ISSN 1563-0331
eISSN 2312-7554

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

ҚазҰУ ХАБАРШЫСЫ

ХИМИЯ СЕРИЯСЫ

КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени АЛЬ-ФАРАБИ

ВЕСТНИК КазНУ

СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

CHEMICAL BULLETIN

OF KAZAKH NATIONAL UNIVERSITY

№ 2 (101)

Алматы
"Қазақ университеті"
2021

Министерство информации и коммуникаций
Республики Казахстан
Основан 04.05.2017 г.

Регистрационное свидетельство № 16499-Ж

Выходит 4 раза в год
(март, июнь, сентябрь, декабрь)

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА «ВЕСТНИК КАЗНУ. СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ»

НАУЧНЫЙ РЕДАКТОР

Кенесов Булат Нурланович
кандидат химических наук, профессор, директор Центра физико-химических методов исследования и анализа
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ЗАМЕСТИТЕЛЬ НАУЧНОГО РЕДАКТОРА

Уралбеков Болат Муратович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ОТВЕТСТВЕННЫЙ СЕКРЕТАРЬ

Адильбекова Акбота Оразбакеевна
кандидат химических наук, доцент
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)
editor@bulletin.chemistry.kz

ТЕХНИЧЕСКИЙ СЕКРЕТАРЬ

Бакайкина Надежда
МНС Центра физико-химических методов исследования и анализа КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ЧЛЕНЫ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ:

Виталий Хуторянский
PhD
Университет Рединга (Великобритания Англия)

Корулькин Дмитрий Юрьевич
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Аппазов Нурбол Орынбасарулы
кандидат химических наук, профессор, заместитель генерального директора Казахского научно-исследовательского института рисоводства им. Ибрая Жахаева (г. Алматы, Казахстан)

Карлсен Ларс
доктор наук, профессор
Awareness Center, Роскильде (Дания)

Дженизян Тьерри
PhD, профессор
Center of Microelectronics in Provence, MINES Saint-Étienne (Франция)

Турдеан Грациелла
PhD, ассоциированный профессор
University «Babes-Bolyai», Cluj-Napoca (Румыния)

Шмаков Сергей Николаевич
кандидат химических наук
Университет Коннектикута, США

Сейлханова Гульзия Амангельдыевна
доктор химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Галеева Алина Кулбаевна
кандидат химических наук, заведующая кафедрой Аналитической, коллоидной химии и технологии
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Козиел Яцек Адам
PhD, профессор
Университет штата Айова (США)

Надиров Рашид Казимович
кандидат химических наук, профессор
КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

Тасибеков Хайдар Сулейманович
кандидат химических наук, ассоц. профессор,
декан факультета химии и химической технологии КазНУ им. аль-Фараби (г. Алматы, Казахстан)

ВЕСТНИК КАЗНУ
СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ

№ 2 (101)

Редакторы: *Адильбекова А.О., Уралбеков Б.М., Кенесов Б.Н.*
Компьютерная верстка: *Бакайкина Н.В.*

ИБ №14630

Формат 60x84 1/8. Бумага офсетная. Печать цифровая.
Заказ №6090. Тираж 500 экз. Цена договорная.
Издательский дом «Қазақ университеті»
Казахского национального университета имени аль-Фараби,
г. Алматы, пр. аль-Фараби, 71, КазНУ.
Отпечатано в типографии издательского дома «Қазақ университеті».

© КазНУ им. аль-Фараби, 2021

ИБ №14630

Пішімі 60x84 1/8. Офсетті қағаз. Сандық басылыс.
Тапсырыс №6090. Таралымы 500 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі,
Алматы қ., әл-Фараби даңғылы, 71.
«Қазақ университеті» баспа үйінің баспаханасында басылды.

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2021

Ultrasound-assisted dewatering of crude oil from Kumkol oilfield

Zh.K. Nadirova[1], O.P. Ivakhnenko[2], M.K. Zhantasov[1], G.Zh. Bimbetova[1], K.S. Nadirov[1*]

[1]M. Auezov South Kazakhstan University, Shymkent, Kazakhstan
[2]Heriot-Watt University, Edinburgh, Great Britain
[*]E-mail: *nadirovkazim@mail.ru*

Reducing the water content of crude oil is a necessary step in preparing oil for transportation and processing. This task is complicated by the presence of stable water-in-oil emulsions. The most widely used approach to oil demulsification is exploring chemical demulsifiers. However, the high cost and impossibility of regenerating the latter require the search for new ways to destroy water-oil emulsions. One of the promising areas is the use of ultrasound. This paper presents the results of studies on the ultrasonic treatment of four samples of emulsions with different water content (8.74; 15; 25 and 30 vol.%) based on oil from the Kumkol oilfield (Kazakhstan). Samples of emulsions were subjected to ultrasonic action at a frequency of 40 kHz for 5-60 min at a temperature of 70±1°C, followed by settling for 40 min at the indicated temperature. The influence of the initial water content in the emulsion, the acoustic intensity, as well as the duration of ultrasonic treatment on the dewatering ratio was investigated. It was found that the residual water content in the oil was 5.04- 7.82 vol.%. Ultrasonic treatment of crude oil from the Kumkol oilfield can be used for preliminary dewatering, to subsequently reduce the consumption of chemical demulsifiers.

Keywords: crude oil; water-oil emulsion; demulsification; ultrasonic treatment; demulsification ratio.

Құмкөл кен орнының шикі мұнайын ультрадыбыс көмегімен сусыздандыру

Ж.К. Надирова[1], О.П. Ивахненко[2], М.К. Жантасов[1], Г.Ж. Бимбетова[1], К.С. Надиров[1*]

[1]М. Әуезов атындағы Оңтүстік Қазақстан университеті, Шымкент, Қазақстан
[2]Херриот-Ватт университеті, Эдинбург, Ұлыбритания
[*]E-mail: *nadirovkazim@mail.ru*

Шикі мұнайдағы су құрамының төмендеуі мұнайды тасымалдауға және қайта өңдеуге дайындау кезіндегі қажетті операция болып табылады. Бұл мәселе «мұнайдағы су»сияқты тұрақты эмульсиялардың болуымен қиындатылған. Мұнайдың деэмульсациясы үшін ең көп қолданылатын әдіс - химиялық деэмульгаторларды қолдану. Алайда, олардың құнының жоғары болуы және қайта қалпына келмегендіктен мұнай-сулы эмульгаторларды ыдыратудың жаңа жолдарын іздестіруді талап етеді. Ультрадыбысты қолдану перспективалық бағыттардың бірі болып табылады. Осы жұмыста Құмкөл (Қазақстан) кен орнының мұнайы негізінде құрамындағы су мөлшері әртүрлі болатын (8,74; 15; 25 және 30 көлемдік %) эмульсиялардың төрт үлгісін ультрадыбыстық өңдеудің зерттеу нәтижелері ұсынылған. Эмульсиялардың үлгілері 70±1°С температурада 5-60 минут ішінде 40 кГц жиілікте ультрадыбыстық әсерге ұшырап, кейіннен осы температурада 40 минут тұндырылды. Эмульсиядағы судың бастапқы құрамының, ультрадыбыстық қарқындылығының, сондай-ақ эмульсияның дегидратация дәрежесіне ультрадыбыстық өңдеу ұзақтығының әсері зерттелді. Мұнайдағы судың қалдық мөлшері 5,04-7,82 көлем %. анықталынды. Құмкөл кен орнының шикі мұнайын ультрадыбыстық өңдеу химиялық деэмульгаторлардың шығынын азайту мақсатында алдын ала дегидратация үшін пайдаланылуы мүмкін.

Түйін сөздер: шикі мұнай; су-мұнай эмульсиясы; деэмульсация; ультрадыбыстық өңдеу; деэмульсация дәрежесі.

Обезвоживание сырой нефти месторождения Кумколь с использованием ультразвука

Ж.К. Надирова[1], О.П. Ивахненко[2], М.К. Жантасов[1], Г.Ж.Бимбетова[1], К.С. Надиров[1*]

[1]Южно-Казахстанский университет им. М. Ауэзова, Шымкент, Казахстан
[2]Университет Херриот-Ватт, Эдинбург, Великобритания
[*]E-mail: *nadirovkazim@mail.ru*

Снижение содержания воды в сырой нефти является необходимой операцией при подготовке нефти к транспортировке и переработке. Эта задача осложнена наличием устойчивых эмульсий типа «вода в нефти». Наиболее широко используемым подходом к деэмульсации нефти является использование химических деэмульгаторов. Однако дороговизна и невозможность регенерации последних требует поиска новых путей разрушения водонефтяных эмульсий. Одним из перспективных направлений представляется использование ультразвука. В настоящей работе представлены результаты исследований по ультразвуковой обработке четырех образцов эмульсий с разным содержанием воды (8,74; 15; 25 и 30 об.%) на основе нефти месторождения Кумколь (Казахстан). Образцы эмульсий подвергались ультразвуковому воздействию частотой 40 кГц в течение 5-60 мин при температуре 70±1°С с последующем отстаиванием в течение 40 мин при указанной температуре. Исследовалось влияние исходного содержания воды в эмульсии, интенсивности ультразвука, а также продолжительности ультразвуковой обработки на степень обезвоживания эмульсии. Найдено, что остаточное содержание воды в нефти составило 5,04-7,82 об.%. Ультразвуковая обработка сырой нефти месторождения Кумколь может быть использована для предварительного обезвоживания, с целью последующего снижения расхода химических деэмульгаторов.

Ключевые слова: сырая нефть; водонефтяная эмульсия; деэмульсация; ультразвуковая обработка; степень деэмульсации.

(2021) Chem Bull Kaz Nat Univ 2:4-10

CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/

UDC 665.662

https://doi.org/10.15328/cb1217

Ultrasound-assisted dewatering of crude oil from Kumkol oilfield

Zh.K. Nadirova[1], O.P. Ivakhnenko[2], M.K. Zhantasov[1], G.Zh. Bimbetova[1], K.S. Nadirov[1*]

[1]M. Auezov South Kazakhstan University, 5 Tauke Khan Ave., Shymkent 160012, Kazakhstan
[2]Heriot-Watt University, Campus The Avenue, Edinburgh EH14 4AS, Great Britain
*E-mail: *nadirovkazim@mail.ru*

1. Introduction

The oil obtained from wells (crude oil) always contains water, as well as salts dissolved in it. These impurities cause serious difficulties in the processing and transportation of crude oil and also lead to equipment corrosion. In this sense, before being transported and used in refining operations, the content of water (and, consequently, salts) should be significantly reduced until acceptable values are reached (usually, no more than 1 vol.% of water). This task is very difficult due to the presence of so-called stable water-in-oil (W/O) emulsions [1-4]. For the successful separation of water from oil, it is necessary to destroy the emulsions; while water droplets coalesce, form larger globules, and are settled by gravity (preferably at elevated temperatures).

The most common method for crude oil pretreatment is chemical demulsification [5-10]; the use of commercial chemical demulsifiers achieves dewatering rates above 90% [5,6]. However, chemical reagents are costly and not recyclable after adding to the oil. Besides, a part of chemical demulsifiers, contained in separated water, is added to the wastewater, thereby polluting it. Therefore, alternative ways of crude oil dewatering are extremely important. One of the possible options of crude oil pre-treatment is the use of ultrasound (US) [11-15]. This approach is considered a good method for crude oil dewatering/demulsification from the position of environmental protection.

The displacement effect underlies the mechanism of crude oil demulsification using US irradiation [16]. Under the conditions of US treatment, the water and oil drops move, gather and collide, forming bigger globules; under the influence of gravity, water droplets are settled, thereby separating from the oil.

Despite the promise of this line of research, the reports about systematic investigations of US demulsification are limited up to now. In this work, we investigated the applicability of US treatment of crude oil of Kumkol oilfield (Kazakhstan). To the best of our knowledge, there are no papers in reputable journals dealing with US pre-treatment of crude oil of Kumkol oilfield in order to reduce water content in the W/O emulsion.

2. Experiment

2.1 Preparation and characterization of W/O emulsion

Water-in-oil (W/O) emulsions were prepared using a crude oil supplied from Kumkol oilfield (Kazakhstan) with the following characteristics (provided by the supplier): density (20°C) 819 kg/m^3; kinematic viscosity (20°C) 9.4 mm^2/s; water content 8.74 vol.%; salt content 102 kg/m^3; asphaltenes content 0.49 wt.%. To prepare W/O emulsions with different water content, a pre-determined amount of 102 g/L NaCl aqueous solution was added to the initial sample; the mixture was stirred using a mechanical stirrer (Mslos18-23) at 2800 rpm for 10 min. The droplet size distribution (DSD) in as-prepared W/O emulsion was measured by the light scattering technique (Mastersizer 2000, Malvern). Light microimages were taken using an optical microscope Levenhuk D 70L.

2.2 Experimental process

For all ultrasound-assisted demulsification experiments, 100 ml of as-prepared W/O emulsion sample was placed in a graduated glass bottle, and the bottle was introduced into the centre of the ultrasonic bath («Specos» V-40, Russia). Ultrasound (US) exposure (frequency of 40 kHz) was applied to the content of a bottle for 5, 10, 20, 30, 40, 50 and 60 min at 70±1°C. The acoustic intensity was varied from 0.25 W/cm^3 (that means US

© 2021 Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

power 25 W taking into account the volume of emulsion in our case) to 1.25 W/cm^3. After the US treatment, a bottle was transferred to a water bath (70±1°C) and was kept there for 40 min. To monitor the process of phases separation, the position of the water/emulsion interface was used.

The demulsification ratio (D) was calculated from the following equation:

$$D\ (\%) = \frac{V_{sw}}{V_{ow}} \times 100\% \quad (1)$$

Where V_{sw} and V_{ow} are the volume of separated water and the emulsion's original volume of water, respectively.

In the case of determining the demulsification ratio without using US irradiation, W/O emulsion was placed water bath (70°C) and was kept there for 40 min, as in the case of US treated samples.

