованиях делается на использование «зелёных» окислителей [6-9] а также возможностей нанотехнологии [9-12].

Процессы селективного превращения ароматических углеводородов, особенно окислительные, также занимают важное место в нефтехимическом синтезе, так как образующиеся альдегиды, кетоны и другие кислородсодержащие соединения являются важными полупродуктами для получения широкого спектра химических продуктов [13-15].

В данной работе мы сосредоточили наши усилия в направлении исследования окисления нафталина в присутствии железосодержащих углеродных наноката-лизаторов. Представлялось интересным рассмотреть возможности углеродного нанокатализа при окислении конденсированных ароматических углеводородов. Краткий

**E-mail:* zeynalov_2000@yahoo.com

http://dx.doi.org/10.5510/OGP20220400794

экскурс в литературу показал, что окислению нафталина молекулярным кислородом и пероксидом водорода посвящена значительная серия публикаций. Интересная тенденция, что описываются в основном процессы полного аэробного окисления нафталина, направленные на глубокую деструкцию молекулы, вплоть до образования углекислого газа. Так в работе [16] описано окисление нафталина с использованием катализаторов Pt/γ-Al_2O_3, направленное на разложение углеводорода. Была изучена взаимосвязь между конверсией и температурой в реакционной зоне, размерами катализатора и другими рабочими параметрами реакции. Результаты показали, что самая высокая конверсия (более 95%) может быть достигнута при достаточно умеренной температуре реакции порядка 200 °C. Для сравнения, некаталитическое (термическое) окисление обеспечивает такое же превращение при температуре выше 700 °C. Показано, что механизм реакционного взаимодействия по Элей-Ридалу (Eley-Rideal) и уравнение Аррениуса могут быть успешно применены для описания реакции согласно кинетическому уравнению псевдопервого порядка, где $k = 3.26\times10^{17}\exp(-35800/RT)$. Кстати, в этой же работе есть объяснение тому, что по какой причине исследователи ориентируются на полное окислительное разложение нафталина. Отмечается, что полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к приоритетным канцерогенным мутагенным загрязнителям и эндокринным разрушителям окружающей среды. Большинство ПАУ в окружающей среде образуются в результате атмосферных отложений и выбросов дизельного топлива. Следовательно, устранение ПАУ является одной из приоритетных экологических задач. Каталитическое окисление широко используется для разрушения органических соединений благодаря простоте его применения, высокой эффективности (или конверсии реагентов) и приемлемой экономической планке [16].

В другой работе [17] изучалось каталитическое окисление нафталина в паровой фазе на смешанных оксидных катализаторах CeO_2–ZrO_2, полученных гидролизом мочевины. Было установлено, что катализатор состава $Ce_{0.75}Zr_{0.25}O_2$ проявляет наибольшую активность, а также высокую селективность по отношению к CO_2 без образования побочных продуктов. Кинетические исследования показали, что порядки реакции по нафталину и кислороду одинаковы и равны примерно 0.5. Редокс-механизм катализатора по Марсу–ван-Кревелену хорошо согласуется с экспериментальными результатами. Расчетная энергия активации реакции составила около 90 кДж/моль, что в 1.7 раза меньше, чем в случае использования катализатора Pt/γ-Al_2O_3.

В реакции полного окисления нафталина подробно характеризованы и испытаны ряд металлоксидных катализаторов – CoOx, MnOx, CuO, ZnO, Fe_2O_3, CeO_2, TiO_2, Al_2O_3 и CuZnO [18]. Наиболее эффективным катализатором окисления нафталина оказался CeO_2. Этот катализатор продемонстрировал стабильную конверсию нафталина со 100% селективностью по отношению к CO_2 в течение всего периода реакции при достаточно низких температурах (175 °C).

Исследован ряд медно-марганцевых оксидных катализаторов полного окисления нафталина, выбранного в качестве модели окисления ПАУ. Катализаторы готовили соосаждением и прокаливали при 300, 400, 500 и 600 °C [19]. Было установлнно, что наиболее активный и селективный по отношению к CO_2 катализатор должен быть прокален при 400 °C, так как при этой температуре достигается наибольшая площадь поверхности для кристаллической фазы $CuMn_2O_4$. Катализаторы, прокаленные при 500 и 600 °C, оказались менее эффективны, а композиция высококристаллического $CuMn_2O_4$ с Mn_2O_3 при 600 °C образует продукты частичного окисления. Была найдена прямая зависимость между степенью восстановления в температурно-программированном режиме с эффективностью катализаторов (окислительно-восстановительный механизм по Марсу–ван-Кревелену) [19] (рис. 1).