The relative demulsification efficiency (ψ) was calculated by using the following equation:

$$\psi = \frac{D_{us}}{D_g} \quad (2)$$

Where D_{us} and D_g are the demulsification ratios for US forced and without US treatment (i.e. caused by gravitational sedimentation of water droplets), respectively.

Residual water content in the emulsion was determined by using the Dean-Stark method.

For each case, the experiments were conducted three times to obtain the mean as well as the standard deviation of the D. In cases where the D value deviated by more than two standard deviations from the mean, the corresponding experiment was repeated. All figures show the means for three obtained values.

3. Results and Discussion

It is known from the literature that the use of a frequency of US irradiation above 45 kHz is impractical for crude oil demulsification [17]; therefore this parameter was kept constant. The influence of the following factors on the process of dewatering of oil emulsion was investigated: US treatment duration, initial water content, as well as acoustic intensity.

3.1 The effect of ultrasound exposure duration and initial water content on the demulsification ratio

Preliminary experiments have shown that the coalescence of water droplets in the emulsion begins already in the first minutes of US exposure. Therefore, the duration of US treatment was varied from 5 to 60 min.

Figure 1 demonstrates the dependence of the demulsification ratio on the US treatment duration for an emulsion with different initial water content (8.74% (initial emulsion, without adding NaCl aqueous solution); 15%; 25%; 30%). The acoustic intensity was settled at 0.75 W/cm^3. The values of D at time = 0 means demulsification ratio without US treatment.

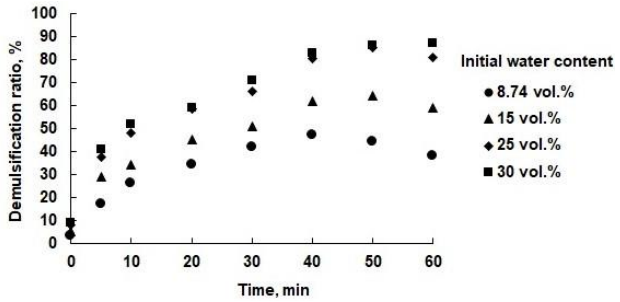


Figure 1 – The effect of US exposure duration and initial water content on demulsification ratio of the W/O emulsion (US frequency 40 kHz, acoustic intensity 0.75 W/cm^3)

As can be observed in Figure 1, with an increase in the US treatment duration, the demulsification ratio (D) began also to increase, up to 40 minutes. Further changes in the D values depended on the initial water content of the emulsion: for the initial emulsion (with the lowest water content), with the US treatment duration exceeding 40 min, the D value dropped and reached 29% at 60 min (the maximum D value was 41% at 40 min). For emulsions with a higher initial water content (15, 25 and 30 vol.%), the D values practically did not fall over time and reached a plateau. It took a long time (40 min or more) for water droplets to aggregate and form larger drops. But an excessively long time of US exposure raise the temperature of W/O emulsion and the acoustic cavitation threshold is reduced. In this case, the formed large water droplets are dispersed again, which reduces the demulsification ratio. Increasing the initial water content increases the acoustic cavitation threshold and the effect of decreasing D becomes weaker.

An increase in the demulsification ratio with an increase in the initial water content in our experiments is in good agreement with the literature data [17,18]. The more water droplets are in the same volume of the emulsion, the easier it is for these droplets to combine to form larger droplets. Further, under the influence of gravity, these droplets settle, ensuring the separation of the emulsion.

Several components of oil, in particular, asphaltenes, resin, macromolecular paraffins, and other natural emulsifiers are responsible for the formation of W/O emulsions. These components, being adsorbed at the water-oil interface, prevent the coalescence of water droplets. Thus, another reason for the increase in the demulsification rate is a decrease in the concentration of natural demulsifiers in artificially created emulsions upon dilution with water of the original W/O sample.

Besides, it was expected that as-prepared model emulsions (in our case, emulsions with a water content of 15, 25, and 30 vol.%) undergo easier destruction due to less adsorption of natural demulsifiers at the W/O interface.

However, in [13] the opposite picture was observed: with an increase in the initial water content in the emulsion, the demulsification ratio value decreased with the same characteristics of the US treatment. The authors of this article gave the following explanation for the observed phenomenon: the increase of initial water content requires more US waves to the convergence of water droplets and it is expected that with constant US exposure parameters, an increase in the initial water content should reduce the demulsification ratio.

Figure 2 depicts the influence of initial water content and US treatment duration on relative demulsification efficiency (ψ).

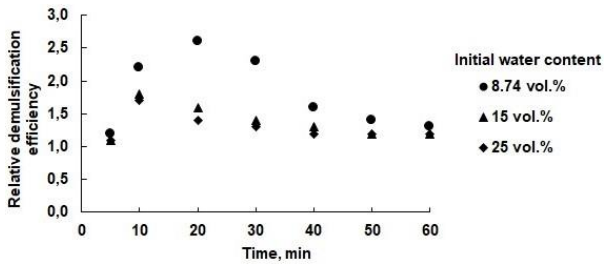


Figure 2 – Influence of initial water content and US treatment duration on relative demulsification efficiency

For all three of studied emulsion samples, with an increase in the duration of US irradiation from 5 to 10 min, the value of ψ increased, and this effect was manifested the stronger, the lower was the initial concentration of water in the emulsion (increase in ψ by 82, 64 and 55% for 8.74, 15 and 25 vol.% of water, accordingly). A further increase in the duration of US irradiation to 20 min increased the value of ψ by a factor of 2.2 for an emulsion containing 8.74 vol.% of water. For the other two emulsions with higher water content, the value of ψ decreased; at US irradiation time of 60 min, the relative demulsification efficiency for all three emulsion samples was approximately close (1.20-1.25). Since the ψ value illustrates the contribution of the ultrasonic component in comparison with the contribution of gravitational settling (that is, in natural conditions), it can be concluded that the effect of ultrasonic exposure is stronger for an emulsion with relatively low water content. Indeed, the lower the content of water droplets, the lower the likelihood of their coalescence and subsequent precipitation. Upon reaching a certain threshold value of the emulsion processing time US (60 min in our case), the effect of the initial water content is levelled and the degree of influence of the ultrasonic component on demulsification efficiency becomes practically the same for samples with different water content.

3.2 The effect of acoustic intensity on the demulsification ratio

The dependence of the W/O demulsification ratio on the acoustic intensity applied to the sample is presented in Figure 3 (a, b).

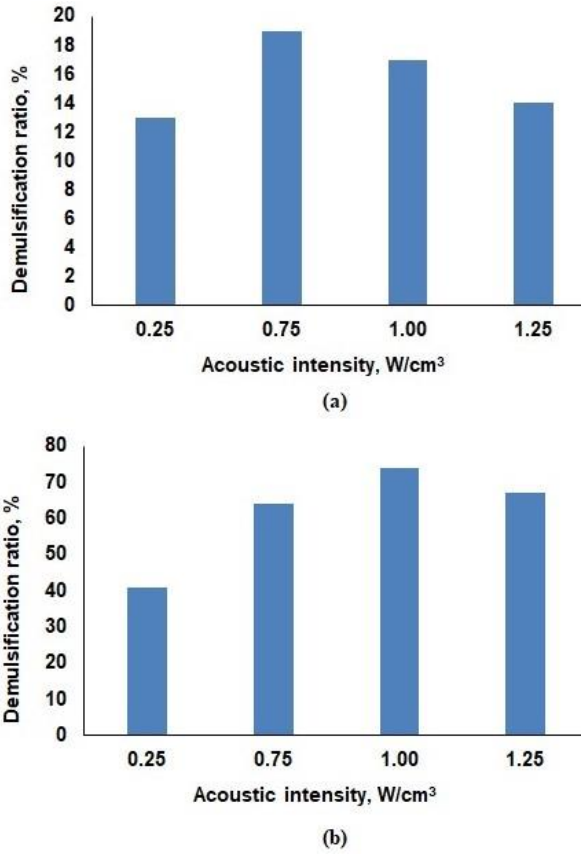


Figure 3 – The effect of acoustic intensity on demulsification rate of the W/O emulsion (US frequency 40 kHz, US exposure duration 40 min, initial water content 8.74 (a) and 30 (b) vol.%)

As shown in Figure 3, the enhance of acoustic intensity from 0.25 to 0.75 W/cm^3 increases the demulsification ratio at the constant value of US treatment duration (40 min) for both W/O samples. A further change in the D depended on the initial water content in the emulsion. For an emulsion containing 8.74 vol.% water, an increase in acoustic intensity negatively affected the demulsification ratio (Figure 3, a). In the case of a 30 vol.% water content, the D value increases with acoustic intensity up to 1.00 W/cm^3 and then decreases (Figure 3, b). This circumstance is apparently explained by the following. Under the influence of US radiation, water droplets move chaotically, while the probability of collision of water droplets with the formation of larger globules increases. However, US radiation can also lead to disaggregation of water droplets and their dispersion in oil; at the same time, the efficiency of the water-oil separation process becomes lower.

3.3 The effect of water content in emulsion and US irradiation on median drop size of water

The median drop size distribution (DSD, D(0.5)) of water in initial W/O emulsions was found to be dependent on the water content of the emulsion (Table 1).

The data presented in Table 1 explain the more than threefold increase in the demulsification ratio for an emulsion with 30 vol.% of water compared to that containing 8.74 vol.% of water (Figure 3). As can be seen from the Table, with an increase in water content by 3.43 times (from 8.74 to 30 vol.%), the average diameter of water droplets increases only 1.34 times. If we assume that the water droplets are spherical, the droplet volume increases 2.43 times. Thus, with an increase in the water content in the emulsion, the number of water droplets in the same volume of the emulsion increases; accordingly, the probability of droplet coalescence grows when exposed to ultrasound.

After applying US irradiation, the water droplet size increased for all tested emulsion samples (see Figure 4 in case of 8.74 vol.% of water and US treatment duration of 40 min).

Figure 4 demonstrates that US irradiation leads to the coarsening of water droplets in the emulsion, ensuring the subsequent W/O separation under gravity.

Table 1 – Median drop size distribution (DSD, D(0.5)) of water in initial W/O emulsions

Initial water content, vol.%	8.74	15	25	30
DSD, D(0.5), µm	29	34	38	39

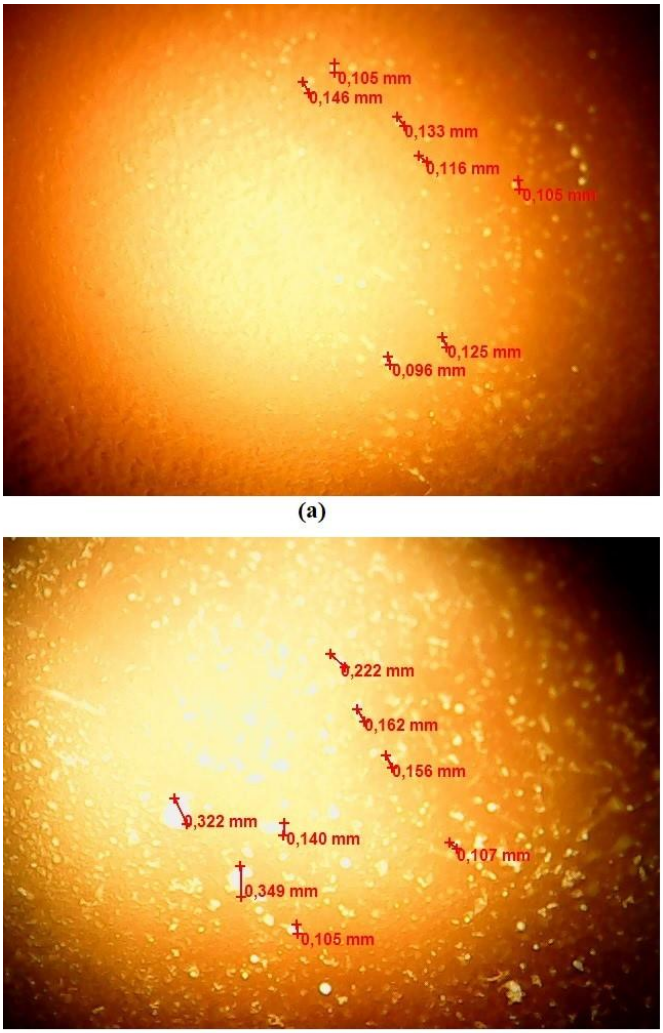


Figure 4 – Microscopic images of water droplets in an initial (a) and the US treated (US frequency 40 kHz, US exposure duration 40 min, initial water content 8.74 vol.%, (b)) W/O emulsions

Table 2 – Residual water content in the US treated W/O emulsions

Initial water content, vol.%	US treatment duration, min	Acoustic intensity, W/cm^3	Residual water content, vol.%
8.74	40	0.75	5.04
15	50	0.75	6.53
25	50	1.00	6.87
30	50	1.00	7.82

3.4 Discussion of the applicability of ultrasonic demulsification of oil from the Kumkol field without the use of chemical demulsifiers

The lowest values of the residual water content after US treatment and settling (70±1°C, 40 min) in each of the four samples of W/O emulsions are presented in Table 2; the processing conditions (US treatment duration, acoustic intensity) under which these residual water contents were achieved are also given.

It can be seen that the residual water content in all emulsion samples remained quite high. Therefore, US treatment alone is not enough to demulsify the crude oil of the Kumkol oilfield. However, this treatment can be used as a preliminary stage of dewatering to subsequently reduce the consumption of chemical demulsifiers.

4. Conclusions

Demulsification of four W/O emulsions with different water content by using ultrasonic pre-treatment at the frequency of 40 kHz has been investigated in the present work. The effect of ultrasound treatment duration, the initial water content in the emulsion, as well as acoustic intensity on the demulsification efficiency was analyzed. Maximum demulsification ratio was achieved by optimizing the treatment duration and acoustic intensity, ensuring the residual water content of 5.04-7.82 vol.%, depending on the initial water content in the emulsion. Excessive application ultrasound irradiation reduces the efficiency of the process of separating water from oil due to the destruction of water globules. It has been demonstrated that ultrasound pretreatment of crude oil of Kumkol oilfield (Kazakhstan) can be applied as a preliminary stage of demulsification to further reduce the consumption of chemical reagents.