Мезопористый CeO_2, модифицированный добавкой меди, показал высокую эффективность при полном окислении нафталина [20]. Высокая активность и 100% селективность по углекислому газу во всем диапазоне исследованных температур были достигнуты при содержании меди 3.6% и ниже. Каталитическое поведение было связано с концентрацией поверхностных кислородных дефектов. Выявлена четкая корреляция между концентрацией поверхностных кислородных дефектов (определяемой с помощью XPS и инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и диффузным отражением, DRIFTS) и каталитическими характеристиками. Каталитическая активность увеличивалась по мере включения меди в оксид церия до 3.6 масс.%. В этом диапазоне содержания медь встраивается в кубическую решетку флюорита CeO_2, что подтверждается рентгеноструктурными и электронографическими исследованиями. Для медно-цериевых катализаторов с более высоким содержанием меди концентрация кислородных дефектов уменьшалась и образовывалась дополнительная дисперсная моноклинная фаза CuO с низкой активностью, что приводило к снижению как активности, так и селективности по CO_2 [20] (рис. 2).

Смешанные оксиды церия/циркония с различными соотношениями Ce/Zr были синтезированы методом соосаждения с использованием двух разных осаждающих

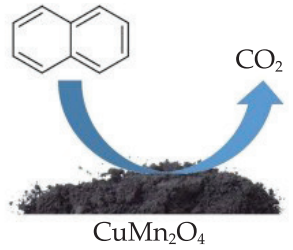


Рис. 1. Графическая иллюстрация к ссылке [19]

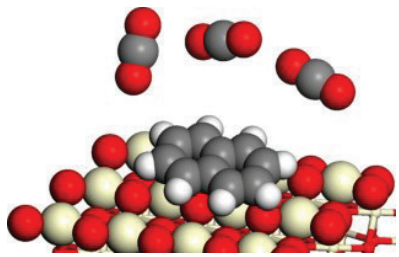


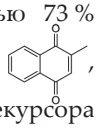
Рис. 2. Графическая иллюстрация к ссылке [20]

агентов (карбоната натрия и мочевины) и испытаны на полное окисление нафталина в интервале температур 100-350 °C [21]. Катализаторы были охарактеризованы с помощью адсорбции N_2, XRD, Raman спектроскопии, а также методом температурно-программированной редукции (TPR), XPS и DRIFTS. Церий, полученный карбонатным осаждением,продемонстрировал низкую активность, что, вероятно, связано с высокой концентрацией остаточного поверхностного карбоната, который покрывает каталитические центры и ингибирует реакцию. Было установлено, что увеличение содержания Zr активность катализаторов повышается, но до определённого предела. Дальнейшее увеличение содержания Zr выше 50% приводит к снижению активности. Авторы статьи объясняют этот эффект уменьшением количества поверхностных гидроксильных групп, что способствует адсорбции нафталина. Церий, полученный осаждением мочевины, был заметно более активен, чем полученный карбонатным осаждением. Таким образом, флуктуации активности катализатора зависят от двух факторов – увеличения кислородных вакансий, положительно влияющих на активность, и противоположный отрицательный эффект, связанный с уменьшением количества поверхностных гидроксильных групп [21] (рис. 3).

Таким образом, мы практически не обнаружили работ, которые были бы посвящены получению каких-либо ценных продуктов непосредственно из аэробного окисления нафталина. Найдена одна только работа 1982 года, авторов Westerman, D. W. B., Foster, N. R. И др., где было исследовано влияние промоторов – сульфата щелочного металла и диоксида серы на свойства катализаторов пентаоксида ванадия на силикагеле при окислении нафталина до фталевого ангидрида [22]. Было установлено, что активность и площадь поверхности катализаторов уменьшались с увеличением атомного номера щелочного металла. Селективность к парциальному окислению увеличивалась в той же последовательности. Было обнаружено, что добавление 0.01% SO_2 к нафталино-воздушной реакционной смеси повышает как активность, так и селективность катализаторов, активированных сульфатами калия, рубидия и цезия [22].

Мы хотели бы отметить и ещё один немаловажный факт – все вышеуказанные работы проводились в газовой фазе.

Рассмотрение работ по окислению нафталина пероксидом водорода проявило несколько иную картину.

Разработан рутениевый межфазный катализатор для окисления производных нафталина [23]. Окисление проводилось в водной среде без добавления какого-либо органического растворителя или кислоты. В результате реакции с хорошей селективностью были получены 1,4-замещенные нафтохиноны. В частности, из 2-метилнафталина с выходом 64 % и селективностью 73 % был получен менадион (провитамин К3)  , использующийся, как известно, в качестве прекурсора для ряда лекарственных препаратов, а также популярной кормовой добавки для домашних животных.

Исследовано окисление 1- и 2-замещенных нафталинов 30%-ным пероксидом водорода в присутствии поли(бис-1,2-дифенилен) диселенида [23]. В зависимости от используемого исходного углеводорода основными продуктами были транс-2-карбоксициннаминовая кислота и ее изомер, (1-оксо-1,3-дигидроизобензофуран-1-ил) уксусная кислота или 2-нафтойная кислота. Показано, что окисление гидроксинафталинов и является удобным способом получения транс-2-карбоновой коричной кислоты с почти количественным выходом [24].

В работе [25] изучено селективное окисление нафталина и его производных пероксидом водорода до стадии образования нафтохинонов. Установлено, что реакция может быть эффективно катализирована комплексами Ru (0.2 моль%) и соединениями фазового переноса с использованием воды в качестве растворителя. Было изучено влияние различных комплексов рутения, катализаторов фазового переноса и концентрации пероксида водорода. Для этого типа реакций не требуются кислотные растворители и высокая концентрация пероксида водорода, что выдвигает данную реакцию в число наиболее практически значимых [25] (рис. 4).

Производные гидрохинона и метоксибензола были быстро окислены кислородом до соответствующих хинонов с выходом до 99% в присутствии каталитических количеств комплексов рутения (Ru(II)(pybox-*dh*)(pydic) и иридия $Ir[(coe)_2Cl]_2$ и $Ir[(cod)Cl]_2$ [26]. В случае Ru(II)-комплекса при загрузке катализатора 0.01 моль % максимальное число молекул реагентов, превращённых одной молекулой катализатора в секунду (число оборотов катализатора) достигло 8.4×10^3 единиц. Этот рубидиевый комплекс оказался ещё более активным при пероксидным окислении оксибензолов, однако иридиевые катализаторы - нет.

Арены были селективно окислены до соответствующих хинонов с использованием рутения (2.2′,6′:2″-терпиридина) (2,6-пиридиндикарбоксилата) [Ru(tpy)(pydic] в качестве катализатора и пероксида водорода в качестве окислителя [27]. Применяя алкилированные нафталины и фенолы были получены бензо- и нафтохиноны с выходом до 93%. Из заслуживающих внимания превращений следует отметить окисление 2-метилнафталина до соответствующих хинонов с общим выходом 74% и менадиона (витамин К3) с выходом 60%. 2,3,5-Триметилбензохинон, являющийся ключевым интермедиатом для витамина Е, получен с выходом 83% [27].

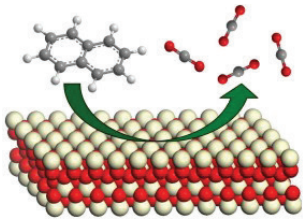


Рис. 3. Графическая иллюстрация к ссылке [21]

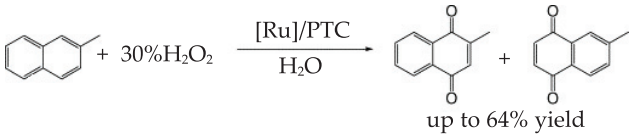


Рис. 4. Графическая иллюстрация к ссылке [25]

В статье [28] описывается окисление нафталина метахлорпербензойной кислотой, трет-бутилгидропероксидом и пероксидом водорода в присутствии различных марганец- и железосодержащих порфиринов, используемых в качестве катализаторов и имидазола в качестве сокатализатора. Рассмотрены различные комбинации катализаторов и окислителей, установлены лимиты и оптимальные условия реакции, где катализаторы демонстрируют наибольшую эффективность.

Описано окисление 2-метилнафталина пероксидом водорода в среде уксусной кислоты в присутствии нафтената марганца(II) в качестве катализатора. В оптимальных условиях при конверсии углеводорода в 75.6% был получен 2-Метил-1,4-нафтохинон с селективностью 80.0% и, соответственно, с выходом 60.5% [29].

Таким образом, по пероксидному окислению нафталинового ряда можно заключить, что в качестве прекурсоров используются в основном алкил- и окси –нафталины, реакция проводится в водной или кислой среде в присутствии различных металлсодержащих комплексов. Продуктами реакции являются нафтохиноны и карбокси-нафталины.

Как отмечалось выше, в данной работе был оттестирована эффективность углеродных нанокатализаторов в реакции окисления нафталинового ядра. При этом было использовано сразу два оксиданта – молекулярный кислород (воздух) и пероксид водорода. Ранее мы уже показали кинетическими методами, что металлсодержащие углеродные нанотрубки проявляют значительную каталитическую активность при аэробном окислении алкилароматических углеводородов [12, 30].

Экспериментальная часть

В реакции были использованы нафталин (ч.) растворитель – диметилформамид, пероксид водорода (30% водный раствор) и многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ).

Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) были синтезированы методом осаждения углеродных паров (CVD-синтез) на пиролитической установке в Центре высоких технологий при Министерстве связи и высоких технологий Азербайджана (рис. 5).