Acknowledgements

This research was funded by the Science Committee of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan (Grant No. AP08857586).

References (GOST)

1 Umar A. A., Saaid I. B. M., Sulaimon A. A., Pilus R. B. M. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2018. – Vol.165. – P.673-690.

2 Czarnecki J., Tchoukov P., Dabros T. Possible role of asphaltenes in the stabilization of water-in-crude oil emulsions // Energy & Fuels. – 2012. – Vol.26, Is.9. – P.5782-5786.

3 Ahmed N. S., Nassar A. M., Zaki N. N., Gharieb H. K. Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation // Fuel. – 1999. – Vol.78, Is.5. – P.593-600.

4 Czarnecki, J. Stabilization of water in crude oil emulsions. Part 2 //Energy & fuels. – 2009. – Vol. 23, Is.3. – P. 1253-1257.

5 Razi M., Rahimpour M. R., Jahanmiri A., Azad F. Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2011. – Vol.56, Is.6. – P.2936-2945.

6 Nikkhah M., Tohidian T., Rahimpour M. R., Jahanmiri A. Efficient demulsification of water-in-oil emulsion by a novel nano-titania modified chemical demulsifier // Chemical Engineering Research and Design. – 2015. – Vol.94. – P.164-172.

7 Otarbaev N. S., Kapustin V. M., Nadirov K. S., Bimbetova G. Z., Zhantasov M. K., Nadirov R. K. New Potential Demulsifiers Obtained by Processing Gossypol Resin // Indonesian Journal of Chemistry. – 2019. – Vol.19, Is.4. – P.959-966.

8 Balsamo M., Erto A., Lancia A. Chemical demulsification of model water-in-oil emulsions with low water content by means of ionic liquids // Brazilian Journal of Chemical Engineering. – 2017. – Vol.34, Is.1. – P.273-282.

9 Pradilla D., Ramírez J., Zanetti F., Álvarez O. Demulsifier performance and dehydration mechanisms in colombian heavy crude oil emulsions // Energy & Fuels. – 2017. – Vol.31, Is.10. – P.10369-10377

10 Azizi K., Nikazar M. Characterization of chemical demulsification of oil in water emulsion: comparison between a kinetics model and laboratory experiments // Petroleum Science and Technology. – 2015. – Vol.33, Is.1. – P.8-14.

11 Xu X., Cao D., Liu J., Gao J., Wang X. Research on ultrasound-assisted demulsification/dehydration for crude oil // Ultrasonics sonochemistry. – 2019. – Vol.57. – P.185-192.

12 Antes F. G., Diehl L. O., Pereira J. S., Guimarães R. C., Guarnieri R. A., Ferreira B. M., Flores E. M. Feasibility of low frequency ultrasound for water removal from crude oil emulsions // Ultrasonics sonochemistry. – 2015. – Vol.25. – P.70-75.
13 Khajehesamedini A., Sadatshojaie A., Parvasi P., Rahimpour M. R., Naserimojarad M. M. Experimental and theoretical study of crude oil pretreatment using low-frequency ultrasonic waves // Ultrasonics sonochemistry. – 2018. – Vol.48. – P.383-395.
14 Guoxiang Y., Xiaoping L. Ü., Fei P., Pingfang H., Xuan S. H. E. N. Pretreatment of crude oil by ultrasonic-electric united desalting and dewatering / /Chinese Journal of Chemical Engineering. – 2008. – Vol.16, Is.4. – P.564-569.
15 Ye G., Lu X., Han P., Shen X. Desalting and dewatering of crude oil in ultrasonic standing wave field // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2010. – Vol.70, Is.1-2. – P.140-144.
16 Yang X. G., Tan W., Tan X. F. Demulsification of crude oil emulsion via ultrasonic chemical method // Petroleum Science and Technology. – 2009. – Vol.27, Is.17. – P.2010-2020.
17 Antes F. G., Diehl L. O., Pereira J. S., Guimarães R. C., Guarnieri R. A., Ferreira B. M., Flores E. M. Effect of ultrasonic frequency on separation of water from heavy crude oil emulsion using ultrasonic baths // Ultrasonics sonochemistry. – 2017. – Vol.35. – P.541-546.
18 Luo X., Gong H., Cao J., Yin H., Yan Y., He L. Enhanced separation of water-in-oil emulsions using ultrasonic standing waves // Chemical Engineering Science. – 2019. – Vol.203. – P.285-292.

References

1 Umar A A., Saaid I B M., Sulaimon A A, Pilus R B M (2018) J Petrol Sci Eng 165:673-690. *https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014*
2 Czarnecki J, Tchoukov P, Dabros T (2012) Energ Fuel 26(9):5782-5786. *https://doi.org/10.1021/ef300904a*
3 Ahmed N S., Nassar A M, Zaki N N, Gharieb H K (1999) Fuel 78(5):593-600. *https://doi.org/10.1016/S0016-2361(98)00157-4*
4 Czarnecki J (2009) Energ Fuel 23 (3):1253-1257. *https://doi.org/10.1021/ef800607u*
5 Razi M, Rahimpour M R, Jahanmiri A, Azad F (2011) J Chem Eng Data 56(6):2936-2945. *https://doi.org/10.1021/je2001733*
6 Nikkhah M, Tohidian T, Rahimpour M R, Jahanmiri A (2015) Chem Eng Res Des 94:164-172. *https://doi.org/10.1016/j.cherd.2014.07.021*
7 Otarbaev N S, Kapustin V M, Nadirov K S, Bimbetova G Z, Zhantasov M K, Nadirov R K (2019) Indones J Chem 19(4):959-966. *https://doi.org/10.22146/ijc.38671*
8 Balsamo M, Erto A, Lancia A (2017) Braz J Chem Eng 34(1):273-282. *https://doi.org/10.1590/0104-6632.20170341s20150583*
9 Pradilla D, Ramírez J, Zanetti F, Álvarez O (2017) Energ Fuel 31(10):10369-10377. *https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01021*
10 Azizi K, Nikazar M (2015) Pet Sci Technol 33(1):8-14. *https://doi.org/10.1080/10916466.2014.940088*
11 Xu X, Cao D, Liu J, Gao J, Wang X (2019) Ultrason Sonochem 57:185-192. *https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2019.05.024*
12 Antes F G., Diehl L O, Pereira J S, Guimarães R C , Guarnieri R A, Ferreira B M, Flores E M (2015) Ultrason Sonochem 25:70-75. *https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.01.003*
13 Khajehesamedini A, Sadatshojaie A, Parvasi P, Rahimpour M R, Naserimojarad M M (2018) Ultrason Sonochem 48: 383-395. *https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2018.05.032*
14 Guoxiang Y, Xiaoping L Ü, Fei P, Pingfang H, Xuan S H E N (2008) Chin J Chem Eng 16(4):564-569. *https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60122-6*
15 Ye G, Lu X, Han P, Shen X (2010) J Petrol Sci Eng 70(1,2):140-144. *https://doi.org/10.1016/j.petrol.2009.11.005*
16 Yang X G, Tan W, Tan X F (2009) Pet Sci Technol 27(17):2010-2020. *https://doi.org/10.1080/10916460802637577*
17 Antes F G., Diehl L O, Pereira J S, Guimarães R C, Guarnieri R A, Ferreira B M, Flores E M (2017) Ultrason Sonochem 35:541-546. *https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.03.031*
18 Luo X, Gong H, Cao J, Yin H, Yan Y, He L (2019) Chem Eng Sci 203:285-292. *https://doi.org/10.1016/j.ces.2019.04.002*

Recycling of waste plastics to liquid fuel mixture over composite zeolites catalysts

F. Akhmetova[1*], Y. Aubakirov[1], Zh. Tashmukhambetova[1], L. Sassykova[1], H. Arbag[2], A. Kurmangaliyeva[1]

[1]Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
[2]Gazi University, Ankara, Turkey
[*]E-mail: *firuza.92@mail.ru*

Plastic waste production and consumption is increasing at an alarming rate with the increase of the human population, rapid economic growth, continuous urbanization, and changes in lifestyle. In addition, the short life span of plastic accelerates the production of plastic waste on a daily basis. Plastic waste recycling is carried out in different ways, but in most developing countries, open or landfill disposal is a common practice for plastic waste management. Plastic recycling into feedstocks, also known as chemical recycling, is encouraged all over the world. One such area is the thermal and catalytic thermal degradation of plastics into hydrocarbon fractions, which can be used as high-quality motor fuel after appropriate processing. Hydrocracking in the presence of a catalyst is a promising method of converting waste plastic materials to high quality liquid transportation fuels with decreased amounts of olefins and heteroatoms such as S, N, Cl, N, and O.

The article deals with the study of hydrocracking of waste plastic into high quality liquid fuel on various catalysts based on natural zeolite deposits Taizhuzgen. The aim of the work is to determine the effect of new composite catalysts on the yield of liquid products by studying the specific surface and porous structure based on natural zeolite modified with Mo salt. It is established that the modification of natural zeolite with Mo affects the morphology of the catalyst, therefore, the obtained catalysts have different effects on the yield and composition of liquid fractions during the hydrogenation thermocatalytic transformation of hydrocarbons. The highest yield of liquid products (61.56%) was achieved using the 2% Mo/Taizhuzgen zeolite catalyst, which was chosen as optimal.

Keywords: polymer wastes; hydrogenation thermocatalytic recycling; zeolite; morphology of catalysts; hydrocracking.

Пластмасса қалдықтарын сұйық отынға композитті цеолитті катализаторлар қатысында өңдеу

Ф. Ахметова[1*], Е.Аубакиров[1], Ж. Ташмухамбетова[1], Л. Сасыкова[1], Х. Арбаг[2], А. Курмангалиева[1]

[1]Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
[2]Гази университеті, Анкара, Түркия
[*]E-mail: *firuza.92@mail.ru*

Пластикалық қалдықтарды өндіру және тұтыну халық санының ұлғаюымен, экономиканың қарқынды өсуімен, үздіксіз урбанизациялаумен және өмір салтындағы өзгерістермен артуда. Сонымен қатар, пластик заттарды қолдану пластикалық қалдықтардың артуына әкеледі. Пластикалық қалдықтарды қайта өңдеу әр түрлі тәсілдермен жүзеге асырылады, бірақ дамушы елдердің көпшілігінде ашық немесе үйінділі кәдеге жарату пластикалық қалдықтармен жұмыс істеудің әдеттегі тәжірибесі болып табылады. Пластикті шикізатқа қайта өңдеу, сонымен қатар одан пайдалы мотор отындарын алу негізгі мәселелердің бірі болып табылады. Мұндай салалардың бірі – пластмассаның көмірсутегі фракцияларына термиялық және каталитикалық термодеструкциясы және өңдеуден кейін жоғары сапалы мотор отыны ретінде пайдаланылуы. Гидрокрекинг процесі Тайжүзген табиғи цеолиті негізіндегі катализатордың қатысуымен пластмасса қалдықтарын S, N, Cl, N және O сияқты төмен олефиндер мен гетеротомдары бар жоғары сапалы сұйық көлік отындарына айналдырудың перспективалық әдісі болып табылады.

Мақала Тайжүзген табиғи цеолит кен орындары негізіндегі түрлі катализаторлар қатысында пластмассалардың гидрокрекингін зерттеуге және жоғары сапалы сұйық отын алуға негізделген. Жұмыстың мақсаты Mo тұзымен модификацияланған табиғи цеолит негізіндегі жаңа композитті катализаторлардың меншікті беті мен кеуекті құрылымын зерттеу арқылы сұйық өнімдердің шығымына әсерін анықтау болып табылады. Табиғи цеолитті Mo тұзымен модификациялау катализатордың морфологиясына әсер ететіні анықталды, сондықтан алынған катализаторлар көмірсутектердің гидрогенизациялық термокаталитикалық өңдеуде сұйық фракциялардың шығымы мен құрамына әр түрлі әсер етеді.

Түйін сөздер: полимер қалдықтары; гидрогенизациялық термокатализдік өңдеу; цеолит; катализатор морфологиясы; гидрокрекинг.

Переработка отходов пластмасс в жидкое топливо на цеолитных катализаторах

Ф. Ахметова[1*], Е.Аубакиров[1], Ж. Ташмухамбетова[1], Л. Сасыкова[1], Х. Арбаг[2], А. Курмангалиева[1]

[1]Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
[2]Университет Гази, Анкара, Турция
[*]E-mail: *firuza.92@mail.ru*

Производство и потребление пластиковых отходов растет тревожными темпами с увеличением численности населения, быстрым экономическим ростом, непрерывной урбанизацией и изменениями в образе жизни. Переработка пластика в сырье, также известное как химическая переработка, поощряется во всем мире. Одной из таких областей является Термическая и каталитическая термодеструкция пластмасс на углеводородные фракции могут быть использованы в качестве высококачественного моторного топлива после соответствующей переработки. Гидрокрекинг в присутствии катализатора является перспективным методом превращения отходов пластмасс в высококачественные жидкие транспортные топлива с пониженным содержанием олефинов и гетероатомов, таких как S, N, Cl, N и O.

Статья посвящена исследованию гидрокрекинга отработанных пластмасс в высококачественное жидкое топливо на различных катализаторах на основе природных цеолитов месторождений Тайжузген. Целью работы является определение влияния новых композитных катализаторов на выход жидких продуктов путем исследования удельной поверхности и пористой структуры на основе природного цеолита, модифицированного солью Mo. Установлено, что модификация природного цеолита солью Mo оказывает влияние на морфологию катализатора, поэтому полученные катализаторы по-разному влияют на выход и состав жидких фракций при гидрогенизационном термокаталитическом превращении углеводородов.

Ключевые слова: полимерные отходы; гидрогенизационная термокаталитическая переработка; цеолит; морфология катализаторов; гидрокрекинг.