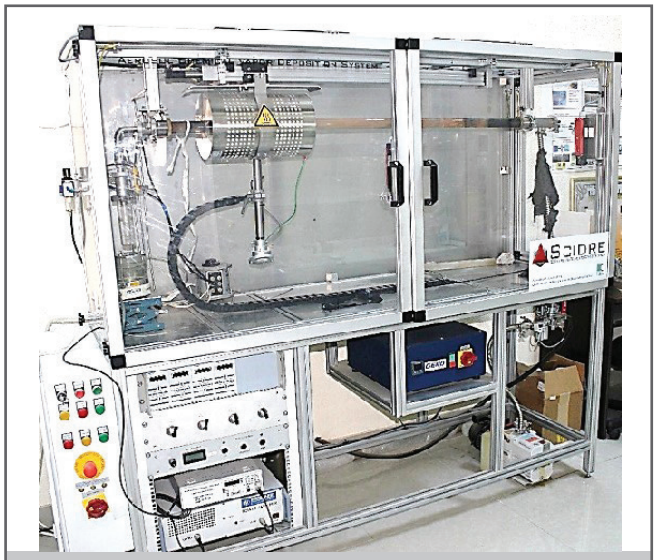


Рис. 5. Лабораторная CVD установка для синтеза углеродных нанотрубок

В качестве исходного сырья был использован толуол, катализатора – ферроцен. Методика синтеза МУНТ подробно описана в работе [31]. Полученные образцы анализировались с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и элементного анализа (EDX).

Для электронной микроскопии были использованы сканирующие электронные микроскопы JEOL JSM 6610-LV, с EDX - приставкой для элементного анализа и SEM-Miroscope «Hitachi S-3400N (Japan)».

Для идентификации продуктов окисления была использована ИК-спектроскопия. Спектры снимались на спектрофотометре Nicolet IS10 Thermo Scientific USA

Для определения общего процентного содержания железа в синтезированных МУНТ использовался метод определения зольности, описанный в ГОСТ Р 58356 2019 (Нанотрубки углеродные одностенные. Технические требования и методы испытаний). Сущность метода заключается в окислении пробы углеродного наноматериала на воздухе в тигле при температуре 950 °С, охлаждении в эксикаторе, взвешивании и вычислении массовой доли неорганических примесей. В нашем случае, в результате такой обработки МУНТ, углерод выгорает, а примеси железа и карбидов железа окисляются с образованием Fe_2O_3. Взвесив последний и зная вес исходной навески – легко рассчитать общее содержание железа в МУНТ. Перед проведением испытания пробу прогревали в термостате при 105 °С в течении 1 часа для полного удаления влаги.

Реакцию каталитического окисления нафталина молекулярным кислородом и пероксидом водорода проводили в жидкой фазе (растворители – бензол и диметилформамид) в барботажном стеклянном реакторе в интервале температур 60-80 °С в течение 4-6 часов при атмосферном давлении. Реактор – окислительная ячейка простой конструкции оказалась наиболее приемлемой для гетерогенного каталитического окисления в жидкой фазе [32]. Проточные реакторы, которые обычно используются для проведения жидкофазного окисления углеводородов и нефтяных фракций обычно снабжены фильтром Шотта, обеспечивающим равномерное распределение воздуха по объёму реакционной смеси [33, 34]. Однако, в случае использования твёрдых катализаторов, особенно нанометрового диапазона, частицы катализатора забивают отверстия фильтра и реакция протекает в нарушенном режиме со пониженной конверсией исходного углеводорода.

В найденных оптимальных условиях в реактор загружали нафталин - 4 г (0.03 моль), катализатор - 30 мг (МУНТ (3.7% Fe)) - 0.03 г, T = 343K, бензол - 30 мл + диметилформамид 50 мл и 10 мл 30% пероксида водорода и проводили окисление в потоке воздуха, который пропускали через реакционную смесь со скоростью 1.6 л/мин.

Результаты экспериментов и анализов и их обсуждение

Как показали многочисленные результаты элементного анализа (EDX) синтезированные МУНТ состоят только из двух химических элементов – углерода и железа (рис. 6). Последнее попадает в состав МУНТ из прекурсора катализатора (ферроцена) в процессе CVD синтеза и находится там в виде кластеров металлического железа и его карбидов [35]. Массовая доля железосодержащих

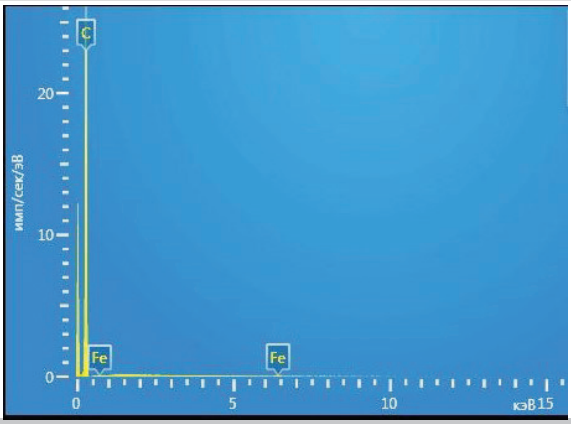


Рис. 6. Спектр энергодисперсионного анализа (EDX) образца МУНТ

примесей в МУНТ составляет как правило несколько весовых процентов [36].

Как видно из микроснимка МУНТ, средний диаметр нанотрубок лежит в пределах 61-78 nm. Наблюдаются нанотрубки как с большим, так и с меньшим диаметром. Но, это изменение диаметра имеет место при рассмотрении разных областей дислокации нанотрубок. Для каждой же отдельной углеродной наноструктуры, в рамках её длины, размер диаметра сохраняется в пределах указанной величины, в нанотрубках отсутствуют изломы, форма их симметрична и близка к прямолинейной. Из снимка также видно, что нетрубчатые структуры (кокс, сажа) присутствуют в незначительных количествах, что свидетельствует о высокой чистоте полученного материала.

В результате каталитического аэробно-пероксидного жидкофазного каталитического окисления нафталина образуются кристаллические продукты реакции (рис. 8).

Как видно из рисунка 8, продукты окисления нафталина представляют собой кристаллические гранулы разного размера – от 25-50 микрон до крупных кусков, достигающих в длину 0.5 мм.

Кристаллические продукты были подвергнуты ИК-спектральному анализу – спектр представлен на рисунке 9.

Как видно из спектра наблюдаются: -ν_{OH} = 3606 см$^{-1}$ – полоса поглощения валентных колебаний связей ОН при конденсированных ароматических структурах, ν_{CH} = 3182 и 3118 см$^{-1}$ – полосы поглощения валентных колебаний связей СН в ароматических ядрах, $\nu_{C=O}$ – интенсивные полосы поглощения симметричных и ассиметричных колебаний карбонильных групп в области 1850 и 1778 см$^{-1}$ Кроме того наблюдаются полосы поглощения в области 1285, 1265, 1239, 1058 см$^{-1}$ -νCO- и -CH- связей и ν_{δ}CH = = 890 - 695 см$^{-1}$ – неплоских деформационных колебаний в ядрах нафталина.

Таким образом, по результатам ИК-анализа можно предположить образование фталевого ангидрида и структуры нафтолов.

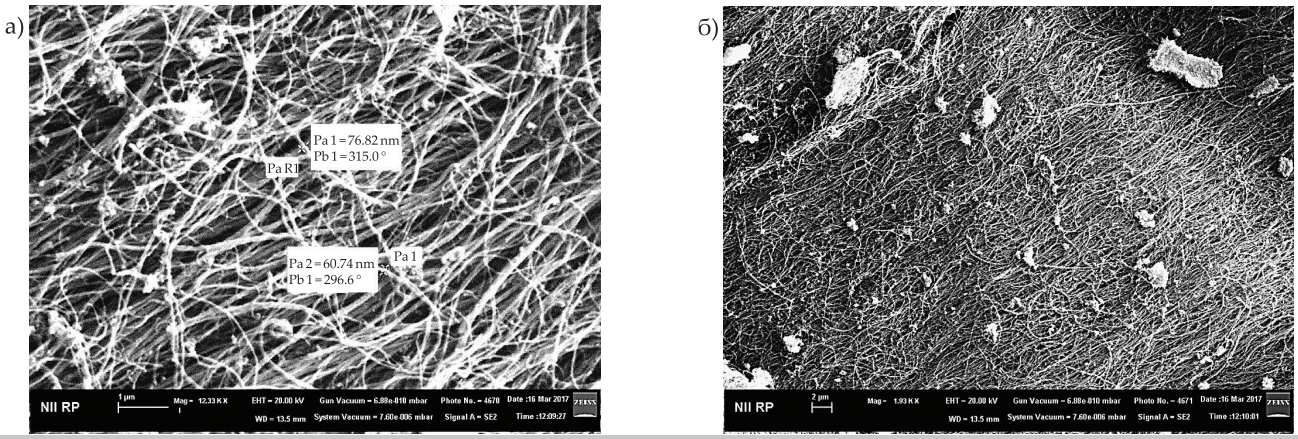


Рис. 7. СЭМ снимок МУНТ (разрешение 1 мкм (а) и 2 мкм (б)

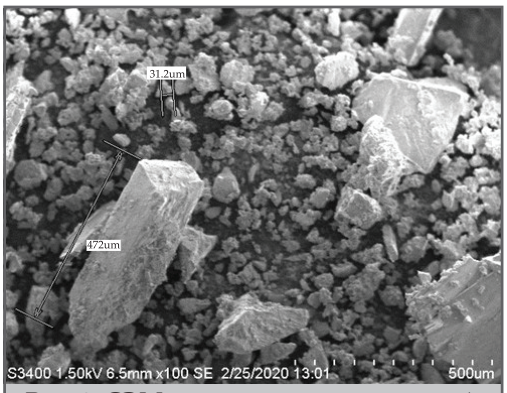


Рис. 8. СЭМ снимок продуктов аэробно-пероксидного окисления нафталина. Катализатор окисления – Fe@МУНТ (Fe = 3.7 масс.%), T °C = 343K