(2021) Chem Bull Kaz Nat Univ 2:12-18

CHEMICAL BULLETIN

of Kazakh National University

http://bulletin.chemistry.kz/

UDC: 678.5: 502,171 https://doi.org/10.15328/cb1117

Recycling of waste plastics to liquid fuel mixture over composite zeolites catalysts

F. Akhmetova[1*], Y. Aubakirov[1], Zh. Tashmukhambetova[1], L. Sassykova[1], H. Arbag[2], A. Kurmangaliyeva[1]

[1]Al-Farabi Kazakh National University, 71 al-Farabi Ave., Almaty 050040, Kazakhstan
[2]Gazi University, Gazi Üniversitesi Rektörlügü, Teknikokullar Ankara, Ankara 06500, Turkey
*E-mail: *firuza.92@mail.ru*

1. Introduction

Plastics play an important role in our daily life, and our ever-growing dependence on them is justified by their versatility, low weight and low cost of production compared to other classic materials such as wood, concrete and metal [1]. The production of plastic materials such as polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS), polyethylene terephthalate (PET) and polyvinyl chloride (PVC) is increasing every year [2] due to their consumption in packaging, construction, agriculture, electrical and electronic devices and healthcare applications [3].

The current state of raw material processing, also known as chemical processing or tertiary processing, is aimed at converting polymer waste into original monomers or other valuable chemicals. These products are useful as raw materials for a variety of downstream industrial processes or as transportation fuel. There are three main approaches: depolymerization, partial oxidation, and cracking (thermal, catalytic, and hydrocracking) [4]. Thermal degradation of plastics is of great concern in connection with the processing of raw materials, as they are converted into gas, liquid (oil) and solid products, each of which can be used as a source of energy and/or chemical raw materials. Plastic waste can be a valuable alternative source of energy production [5,6]. The composition and yield of pyrolysis products directly depend on the reaction conditions (temperature, heating rate, pressure, presence of a catalyst, etc.), as well as on the structure of the aspirated material [7-10]. The interaction between materials in food waste has a significant impact on the selection of individual components of the liquid product [11-13].

Catalysts play an important role in hydrocracking of plastics. A bifunctional catalyst is usually needed for this purpose. The presence of an acidic function, as well as a hydrogenation-dehydrogenation function, is usually necessary to achieve significant conversion, high yield and high quality of liquid products, and to reduce the amount of coke deposits [3]. It is well known that porous materials such as zeolites, carbon, meso-porous materials, and other molecular sieve materials are one of the most popular catalytic materials that are widely used in the oil refining and chemical industries. Due to the rapid reduction of workings and the high demand for environmental protection, it is urgent to develop new high-performance catalysts, especially with porous materials [14]. At a lower temperature (400°C) virtually similar results were obtained with both catalysts, while at a higher temperature, 430°C, the Mo-containing zeolite catalyst was more active in converting polyethylene to reaction products [15,16]. New catalysts based on the natural zeolite of the Taizhuzgen Deposit modified by Mo (VI) salt will be actively and selectively used for the process under study [17].

The aim of the work is to study the effect of new composite catalysts on the yield of liquid products by studying the specific surface area and porous structure based on natural zeolite modified modified by Mo (VI) salt [18].

2. Experiment

2.1 Preparation of catalysts

Zeolite at the "Taizhuzgen" field was crushed with a sieve up to 0.25 mm in size. Zeolite (10 g) was mixed with 500 mL of 1M NH_4Cl solutionon a water bath using a mechanical stirrer for 18 h (three times for 6 h). After washing the Taizhuzgen zeolite with NH_4Cl, NH_4^+ and Cl^- ions remain inside the zeolite. Zeolite was filtered from NH_4Cl solution and washed with distilled water till the compete removal of Cl^-ions. Absence of chlorine

© 2021 Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

ions was confirmedusing a reaction with a 0.1 mol/L$AgNO_3$. Filtered zeolite was dried till the constant mass in a drying oven SNOL 75/350 (AB UMEGA, Lithuania) at 100°C.To remove ammonia gas and keep H^+ ions, zeolite was heated in the reactor at 100°C (1 h), 200°C (1 h), 300°C (1 h) and 500°C (1 h).

To prepare four catalysts with a different Mo concentration (0.5, 1.0, 1.5 and 2.0% w/w), different volumes of a solution of $(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$ were added to zeolite, which was then dried at 100°C till the constant mass and stored in a desiccator with $CaCl_2$.

2.2 Hydrogenation

The hydrogenation was carried out in the installation (Figure 1) operating in a periodic mode under a pressure of 0.5 MPa, at a temperature of up to 450°C andcontinuous stirring for 15 min. The installation consisted of a stainless steel (X18N10T) reactor with a volume of 150 mL. The reactor was heated using an alternating current heater controlled by a transformer and an ammeter. The temperature control in the reactor was carried out using a chromel-drop thermocouple. The readings were recorded on the KSP-4 device with a calibrated scale for the boiling points of water (100°C), melting of tin (232°C), lead (327°C) and zinc (427°C). Thepressure in the hydrogenation unit was created using nitrogen and measured using a gauge. A mixture of the polymer (7 g), a catalyst (0.28 g) and the paste-forming agent (7 g) was loaded into the reactor, then the reactor was checked for tightness, purged with nitrogen, a pressure of 0.5-0.6 MPa was set, after which the heating device was turned on. Caps for the plastic bottles produced by Bericap Kazakhstan LLP, collected from drinks produced by the Coca-Cola Almaty Bottlers LLP) and crushed to the particle size of 3-6 mm were used as a polymer material. Heavy residue of the crude oil from Kumkol petroleum reservoir after its distillation to 350°C was used the paste-forming agent.

Using a pressure gauge during hydrogenation, a pressure change was recorded due to an increase in temperature, gas separation and the presence of volatile components. The reactor heating was turned off 30-40 min after starting the process (when the pressure decreased), and the system was cooled to room temperature. The gas formed in the process was collected in a gasometer with a saturated NaCl solution. The amount of gas formed was calculated from the pressure difference.

The distillation of the liquid product with separation to different temperature (0-180°C, 180-250°C, 250-320°C) fractions was carried out at the installation (Figure 1). For this purpose, a condenser with a receiver was connected to the nozzle of the reactor cooled to room temperature. During the distillation, the reactor was heated, and different temperature fractions were collected. After cooling the unit, the remaining residue was removed from the reactor.

Each experiment was conducted three times under the same conditions. The deviation between the results of the experiments did not exceed 2%.

2.3 Characterization

Samples of activated zeolite and Mo(VI)/zeolite catalysts were analyzed on the JSM-6460LV (JEOL, Japan) scanning electron microscope.

Analysis of liquid distillates using gas chromatography with mass spectrometric detection (GC-MS) was performed on the 6890N/5973N (Agilent, USA) instrument. Liquid sample (0.2 µL) was introduced at 500:1 split and 240°C to the HP-INNOWax (Agilent, USA) 30 m x 0.25 mm column (film thickness 0.25 µm). Oven temperature was programmed from 50°C (maintained for 5 min) to 240°C (maintained for 10 min). Total analysis time was 34 min. Detector scanned ions in *m/z* range 10-350 amu. Identification of peaks was conducted using NIST'08 mass spectral library.

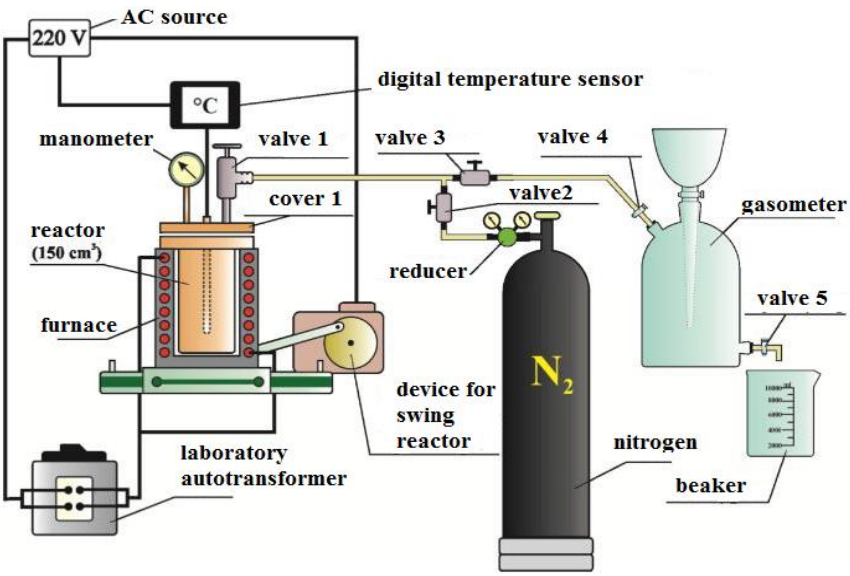


Figure 1 – Scheme of the installation used for catalytic hydrogenation of polymer waster [19]

Table 1 – Chemical composition of Taizhuzgen zeolite, %

SiO_2	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MnO_2	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	SO_2	H_2O
65.15	0.23	14.25	0.90	0.54	0.10	0.74	3.16	2.17	2.74	0.05	9.97

Table 2 – Elemental composition of Taizhuzgen zeolite

Element	O	Si	Al	K	Ca	Fe	Na	Mg	Ti	Mn
Concentration, mass.%	49.26	34.62	7.62	3.11	1.78	1.49	1.30	0.51	0.19	0.12

3. Results and Discussion

The main chemical compounds of natural zeolites are SiO_2 and Al_2O_3.Y-type zeolites have SiO_2/Al_2O_3 ratio about 2-3, X-type zeolite -3-6. The ratio of oxides of Taizhuzgen natural zeolite corresponds to the X type: SiO_2/Al_2O_3=4.57 (Table 1),and it is an active catalyst for catalytic cracking [18]. Elemental composition of Taizhuzgen zeolite contain Si, Al, K, Ca, Fe, Na, Mg, Ti, Mn whichareactive valence transition metals (Table 2).

SEM images of activated Taizhuzgen zeolite and 2% Mo/Taizhuzgen zeolite catalyst are presented in Figures 2 and 3, respectively. The sizes of most particles of activated zeolite were 711.4-1820 microns. The catalyst based on 2% Mo(VI)/zeolite had uneven surface morphology of small particles – size of most particles ranged from 755.6 to 1800 nm. In general, large-dimensional granular properties are observed for the catalyst particles. Modification of the activated zeolite surface leads to edge alignment and uneven porosity. Consequently, the zeolite particles are enlarged as a result of the modification with molybdenum (VI).

In this research, the effect of the Mo concentration in the catalyst on the yield of products and products of the process of hydrogenation of polymer waste was studied. According to the experimental results (Table 3), the highest yield of liquid products (61.56%) is achieved using the 2% Mo/Taizhuzgen zeolite catalyst. The highest yield of the lightest fraction

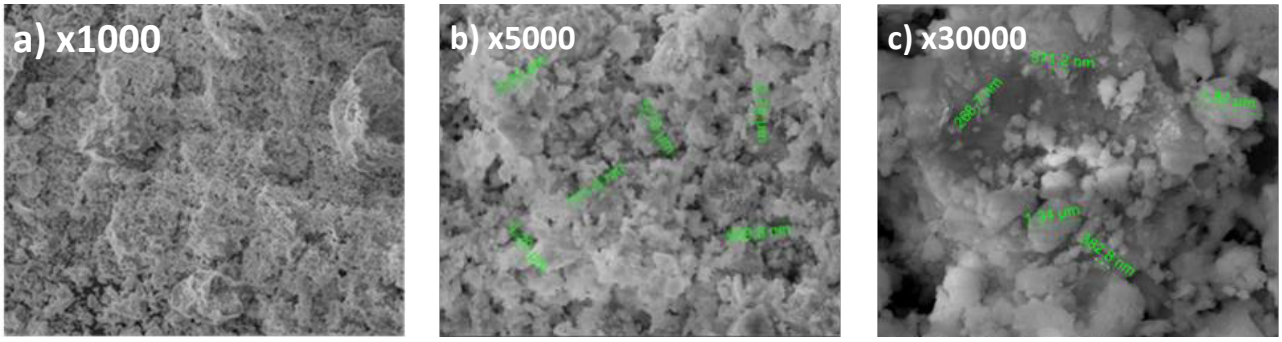


Figure 2 – SEM micrographs of activated Taizhuzgen: a) x1000; b) x5000; c) x30000

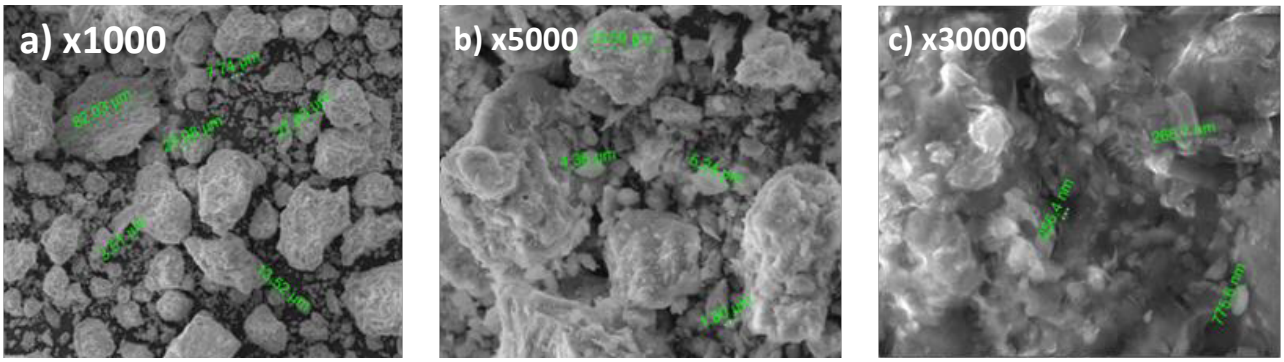


Figure 3 – SEM images of 2 % Mo/Taizhuzgen zeolite catalyst: a) x1000; b) x5000; c) x30000

(<180°C) was achieved using the catalyst containing 1% Mo. Catalyst containing 1.5% Mo provided the highest yield of the 180-250°C fraction – 21.44%. Losses during the experiments were caused by the evaporation of water from the composition of the starting materials, as well as the distillation of synthetic liquid products. Thus, 2% Mo/Taizhuzgen zeolite catalyst was used as an optimal catalyst because it provided the highest yield of liquid products.