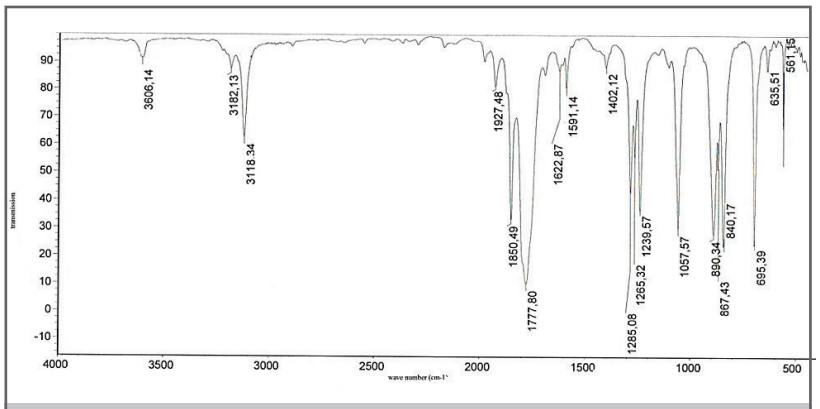
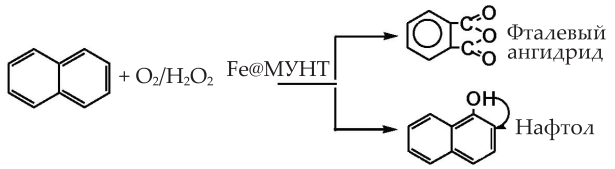


Рис. 9. ИК-спектр продуктов аэробно-пероксидного окисления нафталина в жидкой фазе в присутствии катализатора Fe@МУНТ

Схематически, реакцию каталитического аэробно-пероксидного жидкофазного каталитического окисления нафталина в присутствии Fe@МУНТ можно представить следующим образом:



В этой реакции реализуется оригинальное проявление реакции Фентона, когда ионы железа в составе МУНТ, взаимодействуя с пероксидом водорода, активно участвуют в генерировании радикалов [37], а углеродная подложка обеспечивает ускоренный перенос активных частиц и электронов с катализатора на субстрат. В результате этих элементарных актов многократно возрастает скорость зарождения и разветвления цепи окисления с образованием молекулярных продуктов при пониженных температурах и атмосферном давлении.

Выводы

1. Рассмотрены возможности углеродного нанокатализа в аэробно-пероксидном окислении жидкофазном окислении нафталина в присутствии железосодержащих многостенных углеродных нанотрубок Fe@МУНТ
2. Установлено, что в достаточно мягких условиях – температуре 343К и атмосферном давлении реакция активно катализируется с образованием фталевого ангидрида и нафтолов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант №EİF-MQM-ETS-2020-1(35)-08/05/4-M-05,

Литература / References

1. Stahl, S. S., Alsters, P. L. (Eds.). (2016). Liquid phase aerobic oxidation catalysis: industrial applications and academic perspectives. *John Wiley & Sons*.

2. Suresh, A. K., Sharma, M. M., Sridhar, T. (2000). Engineering aspects of industrial liquid-phase air oxidation of hydrocarbons. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 39(11), 3958-3997.

3. Mills, P. L., Chaudhari, R. V. (1999). Reaction engineering of emerging oxidation processes. *Catalysis Today*, 48(1-4), 17-29

4. Sheldon, R. A., Dakka, J. (1994). Heterogeneous catalytic oxidations in the manufacture of fine chemicals. *Catalysis Today*, 19(2), 215-245.

5. Litvintsev, I. Yu. (2004). Oxidation processes in industrial organic chemistry. *Soros Educational Journal*, 8(1), 24-31.

6. Nagiev, T. M. (2007). Coherent synchronized oxidation reactions by hydrogen peroxide. Monograph. *Amsterdam: Elsevier*.

7. Zeynalov, E. B., Nagiyev, T. M. (2015). Enzymatic catalysis of hydrocarbons oxidation «in vitro» (review). *Chemistry & Chemical Technology*, 9(2), 157-164.

8. Alimardanov, Kh. M., Velieva, F. M., Garibov, N. I., Musaeva, E. S. (2020). Kinetic regularities of liquid-phase oxidation of styrene with hydrogen peroxide in the presence of polyoxotungstate. *Journal of Applied Chemistry*, 93(5), 722-734.

9. Zeynalov, E. B. (2016). Carbon nano-dimensional catalysts for oxidation of hydrocarbons by hydrogen peroxide (a review). *Azerbaijan Chemical Journal*, 3, 175-183.

10. Zeynalov, E., Nagiyev, T., Friedrich, J., Magerramova, M. (2018). Carbonaceous nanostructures in hydrocarbons and polymeric aerobic oxidation mediums / In: *Fullerenes, graphenes and nanotubes: A pharmaceutical approach. (Ed.) A. M. Grumezescu. Elsevier – William Andrew Publishing House*, Ch. 16, 631-681.

11. Zeynalov, E. B., Huseynov, E. R. (2018). Nanocatalisis. Emphases. *Azerbaijan Chemical Journal*, 2, 40-43.

12. Zeynalov, E. B., Allen, N. S., Salmanova, N. I., Vishnyakov, V. M. (2019). Carbon nanotubes catalysis in liquid-phase aerobic oxidation of hydrocarbons: Influence of nanotube impurities. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 127(4), 245-251.

13. Kim, S. C. (2002). The catalytic oxidation of aromatic hydrocarbons over supported metal oxide. *Journal of Hazardous Materials*, 91(1-3), 285-299.

14. Raja, R., Ratnasamy, P. (1997). Selective oxidation of aromatic hydrocarbons over copper complexes encapsulated in molecular sieves / In: *Studies in surface science and catalysis. Elsevier*, Vol. 105, 1037-1044.

15. Gao, J., Tong, X., Li, X., et al. (2007). The efficient liquid-phase oxidation of aromatic hydrocarbons by molecular oxygen in the presence of MnCO3. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 82(7), 620-625.

16. Shie, J. L., Chang, C. Y., Chen, J. H., et al. (2005). Catalytic oxidation of naphthalene using a Pt/Al_2O_3 catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 58(3-4), 289-297.

17. Bampenrat, A., Meeyoo, V., Kitiyanan, B., et al. (2008). Catalytic oxidation of naphthalene over CeO_2–ZrO_2 mixed oxide catalysts. *Catalysis Communications*, 9(14), 2349-2352.

18. Garcia, T., Solsona, B., Taylor, S. H. (2006). Naphthalene total oxidation over metal oxide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66(1-2), 92-99.

19. Clarke, T. J., Kondrat, S. A., Taylor, S. H. (2015). Total oxidation of naphthalene using copper manganese oxide catalysts. *Catalysis Today*, 258, 610-615.

20. Aranda, A., Agouram, S., López, J. M., et al. (2012). Oxygen defects: The key parameter controlling the activity and selectivity of mesoporous copper-doped ceria for the total oxidation of naphthalene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, 77-88.

21. Sellick, D. R., Aranda, A., García, T., et al. (2013). Influence of the preparation method on the activity of ceria zirconia mixed oxides for naphthalene total oxidation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 132, 98-106.

22. Westerman, D. W. B., Foster, N. R., Wainwright, M. S. (1982). The role of alkali metal sulphates in the oxidation of naphthalene to phthalic anhydride. *Applied Catalysis*, 3(2), 151-160.

23. Shi, F., Tse, M. K., Beller, M. (2007). A novel and convenient process for the selective oxidation of naphthalenes with hydrogen peroxide. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 349(3), 303-308.

24. Giurg, M., Syper, L., Młochowski, J. (2004). Hydrogen peroxide oxidation of naphthalene derivatives catalyzed by poly (bis-1, 2-diphenylene) diselenide. *Polish Journal of Chemistry*, 78(2), 231-248.

25. Shi, F., Tse, M. K., Beller, M. (2007). Selective oxidation of naphthalene derivatives with ruthenium catalysts using hydrogen peroxide as terminal oxidant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 270(1-2), 68-75.

26. Iwasa, S., Fakhruddin, A., Widagdo, H. S., Nishiyama, H. (2005). A rapid and efficient synthesis of quinone derivatives: Ru (II)-or Ir (I)-catalyzed hydrogen peroxide oxidation of phenols and methoxyarenes. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 347(4), 517-520.

27. Wienhoefer, G., Schroeder, K., Moeller, K., et al. (2010). A novel process for selective ruthenium-catalyzed oxidation of naphthalenes and phenols. *Advanced Synthesis & Catalysis*, 352(10), 1615-1620.

28. Khavasi, H. R., Safari, N. (2005). Effects of metal and porphyrin structure on the yield and chemoselectivity of naphthalene oxidation: a comparative study for manganese and iron. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 9(02), 75-81.

29. Yan, T., Hong, M., Niu, L., et al. (2012). Manganese (II) naphthenate as effective catalyst for the clean oxidation of 2-methylnaphthalene by hydrogen peroxide. *Research on Chemical Intermediates*, 38(8), 1839-1846.

30. Zeynalov, E. B., Huseynov, A. B., Huseynov, E. R., et al. (2021). Impact of as-prepared and purified multi-walled carbon nanotubes on the liquid-phase aerobic oxidation of hydrocarbons. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(4), 479-485.

31. Abdullayeva, S. H., Musayeva, N. N., Frigeri, C., et al. (2015). Characterization of high quality carbon nanotubes synthesized via Aerosol –CVD. *Journal of Advances in Physics*, 11(3), 3229–3240.

32. Emanuel, N. M., Denisov, E. T., Maizus, Z. K. (1967). Liquid phase oxidation of hydrocarbons. *New York: Plenum Press*.

33. Zeynalov, B. K. (1964). Oxidation of paraffinic distillate and ways of the oxidation products practical usage. *Baku: Azerneshr*.