The group hydrocarbon content of fractions with a boiling point <180°C, 180-250°C, 250-320°C obtained after thermocatalytic hydrogenation treatment of polymer wastes in the presence of 2% Mo/Taizhuzgen zeolite catalyst was compared (Figure 4). Highest concentrations of alkanes (54.9%) and aromatics (27.13%) were determined in the fraction 250-320°C, isoalkanes (33.5%) – in the fraction 180-250°C, alkenes (6.1%), cycloalkanes (22.0%) and cycloalkenes (5.35%) – in the fraction <180°C.

The material balance was calculated under optimal conditions of in the hydrogenation thermocatalytic processing of polymer residue and Kumkol fuel oil (Table 4).

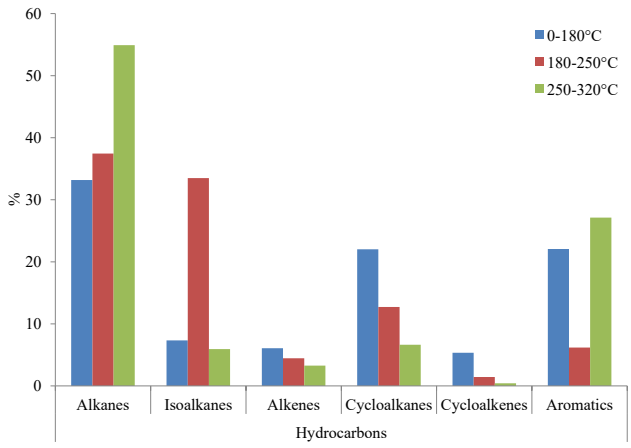


Figure 4 – Composition of distillates obtained using 2% Mo/Taizhuzgen zeolite catalyst

Table 3 – Characteristics of products obtained in the process of thermocatalytic hydrogenation of polymer waste

Catalyst	Yield of liquid products, mass.%				P_{max}, MPa	Yield of gas-es, mass.%	Yield of solid waste, mass.%	Loss, mass.%
	<180°C	180-250°C	250-320°C	Σ_c				
0.5% Mo/Taizhuzgen zeolite	13.21	14.11	7.27	34.59	3.8	18.19	13.13	34.09
1% Mo/Taizhuzgen zeolite	17.52	8.79	6.58	32.89	5.9	18.19	10.91	38.01
1.5% Mo/Taizhuzgen zeolite	15.07	21.44	6.74	53.25	6.2	23.26	10.50	12.99
2% Mo/Taizhuzgen zeolite	12.44	19.12	30.00	61.56	5.1	15.31	10.80	12.33

Table 4 – Material balance of the process with 2% Mo/Taizhuzgen zeolite

No	Income:	Weight, g	Mass.%	Yield:	Weight, g	Mass.%
1	Plasticwastes	7.00	50.0	Fraction 0-180°C	1.75	12.44
2	Fuel oil	7.00	50.0	Fraction 180-250°C	2.68	19.12
				Fraction 250-320°C	4.20	30.00
				Gas	2.14	15.31
				Solid residue	1.51	10.80
				Loss	1.72	12.33
	Total	14.00	100	**Total**	14.00	100

4. Conclusions

Thus, among the studied catalysts for the process of thermocatalytic hydrogenation of polymer waste, 61.56% was a maximum yield of liquid products achieved using a Taizhuzgen zeolite catalyst with Mo concentration 2%. The gasoline fraction obtained using this catalyst mainly consisted of alkanes, aromatics and cycloalkanes, diesel fraction - alkanes, isoalkanes and cycloalkanes, heavy fraction – alkanes and aromatics. It is established that by modifying natural zeolite, Taizhuzgen with Mo salt affects the morphology of the catalyst and, as a result, affects the yield and composition of liquid fractions obtained from polymer waste in different ways.

Conflict of interest

All authors have read and are familiar with the content of the article and have no conflict of interest.

References (GOST)

1 Al-Salem S.M., Antelava A., Constantinou A., Manos G., Dutta A. A review on thermal and catalytic pyrolysis of plastic solid waste(PSW) // Journal of Environmental Management. – 2017. – Vol.197. – P.177-198.
2 Toledo J.M., Aznar M.P., Sancho J.A. Catalytic air gasification of plastic waste(polypropylene) in a fluidized bed, part II: effects of some operating variables onthe quality of the raw gas produced using olivine as the in-bed material // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – Vol.50. – P.11815-11821.
3 Munir D., Irfan M.F., Usman M.R. Hydrocracking of virgin and waste plastics: A detailed review // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – Vol.90. – P.490-515.
4 Panda A.K. , Singh R.K., Mishra D.K. Thermolysis of waste plastics to liquid fuelA suitable method for plastic waste management and manufacture of value added products – A world prospective // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – Vol.14. – P.233-248.
5 Sogancioglu M., Ahmetali G., Yel E. A comparative study on waste pyrolysis liquid products quantity and energy recovery potential // Energy Procedia. – 2017. – Vol.118. – P.221-226.
6 Hazrat M.A., Rasul M.G., Khan M.M.K. A syudy on thermo-catalutic degradation for production of clean transport fuel and reducing plastic wastes // Procedia Engineering. – 2015. – Vol.105. – P.865-876.
7 Kaminsky W., Zorriqueta I.J.N., Catalytical and thermal pyrolysis of polyolefins // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2007. – Vol.79(1-2). – P.368-374.
8 Marcilla A., Gomez-Siurana A., Valdes, F. Catalytic pyrolysis of LDPE over H-beta and HZSM-5 zeolites in dynamic conditions - Study of the evolution of the process // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2007. – Vol.79(1-2). – P.433-442.
9 Olazar M., Lopez G., Amutio M., Elordi G., Aguado R., Bilbao J. Influence of FCC catalyst steaming on HDPE pyrolysis product distribution // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2009. – Vol.85(1-2). – P.359-365.
10 Shah P., Strezov V., Nelson P.F. X-Ray absorption near edge structure spectrometry study of nickel and lead speciation in coals and coal combustion products // Energy & Fuels. - 2009. – Vol.23. – P.1518-1525.
11 Paraschiv M., Kuncser R., Tazerout M., Prisecaru T. New energy value chain through pyrolysis of hospital plastic waste // Applied Thermal Engineering. – 2015. – Vol.87. – P.424-433.
12 Williams P.T., Slaney E. Analysis of products from the pyrolysis and liquefaction of single plastics and waste plastic mixtures // Resources Conservation and Recycling. – 2007. – Vol.51(4). – P.754-769.
13 Miandad R., Barakat M.A., Aburiazaiza A.S., Rehan M., Ismail I.M.I., Nizami A.S. Effect of plastic waste types on pyrolysis liquid oil // International Biodeterioration & Biodegradation. - 2016. – Vol.119. – P.239-252.
14 Zaiku X., Zhicheng L., Yangdong W., Qihua Y., Longya X., Weiping D. An overview of recent development in composite catalysts fromporous materials for various reactions and processes // International Journal of Molecular Sciences. – 2010. – Vol.11(5). – P.2152-2187.
15 Luo M., Curtis C.W. Thermal and catalytic coprocessing of Illinois No 6. Coal with model and commingled waste plastics // FuelProcessing Technology. – 1996. – Vol.49(1-3). – P.91-117.
16 Joo H.K., Curtis C.W. Catalytic coprocessing of LDPE with coal and petroleum residusing different catalysts // Fuel Processing Technology. – 1998. – Vol.53. – P.197-214.
17 Aubakirov Y.A., Tashmuhambetova Zh.Kh., Akhmetova F.Zh., Burkhanbekov K.E., Sassykova L.R., Tilla N.M. Hydrogenation catalytic thermal recycling of polymeric wastes in the presence of molybdenum catalysts deposited on natural zeolite // Herald of the KBTU. – 2018. – Vol.15. – P.22-27. (In Kazakh)
18 Aubakirov Y.A., Sassykova L.R., Tashmukhambetova Zh.Kh., Akhmetova F.Zh., Sendilvelan S., et al. Abildin Thermo-catalytic processing of polymer waste over catalysts on the basis of natural zeolite from the Tayzhuzgen field (Kazakhstan) modified by molybdenum // Rasayan Journal of Chemistry. – 2019. – Vol.12. – P.1701-1709.
19 Burkhanbekov K., Aubakirov Y., Tashmukhambetova Z., Abildin T. (2019). Thermal processing of waste tires with heavy oil residue in the presence of Tayzhuzgen zeolite // Journal of Material Cycles and Waste Management. – 2019. – Vol.21. – P.633-641.

References

1 Al-Salem SM, Antelava A, Constantinou A, Manos G, Dutta A (2017) J Environ Manage 197:177-198. *https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2017.03.084*
2 Toledo JM, Aznar MP, Sancho JA (2011) Ind Eng Chem Res 50:11815-11821. *https://doi.org/10.1021/ie200145p*
3 Munir D, Irfan MF, Usman MR (2018) Renew Sust Energ Rev 90:490-515. *https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.03.034*
4 Panda AK, Singh RK, Mishra DK (2010) Renew Sust Energ Rev 14:233-248. *https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.005*
5 Sogancioglu M, Ahmetali G, Yel E (2017) Enrgy Proced 118:221-226. *https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.07.020*
6 Hazrat MA, Rasul MG, Khan MMK (2015) Procedia Engineer 105:865-876. *https://doi.org/10.1016/j.proeng.2015.05.108*

7 Kaminsky W, Zorriqueta IJN (2007) J Anal Appl Pyrol 79(1-2):368-374. *https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.11.005*

8 Marcilla A, Gomez-Siurana A, Valdes F (2007) J Anal Appl Pyrol 79(1-2):433-442. *https://doi.org/10.1016/j.jaap.2006.09.006*

9 Olazar M, Lopez G, Amutio M, Elordi G, Aguado R, Bilbao J (2009) J Anal Appl Pyrol 85(1-2):359-365. *https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.10.016*

10 Shah P, Strezov V, Nelson PF (2009) Energ Fuel 23:1518-1525. *https://doi.org/10.1021/ef800824d*

11 Paraschiv M, Kuncser R, Tazerout M, Prisecaru T (2015) Appl Therm Eng 87:424-433. *https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.04.070*

12 Williams PT, Slaney E (2007) Resources, Conservation & Recycling 51:754-769. *https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2006.12.002*

13 Miandad R, Barakat MA, Aburiazaiza AS, Rehan M, Ismail IMI, Nizami AS (2016) Int Biodeter Biodegr 119:239-252. *https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.09.017*

14 Zaiku X, Zhicheng L, Yangdong W, Qihua Y, Longya X, Weiping D (2010) Int J Mol Sci 11(5):2152-2187. *https://doi.org/10.3390/ijms11052152*

15 Luo M, Curtis CW (1996) Fuel Process Technol 49(1-3):91-117. *https://doi.org/10.1016/S0378-3820(96)01043-0*

16 Joo HK, Curtis CW (1998) Fuel Process Technol 53:197-214. *https://doi.org/10.1016/S0378-3820(97)00074-X*

17 Aubakirov YA, Tashmukhambetova ZK, Akhmetova FZ, Burkhanbekov KE, Sassykova LR, Tilla NM (2018) Herald of The Kazakh-British Technical University 15:23-27. (In Kazakh)

18 Aubakirov YA, Sassykova LR, TashmukhambetovaZK, Akhmetova FZ, Sendilvelan S, et al (2019) Rasayan Journal of Chemistry 12:1701-1709. *https://doi.org/10.31788/RJC.2019.1245435*

19 Burkhanbekov K, Aubakirov Y, Tashmukhambetova Z, Abildin T (2019) J Mater Cycles Waste 21:633-641. *https://doi.org/10.1007/s10163-018-00825-x*

Крекинг парафинов на катализаторах из природного цеолита месторождения Шанканай Казахстана

Л.У. Кребаева[1], Ж.Д. Алгабас[1], А.Н. Есенбаева[1], А.Р. Бродский[2], С.Р. Конуспаев[1*]

[1]ТОО «Инновационная компания Стерин», Алматы, Казахстан
[2]Институт топлива катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан
[*]E-mail: *srkonuspayev@mail.ru*

Проведен крекинг парафина на катализаторах, приготовленных из природного цеолита Шанканайского месторождения модифицированного 1Н HCl, в интервале температур 500-570°С и атмосферном давлении на стационарном слое катализатора для получения длинноцепных α-олефинов. Жидкие и газообразные продукты реакции анализировали химическими и хроматографическими методами, регенерацию катализатора проводили паровоздушной смесью до поного отсутствия углекислого газа в контактных газах в течение 30 мин. Для оценки структуры и текстуры полученных катализаторов использовали методы мессбауэровской спектроскопии, РФА дифрактометрический анализ, элементный анализ по приставке СЭМ. В результате исследований установлены следующие результаты: модифицирование цеолита позволяет увеличить активность катализаторов в два раза и повысить селективность от 23,8 до 44,8%, установлены групповые составы олефинов, алканов и газообразных продуктов. Показано, что соединения железа в природном цеолите, больше всего препятствующих получению из них катализаторов крекинга, находятся в виде α-Fe_2O_3, ε-FeOOH и γ-FeOOH и не удаляются соляной кислотой. Установлен фазовый состав исходного и модифицированного образцов, при отмывке 1Н раствором соляной кислоты, идет частичное разрушение кристаллического каркаса клиноптилолита.

Ключевые слова: парафин; крекинг; клиноптилолит; α-олефины; алканы; модифицирование.

Қазақстандағы Шаңқанай кен орнының табиғи цеолитінен жасалған катализаторларда парафиндерді крекингілеу

Л.У. Кребаева[1], Ж.Д. Алғабас[1], А.Н. Есенбаева[1], А.Р. Бродский[2], С.Р. Конуспаев[1*]

[1]«Стерин Инновациялық компаниясы» ЖШС, Алматы, Қазақстан
[2]Д.В. Сокольский атындағы Жанармай, катализ және электрохимия институты, Алматы, Қазақстан
[*]E-mail: *srkonuspayev@mail.ru*

Табиғи цеолиттен 1Н тұз қышқылымен модифицирленіп дайындалған катализаторларда 500-570°С температуралар аралығы мен атмосфералық қысымда тұрақты қабатында парафиннен ұзын тізбекті α-олефин алу үшін крекингілеу жүргізілді. Сұйық және газ тәрізді реакция өнімдері химиялық және хроматографиялық әдістермен талданды, катализаторлар бу-ауа қоспасымен регенерацияланып байланыс газдарда көмір қышқыл газы жоқ болғанға дейін 30 минут аралығында жүргізілді. Алынған катализаторлардың құрылымы мен текстурасын бағалау үшін Мессбауэр спектроскопиясы, РФА дифрактометриялық талдау, сканерлеу электронды микроскопы СЭМ қосымшасы бойынша элементтік талдау әдістері қолданылды. Зерттеуде келесі нәтижелер анықталды: цеолитті модифицирленгенде катализаторлардың белсенділігін екі есе және селективтілікті 23,8%-ден 44,8%-ға дейін өсті. Олефиндердің, алкандардың және газ тәрізді өнімдердің топтық құрамы анықталды. Крекинг катализаторларын өндіруге жол бермейтін темір табиғи цеолитте α-Fe2O3, ε-FeOOH және γ-FeOOH түрінде екені және тұз қышқылымен кетпейтіндігі көрсетілді. Бастапқы және модифицирленген үлгілердің фазалық құрамы, 1Н тұз қышқылы ерітіндісімен жуылған клиноптилолиттің кристалды қаңқасының жартылай бұзылуы байқалды.

Түйін сөздер: парафин; крекинг; клиноптилолит; α-олефиндер; алкандар; модифицирлеу.

Cracking of the paraffins on catalysts from natural zeolite of Kazakhstan Shankanay field

L.U. Krebayeva[1], Z.D. Algabas[1], A.N. Essenbayeva[1], A.R. Brodskyi[2], S.R. Konuspayev[1*]

[1]LLC "Innovative Company Sterin", Almaty, Kazakhstan
[2]D.V. Sokolskyi Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: *srkonuspayev@mail.ru*

Cracking of paraffins was held to obtain long chain α-olefins using the catalysts from natural zeolite of Shankanay field modified with 1N HCl at the temperature range of 500-570°C and atmospheric pressure on a fixed layer. Liquid and gaseous reaction products were analyzed by gas chromatography; regeneration of the catalyst was carried out with a steam-air mixture until total absence of CO_2 in the contact gases. To evaluate the structure and texture of the obtained catalysts, the methods of Mössbauer spectroscopy, X-Ray diffractometry analysis, and elemental analysis using scanning electron microscopy were used. As results, zeolite modification allowed doubling the activity of the catalysts and increasing the selectivity by 23.8-44.8%. The group compositions of olefins, alkanes and gaseous products were detected. Iron form under α-Fe_2O_3, ε-FeOOH and γ-FeOOH was present. The modified and blank form of catalysts under 1N hydrochloric acid solution washing phase content was detected; partial destruction of the crystalline carcass of clinoptilolite was observed.

Keywords: paraffin; cracking; clinoptilolite; α-olefins; alkanes; modification.

(2021) Chem Bull Kaz Nat Univ 2:20-27

CHEMICAL BULLETIN
of Kazakh National University
http://bulletin.chemistry.kz/

УДК 665.642;547.313 https://doi.org/10.15328/cb1154

Крекинг парафинов на катализаторах из природного цеолита месторождения Шанканай Казахстана

Л.У. Кребаева[1], Ж.Д. Алгабас[1], А.Н. Есенбаева[1], А.Р. Бродский[2], С.Р. Конуспаев[1*]

[1]ТОО «Инновационная компания Стерин», 242 Тургут Озала, Алматы 055552, Казахстан
[2]Институт топлива катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, 142 Кунаева, Алматы 050010, Казахстан
[*]E-mail: *srkonuspayev@mail.ru*

1. Введение

Природные цеолиты Шанканайского месторождения Алматинской области на 80% состоят из клиноптилолита, состав его зависит от глубины залегания и природы пласта. В настоящее время промышленная добыча его ведется открытым способом и используется в различных областях народного хозяйства. Основными качествами его являются повышенная адсорбционная емкость, механическая прочность и термическая устойчивость. В литературе известны работы [1-3] по получению из них катализаторов крекинга парафинов. Авторы [4-6] использовали природный цеолит, состоящий из клиноптилолита в качестве носителей для катализаторов различных процессов, так в [4] на нем получали необходимые наноструктуры, в [5] получали катализаторы для низкотемпературного окисления SO_2 в SO_3 при синтезе серной кислоты, в работе [6] на базе природного клиноптилолита получали сорбенты для магниевых и кальциевых солей.

Авторы [1-3] природный цеолит Шанканайского месторождения модифицировали водными растворами соляной кислоты для удаления ионов щелочных и щелочноземельных металлов. При этом был установлен порог концентрации кислоты, выше которой идет разрушение кристаллического каркаса цеолита и превращение его в аморфный алюмосиликат. В растворах с концентрацией кислоты выше 1,75Н HCl идет разрушение цеолита и алюминий из кристаллического каркаса переходит в раствор.

Однако ионы железа при этом удаляются лишь частично. Известно [3], что железо катализирует превращение углеводородов в углерод, который является нежелательным при синтезе длинноцепных α-олефинов. Для удаления с внешней поверхности ионов железа были использованы органические кислоты и соединения, образующие с ионами трехвалентного железа растворимые в воде комплексные соединения. В качестве таких соединений использованы сульфосалициловая кислота, этилендиаминтетрауксусная кислота и его двунатриевая соль, трилон Б и лимонная кислота. Однако полностью удалить соединения железа с поверхности не удалось.

Целью настоящей работы является установление структуры и текстуры исходного и обработанного соляной кислотой природного цеолита Шанканайского месторождения с использованием комплекса современных физических методов и проведение крекинга парафинов на приготовленных из них катализаторах.

2. Эксперимент

Природный цеолит был взят на карьере, где его добывают шахтным способом. Для удаления с поверхности катионов щелочных и щелочноземельных металлов его обрабатывали раствором 1Н соляной кислоты (10:1 по массе цеолита) на кипящей водяной бане с перемешиванием в течение <5 ч. По истечении заданного времени образцы тщательно отмывали от остатков кислоты дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу в течение 1,5 ч.

2.1 Крекинг парафинов

Крекинг парафинов проводили на стационарном слое катализатора в режиме реакция – регенерация при атмосферном давлении в интервале температур 500-570°С на установке МАК-10 (ОАО БСКБ «Нефтехимавтоматика», г. Уфа, Россия), предназначенной для аттестации катализаторов крекинга. Система продувается азотом и очищенным воздухом и позволяет проводить реакцию в режиме реакция – регенерация.

В реактор установки МАК-10, сделанный из кварца толщиной 1,5 мм, диаметром 12 мм и высотой 150 мм

© 2021 Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

загружали 5 мл катализатора с размером гранул 1-2 мм. Через этот объем катализатора при помощи стеклянного шприца и мотора Уоррена пропускали 10 мл расплавленного парафина Т-1 (ГОСТ 23683-89, ОАО «Лукойл-Пермнефте-оргсинтез», Россия) плотностью 0,88 г/мл с температурой плавления 55°С. После опыта собирали продукты реакции в виде контактных газов, жидких и твердых углеводородов для последующего анализа.

*2.*2 Хроматографический анализ

Углеводородный состав продуктов реакции крекинга и целевых фракций после вакуумной ректификации анализировали на хроматографе 6890N (Agilent, США) с пламенно-ионизационным детектором. Разделение проводили на капиллярной колонке HP-5 длиной 30 м, внутренним диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм в потоке азота. Температуру термостата повышали с 50 до 300°С при скорости нагрева 3°С/мин. Идентификацию соединений проводили автоматически по временам удерживания с использованием базы данных. Количественное содержание компонентов смеси определяли методом нормализации по площадям пиков.

Состав крекинг газов определяли методом газожидкостной хроматографии на хроматографах Хром-4 (Чехословакия) и Хром-5 (Чехословакия). На хроматографе Хром-4 была установлена насадочная металлическая колонка длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, а на хроматографе Хром-5 – насадочная стеклянная колонка длиной 1,8 м и внутренним диаметром 3 мм. Образец газа объемом 250 мкл при помощи шприца вводили в устройство для ввода хроматографа при 150°С. В колонке на хроматографе Хром-4 твердым носителем служил хроматон, а в качестве неподвижной жидкой фазы – сквалан в количестве 15,0% от веса твердого носителя. Данная колонка эффективно разделяет только насыщенные углеводороды, т.е. компоненты исходного газа. Поэтому для определения состава контактного газа была использована колонка, заполненная Порапаком Q. Так как в данной колонке из ненасыщенных углеводородов удовлетворительно разделяется только этилен, а пропилен на полученных хроматограммах выходит вместе с пропаном сплошным пиком, разделение также проводили на колонке с полисорбом на хроматографе Хром-5 с применением пламенно-ионизационного детектора при программировании температуры от 40 до 150°С. В качестве газа-носителя применялись аргон (>99,993%, ООО «Мониторинг», Россия) при скорости потока 30 мл/мин. На выходе из колонок были установлены пламенно-ионизационные детекторы, работающие при чувствительности 1:50 или 1:100 (Хром-4) и 128/100 (Хром-5). Скорости потока водорода и воздуха составляли 40 и 300 мл/мин, соответственно. Концентрации газообразных продуктов определяли методом нормализации по площадям пиков автоматически по электронной базе данных. Водород определяли на стальной хроматографической колонке, заполненной цеолитом NaX (фракция 0,16-0,25 мм), длиной 2 м, внутренним диаметром 3 мм в потоке гелия (>99,990%, ООО «Мониторинг», Россия) с расходом 1,8 л/ч с использованием детектора по теплопроводности.

Содержание олефинов в газовых продуктах реакции определяли на газоанализаторе МХТИ-3 по бромной воде. Содержание олефинов в жидких продуктах реакции устанавливали по определению бромных чисел.

После прокачки 10 мл расплавленного парафина через слой катализатора 5 мл при одной температуре катализатор подвергали регенерации. Регенерацию проводили в токе паровоздушной смеси до полного отсутствия углекислого газа в контактных газах, обычно это достигалось в течение 30 мин. Отсутствие углекислого газа определяли по баритовой воде.

Для установления структуры и текстуры природного Шанканайского цеолита использовали комплекс физических методов исследования.

2.3 Мессбауэровская спектроскопия

Источником служил кобальт 57 в матрице хрома, активностью 100 мКи. Спектры обрабатывались на ПК методом «наименьших квадратов». Величины изомерных сдвигов (IS) приведены относительно α-Fe. Температура снятия спектров – 293 К. Режим съёмки «на просвет». Спектрометр MS 1104Em.

$\Delta IS = \pm 0{,}03$ мм/с; $\Delta QS = \pm 0{,}03$ мм/с; $\Delta S = \pm 2\%$.

2.4 Рентгенодифрактометрический анализ

Рентгенодифрактометрический анализ проводили на автоматизированном дифрактометре ДРОН-3 (ИЦ «Буревестник», Россия), с $Cu_{K\alpha}$ – излучением, β-фильтр. Условия съемки дифрактограмм: *U*=35 кВ; *I*=20 мА; съемка θ-2θ; детектор 2 град/мин. Рентгенофазовый анализ на полуколичественной основе выполнен по дифрактограммам порошковых проб с применением метода равных навесок и искусственных смесей. Определяли количественные соотношения кристаллических фаз. Интерпретацию дифрактограмм проводили с использованием данных картотеки ICDD: база порошковых дифрактометрических данных PDF2 (Powder Diffraction File) и дифрактограмм чистых от примесей минералов. Для основных фаз проводили расчет содержания.

2.5 Элементный анализ

Элементный анализ проводили с помощью энергодисперсионной рентгенофлуоресцентной спектроскопии на энергодисперсионной системе микроанализа INCA Energy 450, установленной на сканирующий электронный микроскоп JSM 6610 LV (JEOL, Япония). Оксидные и элементные составы образцов природного цеолита Шанканайского месторождения определяли методом эмиссионно-спектрального анализа на дифрактометре ДФС-13.

Таблица 1 – Крекинг парафина на катализаторах из природного цеолита Шанканайского месторождения

Катализатор	Т, °С	Состав продуктов реакции, масс.%				Конверсиия по олефину, %	Селективность по олефину, %
		Жидкие продукты	Газы	Углерод	Непревращенный парафин		
Исходный цеолит	500	2,8	7,6	0,8	88,8	12,8	21,8
	540	6,4	18,8	1,6	73,2	26,8	23,8
	570	12,5	50,6	2,4	34,5	65,5	19,0
Отмытый 1 Н HCl	500	6,2	10,1	1,8	81,9	18,1	34,2
	540	18,8	21,2	1,9	58,1	41,9	44,8
	570	23,7	64,5	2,6	9,2	90,8	26,1

3. Результаты и обсуждение

Природный цеолит Шанканайского месторождения Алматинской области имеет следующий состав: Al_2O_3 – 8,5%; SiO_2 – 65,0%; Fe_2O_3 – 10,2%; CaO – 3,5%; MgO – 2,5%; Na_2O – 2,1%; K_2O – 2,3%. Поверхность и поры цеолита, состоящего в основном из клиноптилолита забиты пустой породой глины и песка. При обработке природного цеолита соляной кислотой ионы щелочных и щелочноземельных металлов уносятся в раствор, и твердая кислота цеолит должна переходить в кислоту Бренстеда. Нами были приготовлены два катализатора: из природного цеолита без обработки и из цеолита, отмытого 1 Н соляной кислотой.