34. Zeynalov, E., Friedrich, J., Meyer-Plath, A., et al. (2013). Plasma-chemically brominated single-walled carbon nanotubes as novel catalysts for oil hydrocarbons aerobic oxidation. *Applied Catalysis A*, 454, 115–118.

35. Zeynalov, E. B., Allen, N. S., Salmanova, N. I., Vishnyakov, V. M. (2019). Carbon nanotubes catalysis in liquid-phase aerobic oxidation of hydrocarbons: Influence of nanotube impurities. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 127(4), 245-251.

36. Zeynalov, E. B., Huseynov, A. B., Huseynov, E. R., et al. (2021). Impact of as-prepared and purified multi-walled carbon nanotubes on the liquid-phase aerobic oxidation of hydrocarbons. *Chemistry & Chemical Technology*, 15(4), 479-485.

37. Duesterberg, C. K., Cooper, W. J., Waite, T. D. (2005). Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen. *Environmental Science & Technology*, 39(13), 5052-5058.

Аэробно-пероксидное окисление нафталина в присутствии переходного металла на наноуглеродном носителе

Э. Б. Зейналов[1], Я. М. Нагиев[1], А. Б. Гусейнов[1], М. И. Надири[1], А. Д. Гулиев[2], Н. И. Салманова[3], М. Х. Аббасов[1], Ф. Б. Назаров[3], Р. Р. Апаева[1]

[1]Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

[2]Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю. Г. Мамедалиева, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

[3]НИИ «Геотехнологические проблемы нефти, газа и химия», Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

Реферат

Статья описывает результаты аэробно-пероксидного каталитического окисления нафталина в присутствии железосодержащих многостенных углеродных нанотрубок Fe@МУНТ. Активная наноуглеродная подложка, содержащая атомы α- железа и карбиды реализует по реакции Фентона активное образование активных частиц и интенсивное окисление углеводорода в достаточно мягких условиях. Установлено, что интервале температур 333-353K, в присутствии пероксида водорода (30% водный раствор) и Fe@МУНТ (Fe ≈ 3.7 масс.%) и интенсивном токе воздуха, реакция протекает без разрушения циклической структуры молекулы с преимущественным образованием фталевого ангидрида и нафтола. Идентификация функциональных групп основных целевых продуктов проведена методом ИК-спектроскопии. Полученные результаты могут быть предложены для дальнейшего развития таких исследований и приведения в соответствие со стандартами промышленного процесса.

Ключевые слова: аэробное окисление углеводородов; окисление нафталина; пероксид водорода; многостенные углеродные нанотрубки; наноуглеродный катализ; система Фентона; кислородсодержащие ароматические соединения.

Nanokarbon daşıyıcısında keçid metalının iştirakı ilə naftalinin aerob-peroksid oksidləşməsi

E. B. Zeynalov[1], Y. M. Nağıyev[1,3], A. B. Hüseynov[1], M. İ. Nadiri[1], A. D. Quliyev[2], N. İ. Salmanova[4], M. H. Abbasov[1,3], F. B. Nəzərov[4], R. R. Apayeva[1]

[1]AMEA-nın akad. Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

[2]AMEA-nın akad. Y.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

[3]Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti, Bakı, Azərbaycan

[4]ADNSU-nun Neftin Qazın Geotexnoloji Problemləri və Kimya İnstitutu, Bakı, Azərbaycan

Xülasə

Məqalədə dəmir tərkibli çoxdivarlı karbon nanoborularının (Fe@ÇDKNB) iştirakı ilə naftalinin aerob-peroksid katalitik oksidləşməsinin nəticələri təsvir edilmişdir. Tərkibində α-dəmir atomları və karbidlər olan nanokarbon substratı Fenton reaksiyasına görə aktiv hissəciklərin əmələ gəlməsini və intensiv olaraq, kifayət qədər yumşaq şəraitdə karbohidrogenin oksidləşməsini həyata keçirir. Müəyyən edilmişdir ki, 333-353K temperatur diapazonunda, hidrogen peroksid (30% sulu məhlul), Fe@ÇDKNB (Fe ≈ 3.7 kütlə%) və intensiv hava axınının iştirakında reaksiya ilkin molekulun tsiklik quruluşunun pozulmaması ilə davam edir, alınan oksidatda ftal anhidridi və naftol-1 üstünlük təşkil edir. Əsas məhsulların funksional qrupları IQ- spektroskopiya üsulu ilə müəyyən edilmişdir. Alınan nəticələr belə tədqiqatların daha da inkişaf etdirilməsi və sənaye proseslərinin standartlarına uyğunlaşdırılması üçün təklif edilə bilər.

Açar sözlər: karbohidrogenlərin aerob oksidləşməsi; naftalinin oksidləşməsi; hidrogen peroksid; çoxdivarlı karbon nanoboruları; nanokarbon katalizi; Fenton sistemi; oksigen tərkibli aromatik birləşmələr.