В таблице 1 представлены результаты крекинга парафина на этих катализаторах в стационарном режиме при атмосферном давлении в интервале температур 500-570˚С. Продукты реакции из реактора, проходя через холодильник, попадали в приемник, где разделялись на две фазы жидкая, которая состояла из олефинов и алканов и твердая, состоящая из непрореагировавшего парафина. Газообразные продукты по выходу из холодильника собирались в газометр.

На необработанном цеолите за один проход через стационарный слой катализатора (таблица 1) продукты реакции образуются в трех фазах: жидкие, газообразные и твердый – непрореагировавший парафин. Продукты реакции после выхода из реактора проходят через холодильник и накапливаются в сборнике, а газообразные продукты собираются в газометр. Количество углерода, отложенного на катализаторе, определяли по количеству углекислого газа, выделившегося при регенерации катализатора. Так, на необработанном цеолите при 540°С (таблица 1) за один проход образуется 6,4% жидких, 18,8% газообразных продуктов, на катализаторе откладывается 1,6% углерода и остается 73,2% твердого парафина. Селективность по жидким продуктам составляет 23,8% при конверсии парафина 26,8%. Снижение температуры до 500°С приводит к уменьшению конверсии до 12,8%, а повышение температуры до 570°С приводит к тому, что образуется до 50,6% газообразных продуктов. При 570°С парафин крекируется с образованием газообразных углеводородов, в то время как селективность по жидким продуктам снижается до 19,0%.

На катализаторе, полученном после модифицирования (таблица 1), картина несколько меняется. За один проход фиксированного количества парафина при 540°С выход жидких продуктов возрастает до 18,8%, конверсия парафина возрастает 41,9% и селективность возрастает до 44,8%. Повышение температуры до 570°С приводит к росту выхода газов до 64,5%, но при этом селективность по жидким продуктам снижается до 26,1%.

Декатионирование цеолита ведет к тому, что с поверхности удаляются ионы щелочных и щелочноземельных металлов. Очевидно, что это должно привести к росту кислотных центров, что ведет к росту активности реакции крекинга.

Состав жидких продуктов определяли хроматографическим методом, группированные составы олефинов и алканов приведены в таблице 2. На необработанном цеолите сумма олефинов C_5 – C_8 составляет 34,6%, сумма длинноцепных олефинов C_9 – C_{16} несколько ниже 24,7%, а сумма олефинов C_{17} – C_{20} только 13,2%. На катализаторе, полученном отмывкой природного цеолита 1 н соляной кислотой несколько выше, так сумма олефинов C_5 – C_8 увеличивается до 39,2%, C_9 – C_{16} осталось на том же уровне 24,7%, количество C_{17} – C_{20} несколько возросло 14,6%. Общая сумму олефинов на необработанном цеолите 72,5%, а на отмытом цеолите 78,5%.

Таблица 2 – Состав жидких продуктов крекинга парафинов на природных цеолитах при 540°С

Углеводороды	Состав жидких продуктов крекинга, вес.%	
	Исходный цеолит	Отмытый 1 Н HCl цеолит
Олефины		
$\sum C_5 – C_8$	34,6	39,2
$\sum C_9 – C_{16}$	24,7	24,7
$\sum C_{17} – C_{20}$	13,2	14,6
Алканы		
$\sum C_5 – C_8$	18,9	16,7
$\sum C_9 – {}_{C1}6$	8,6	4,8

Сумма легких алканов на необработанном цеолите составляет 18,9%, на отмытом цеолите 16,7%, такая же картина для суммы алканов C_9 – C_{16} на необработанном – 8,6%, а на отмытом – 4,8%.

Состав газообразных продуктов приведен в таблице 3. Здесь помимо углеводородных газов обнаруживается водород, содержание которого колеблется от 3,1 до 4,2%, причем больше его на необработанном цеолите. Очевидно, что при высоких температурах наряду с крекингом идут процессы дегидрирования и деструкции, что приводит к образованию углерода и водорода. Кроме того, наряду с каталитическим процессом при высоких температурах идут радикальные реакции, долю которых проследить невозможно.

В работах [1-3] было показано, что для получения хорошего катализатора крекинга из Шанканайского цеолита мешают соединения железа, содержание которых составляет 10,2%. Попытка авторов работы [3] удалить ионы железа удалением их с поверхности органическими кислотами, образующим с ионами Fe^{+3} растворимые в воде комплексные соединения, дали лишь частичный результат. Для полного удаления с поверхности и пор цеолита железа, необходимо знать структуру, строение и фазовый состав соединений с участием ионов железа.

Для установления этого были сняты Мессбауэровские спектры, они приведены на рисунке 1.

Обработка спектра 1 дала следующие результаты:

Магнитоупорядоченные фазы

1. IS (мм·с$^{-1}$)=0,37; QS (мм·с$^{-1}$)=-0,21; $H_{эфф}$, кЭ=513; S (%)=60

2. IS (мм·с$^{-1}$)=0,39; QS (мм·с$^{-1}$)=-0,17; $H_{эфф}$, кЭ=486; S (%)=7

Парамагнитные фазы

3. IS (мм·с$^{-1}$)=0,35; QS (мм·с$^{-1}$)=0,61; S (%)=27

4. IS (мм·с$^{-1}$)=1,19; QS (мм·с$^{-1}$)=2,26; S (%)=6

Исходя из [7] магнитоупорядоченные фазы отвечают α-Fe_2O_3 и гидроксиду ε-FeOOH, соответственно.

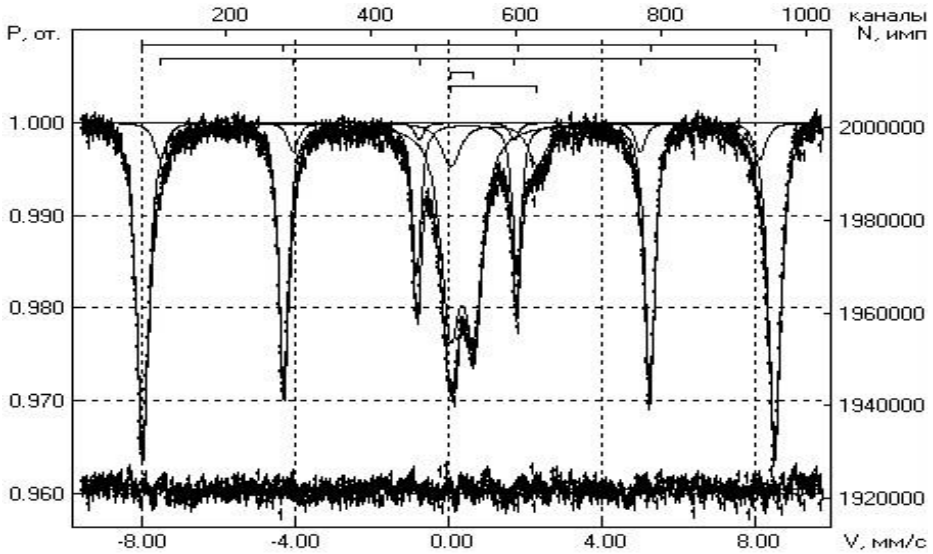


Рисунок 1 – Мессбауэровский спектр исходного образца природного цеолита Шанканайского месторождения

Таблица 3 – Состав газообразных продуктов крекинга парафинов на природных цеолитах при 540°С

Газообразные продукты	Состав газообразных продуктов, вес.%	
	Исходный цеолит	Отмытый 1 Н HCl цеолит
Водород	4,2	3,1
Метан	10,8	16,5
Этан	9,5	12,5
Этилен	23,3	17,8
Пропан	10,5	13,5
Пропилен	16,5	14,8
Н-бутан	9,8	7,2
Изобутан	4,5	3,8
Бутен-1	7,5	8,5
Цис-бутен-2	2,9	2,1
Транс-бутен-2	0,5	0,2

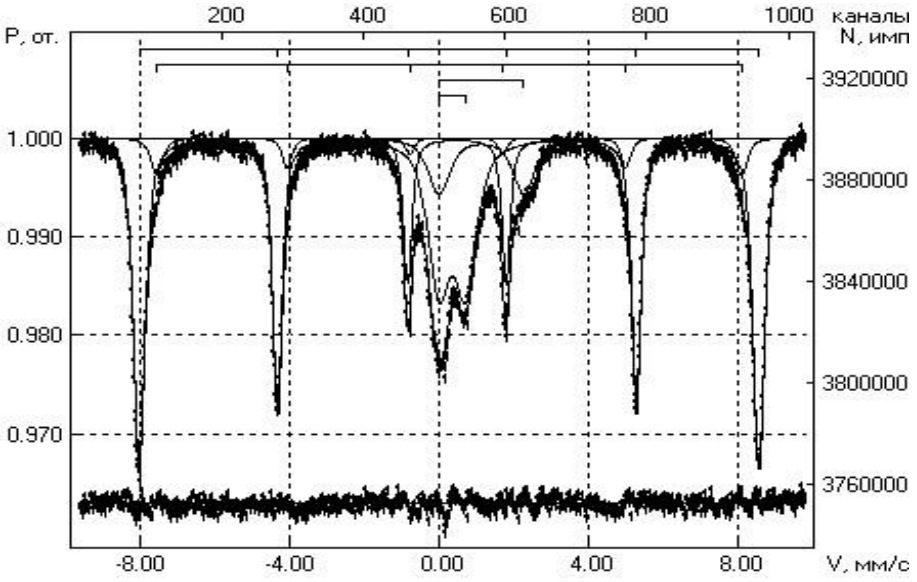


Рисунок 2 – Мессбауэровский спектр образца природного цеолита Шанканайского месторождения модифицированный HCl

Первая парамагнитная фаза имеет мессбауэровские параметры близкие к гидроксиду γ-FeOOH (лепидокрокит), в тоже время, аналогичные параметры могут иметь мелкодисперсные частицы (менее 8 нм) магнитоупорядоченных фаз, которые в мессбауэровском спектре при комнатной температуре не дают зеемановское магнитное сверхтонкое расщепление. Вторая парамагнитная фаза относится к состоянию окисления Fe^{2+}.

На рисунке 2 представлены спектры отмытого 1Н раствором соляной кислоты. Обработка спектра 2 дала следующие результаты:

Магнитоупорядоченные фазы

1. IS (мм·с$^{-1}$)=0,37; QS (мм·с$^{-1}$)=-0,21; $H_{эфф}$, кЭ=514; S (%)=59

2. IS (мм·с$^{-1}$)=0,37; QS (мм·с$^{-1}$)=-0,19; $H_{эфф}$, кЭ=485; S (%)=7

Парамагнитные фазы

3. IS (мм·с$^{-1}$)=0,35; QS (мм·с$^{-1}$)=0,72; S (%)=24

4. IS (мм·с$^{-1}$)=1,13; QS (мм·с$^{-1}$)=2,27; S (%)=10

После отмывки соляной кислотой количество α-Fe_2O_3 и гидроксида ε-FeOOH несколько снижается. Также уменьшается содержание парамагнитной фазы, относящейся к состоянию окисления двухвалентного железа.

Дифрактограмма образца природного цеолита Шанканайского месторождения, отмытого 1 Н HCl представлена на рисунке 3. Все приведенные дифракционные пики принадлежат только указанным в таблице 4 фазам. Характерные дифракционные рефлексы позволяют провести идентификацию фаз, представленных в таблице 5. При удалении ионов щелочных и щелочноземельных металлов соляная кислота частично разрушает кристаллический каркас цеолита.

Таблица 4 – Межплоскостные расстояния и фазовый состав природного целолита, отмытого 1 Н HCl

***d*, Å**	***I*, %**	Минерал
8,95435	100,0	цеолит
8,39431	23,5	ликит
7,93096	19,3	цеолит
6,81502	17,9	цеолит
5,25246	23,3	цеолит
5,11152	22,8	цеолит
4,66814	23,5	цеолит
4,36253	19,7	цеолит
4,23794	18,6	кварц
3,97086	54,6	цеолит
3,92081	35,3	цеолит
3,76370	22,3	альбит, цеолит
3,66830	19,8	альбит, гематит
3,56361	24,0	цеолит
3,43140	28,2	цеолит
3,33137	29,4	кварц
3,22473	28,5	ликит
3,18475	76,5	альбит. цеолит
3,13045	28,5	ликит
2,98097	43,0	цеолит
2,94531	27,0	альбит
2,80002	34,4	гематит, ликит
2,74142	19,3	гематит
2,69845	21,7	гематит, альбит
2,51965	21,0	цеолит
2,12678	15,0	гематит
1,96256	14,4	цеолит, альбит
1,69731	15,0	цеолит

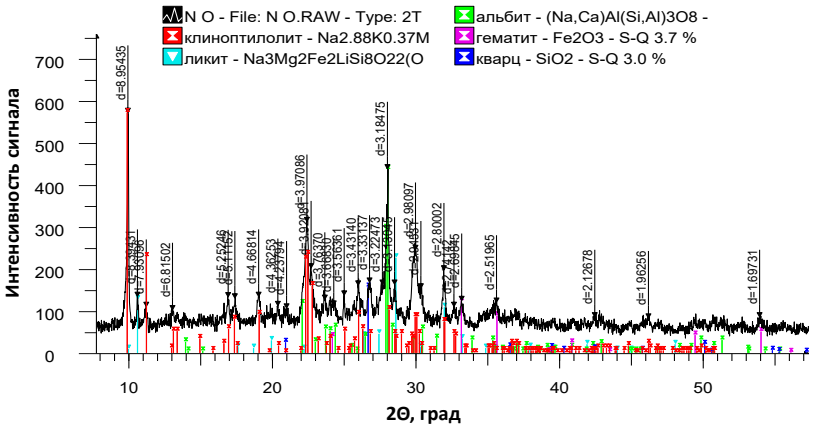


Рисунок 3 – Дифрактограмма образца природного цеолита Шанканайского месторождения, отмытого 1Н HCl

Таблица 5 – Результаты полуколичественного рентгенофазового анализа кристаллических фаз

Минерал	Формула	Концентрация, %
клиноптилолит	$Na_{2.88}K_{0.37}Mg_{0.80}Ca_{0.84}Ba_{0.15}(Al_{6.84}Si_{29.16}O_{72})(H_2O)$	50,8
ликит (амфибол)	$Na_3Mg_2Fe_2LiSi_8O_{22}(OH)_2$	36,5
альбит (ПШ)	$(Na,Ca)Al(Si,Al)_3O_8$	6,0
гематит	Fe_2O_3	3,7
кварц	SiO_2	3,0

Если в исходном цеолите по данным [3] содержится 82% клиноптилолита, то в нашем случае после отмывки остается 50,8%, хотя ликит и альбит являются формами цеолита, гематит кристаллическая структура α-Fe_2O_3. Кроме того в составе природного цеолита имеется кварц, содержание которого составляет 3,0%.

Элементный анализ исходного и отмытого природного цеолита показывает (таблица 6), что концентрация элементов уменьшается. Так, содержание Na уменьшается с 1,01 до 0,87%; Mg с 1,29 до 0,57%; Ca с 3,12 до 0,91%, в то время как содержание ионов K практически не изменяется и остается на уровне 1,58-1,67%. Содержание ионов железа уменьшается 3,63 до 2,53%, такая же тенденция для ионов алюминия, содержание которого снижается от 11,76 до 4,49%.

Соляная кислота вымывает с поверхности элементы (металлы), например, с поверхности полностью исчезают ионы марганца. В составе цеолита возрастает количество

Таблица 6 – Элементный состав природного цеолита Шанканайского месторождения, %

Исходный цеолит										
Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Mn	Fe
1	52,39	1,17	1,35	9,14	26,70	1,73	3,23	0,40	0,09	3,80
2	52,66	1,03	1,56	8,88	26,36	1,75	3,34	0,44	0,10	3,88
3	52,50	0,83	0,97	17,26	20,62	1,25	2,81	0,45	0,12	3,20
Среднее	52,52	1,01	1,29	11,76	24,56	1,58	3,12	0,43	0,10	3,63
Отмытый 1 Н HCl цеолит										
Спектр	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	
1	53,84	0,85	0,57	4,70	34,61	1,77	0,96	0,20	2,51	
2	53,68	0,86	0,55	4,54	35,05	1,48	0,94	0,24	2,65	
3	53,73	0,89	0,58	4,25	35,27	1,77	0,84	0,22	2,44	
Среднее	53,75	0,87	0,57	4,49	34,98	1,67	0,91	0,22	2,53	

кремния от 24,56 до 34,98%. Уменьшение содержания алюминия в отмытом цеолите приводит к частичному разрушению кристаллического каркаса. Так если в исходном цеолите было 82%, то в отмытом остается 50,8% клиноптилолита.

4. Заключение

Показано что катализаторы, полученные из модифицированного природного цеолита при крекинге твердого парафина в два раза активнее, чем из исходного, селективность образования олефинов возрастает от 23,8 для исходного цеолита до 44,8% при модифицировании соляной кислотой. Это хорошие данные поскольку теоретически выход олефинов не может превышать 50%.

Установлен фазовый состав исходного и модифицированного образцов природного цеолита, состоящего преимущественно из клиноптилолита. Показано, что при обработке соляной кислотой наряду с декатионированием цеолита идет частичное разрушение кристаллического каркаса клиноптилолита.

Соединения железа в природном цеолите, больше всех препятствующих получению из них катализаторов крекинга, находятся в виде α-Fe_2O_3, ε-FeOOH и γ-FeOOH и не удаляются соляной кислотой.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ТОО «Институт геологических наук им. К.И. Сатпаева» за определение фазовых составов изученных природных цеолитов при подготовке данной статьи.

Литература

1 Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К., Жамбакин Д.К. Каталитический синтез высших α-олефинов крекингом парафина // Нефтехимия. – 2010. – Т.50. – №5. – С.378-382.

2 Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Сарсекова А.Т., Нурбаева Р.К., Кощеев С. В., Саланов А.Н., Зайковский В.И. Влияние железа в составе природного цеолита на его активность при крекинге технического парафина // Материалы VII Росс. конференции «Механизмы каталитических реакций». – Санкт-Петербург, 2006. – Т.1. – С.79-81.

3 Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Нурбаева Р.К., Сарсекова А.Т. Новые катализаторы на основе системы гетерополикислота-цеолит для крекинга парафинов в синтезе длинноцепных α-олефинов // Катализ в промышленности. – 2010. – №6. – С.23-28.

4 Rajic N., Stojakovic D., Daneu N., Recnik A. The formation of oxide nanoparticles on the surface of natural clinoptilolite // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2011. – Vol.72. – P.800-803.

5 Ракитська Т.Л., Кіосе Т.О., Раскола Л.А., Голубчик Х.О., Шульга Г.Б. и др. Закріплені на природному клиноптилоліті хлориди 3d-металів у реакції низькотемпературного окиснення діоксиду сірки киснем повітря // ВісникОНУ. Хімія. – 2018. – Т.23. – Вип.2. – С.8-13.

6 Makhmudov F.T., Nuriyev A.N., Gadjiyev M.A., Abbasov M.A., Aliyeva V.H., Ilyasova Kh.A. Static of sorbtion of Ca2+ and Mg2+ ions on na-clinoptilolit // Azerbaijan Chemical Journal. – 2015. – №4. – С.63-65.

7 Stevens J.G., Khasanov A.M., Miller (Bill) J.W., Pollak H., Li Z. (ed.) Mössbauer Mineral Handbook. – North Carolina, USA: Mössbauer Data Center, 2005. – 624 p.

References

1 Konuspaev SR, Kadirbekov KA, Sarsekova AT, Nurbaeva RK, Zhambakin DK (2010) Petrochemistry [Neftekhimiya] 50(5):378-382. (In Russian)

2 Konuspaev SR, Kadirbekov KA, Sarsekova AT, Nurbaeva RK, Koshcheev SV, Salanov AN, Zaykovsky VI (2006) Influence of iron in natural zeolite on its activity during cracking of technical paraffin [Vliyaniye zheleza v sostave prirodnogo tseolita na yego aktivnost' pri krekinge tekhnicheskogo parafina]. Proceedings of the VII Russian conference «Mechanisms of catalytic reactions [Mekhanizmy kataliticheskikh reaktsiy]», St. Petersburg, Russia. Vol.1. P.79-81. (In Russian)

3 Konuspaev SR, Kadirbekov KA, Nurbaeva RK, Sarsekova AT (2010) Catalysis in Industry [Kataliz v Promyshlennosti] 6:23-28. (In Russian)

4 Rajic N, Stojakovic D, Daneu N, Recnik A (2011) J Phys Chem Solids 72:800-803. *https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.03.018*

5 Rakitskaya TL, Kiose TO, Raskola LA, Golubchik KO, Shulga AB (2018) Odessa National University Herald. Chemistry [Visnyk ONU. Chemistry] 23(2):8-13. (In Ukrainian)

6 Makhmudov FT, Nuriyev AN, Gadjiyev MA, Abbasov MA, Aliyeva VH, Ilyasova KhA (2015) Azerbaijan Chemical Journal 4:63-65.

7 Stevens JG, Khasanov AM, Miller (Bill) JW, Pollak H, Li Z (ed) Mössbauer Mineral Handbook. Mössbauer Data Center, North Carolina, USA.

Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Н.Ж. Жумашева*, Л.К. Кудреева, Д.Э. Косыбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, Алматы, Қазақстан
*E-mail: *zhumasheva.nazerke.edu@gmail.com*

Бұл әдеби шолу жұмысында молибден оксидімен түрлендірілген электрохимиялық сенсорлардың жұмыстары қарастырылды. Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар жұмысы жүйеленіп, салыстыру кестесі жасалды, сенсорлар қолдану мақсатына қарай жіктелді. Электрохимиялық сенсорлардағы жұмысшы электродты модификациялау үшін қолданылған молибден оксидінің синтезделу жолдары қарастырылды. Молибден оксидін синтездеу үшін термиялық, гидротермиялық, электрохимиялық, электр ұшқын, сәулелік буландыру, импульсті лазер әдісі, қышқылды конденсация,электрофоретикалық тұндыру, импульсті потенциалды тұндыру сияқты әртүрлі әдістер қолданылып келгендігі анықталды. Молибден оксидімен түрлендірілген сенсорлардың таңдалынған аналитке қатысты анықтау шегі, анықтаудың сызықтық аралығы, жауап беру уақыты,сезімталдығы т.б. негізгі параметрлері салыстырылды. Қарастырылған ғылыми еңбектер нәтижесінде электрохимиялық сенсорларда молибден оксидінің модификациялаушы материал ретінде таңдалыну себебі молибден оксидінің көп құрылымды функционалды қасиеттері мен бірегей физика-химия қасиеттері нақтылап айтқанда механикалық беріктігі, электр өткізгіштігі, электрокаталитикалық активтілігі, кристалдылық дәрежесіне байланысты болатыны айқындалды. Нақты үлгілердегі маңызды қосылыстарды анықтауға арналған молибден оксидімен көмкерілген электрохимиялық бионсенсорлардағы ерекшеліктер сипатталып жазылды. Молибден оксиді негізіндегі сенсорлардың глюкозаны, допаминді, этанолды, аскорбин қышқылын, трапанин-1, непинэрфин, прокалцитонин, L-лактат, бромат, хлорат, E110, тартразин, гидрохлоротиазид, адамның эпидермальды өсу факторы-2, литий, натрий, калий иондарын анықтау үшін қолданылғандығы анықталды. Бұл жұмыс молибден оксиді негізіндегі электрохимиялық сенсорлар туралы ғылыми-зерттеу жұмыстарының қазіргі аспектілері туралы жалпылама ақпарат береді.

Түйін сөздер: молибден оксиді; биосенсор; электрохимиялық сенсор; электрод модификациясы.

Сенсоры на основе оксида молибдена

Н.Ж. Жумашева*, Л.К. Кудреева, Д.Э. Косыбаева

Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан
*E-mail: *zhumasheva.nazerke.edu@gmail.com*

В этой обзорной статье рассмотрена работа электрохимических сенсоров, модифицированных оксидом молибдена. Систематизированы сенсоры на основе оксида молибдена, составлена таблица сравнения, сенсоры классифицированы по назначению. Рассмотрены способы синтеза оксида молибдена, используемого для модификации рабочего электрода в электрохимических сенсорах. Для синтеза оксида молибдена были использованы различные методы, такие как термический, гидротермический, электрохимический, электрической искры, импульсный лазерный метод, кислотная конденсация, электрофоретическое осаждение, импульсное осаждение потенциалом. Основные параметры сенсоров, модифицированных оксидом молибдена, такие как предел обнаружения, линейный диапазон, время отклика, чувствительность и др. параметры были сопоставлены. В результате исследований было установлено, оксид молибдена выбирают в качестве модифицирующего материала в электрохимических сенсорах из-за уникальных физико-химических свойств оксида молибдена, в частности, из-за механической прочности, электропроводности, электрокаталитической активности, кристалличности. Описаны особенности электрохимических биосенсоров, покрытых оксидом молибдена, для обнаружения важных соединений в конкретных образцах. Сенсоры на основе оксида молибдена были использованы для обнаружения глюкозы, допамина, этанола, аскорбиновой кислоты, тропонина-1, нерепинерфина, прокальцитонина, L-лактата, бромата, хлората, E110, тартразина, гидрохлоротиазида, эпидермального фактора роста-2 человека, лития, натрия, калия. В данной статье представлена общая обобщенная информация об актуальных аспектах исследовательских работ, связанных с электрохимическими сенсорами на основе оксида молибдена.

Ключевые слова: оксид молибдена; биосенсор; электрохимический сенсор; модификация электрода.

Molybdenum oxide based sensors

N.Zh. Zhumasheva*, L.K. Kudreyeva, D.E. Kosybayeva

Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan
*E-mail: *zhumasheva.nazerke.edu@gmail.com*

In this review article were considered the works of electrochemical sensors modified with molybdenum oxide. The work of sensors based on molybdenum oxide was systematized, a comparison table was developed, the sensors were classified according to the purpose of use. Methods of molybdenum oxide synthesis used to modify the working electrode in electrochemical sensors were considered. The various methods have been used to synthesize molybdenum oxide, such as a thermal, hydrothermal, electrochemical, electric spark, pulsed laser method, acid condensation, electrophoretic precipitation, pulse potential precipitation. The main parameters of the molybdenum oxide modified sensors, such as the detection limit, linear range, response time, sensitivity, and other parameters were compared. As a result of studies, it was found that molybdenum oxide is selected as a modifying material in electrochemical sensors due to the unique physicochemical properties of molybdenum oxide, in particular because of mechanical strength, electrical conductivity, electro catalytic activity, crystallinity. The features of electrochemical biosensors coated with molybdenum oxide were described for the detection of important compounds in specific samples. Sensors based on molybdenum oxide have been used for detection of glucose, dopamine, ethanol, ascorbic acid, troponin-1, norepinephrine, procalcitonin, L-lactate, bromate, chlorate, E110, tartrazine, hydrochlorothiazide, human epidermal growth factor-2, lithium,sodium,potassium. This paper provides general summarized information about current aspects of research works related to electrochemical sensors based on molybdenum oxide.

Keywords: molybdenum oxide; biosensor; electrochemical sensor; electrode modification.

(2021) Chem Bull Kaz Nat Univ 2:28-41

CHEMICAL BULLETIN
of Kazakh National University
http://bulletin.chemistry.kz/

ӘОЖ 621.352 https://doi.org/10.15328/cb1164

Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Н.Ж. Жумашева*, Л.К. Кудреева, Д.Э. Косыбаева

Әл-Фараби атындағы Қазақ Ұлттық университеті, 71 әл-Фараби даңғылы, Алматы 050040, Қазақстан
*E-mail: *zhumasheva.nazerke.edu@gmail.com*

1. Кіріспе

Биосенсор белгілі бір биологиялық қосылысты сапалық және сандық анықтауға мүмкіндік беретін өткізгіш түрлендіруші құрылғыдан тұратын аналитикалық құрылғы. Биосенсорлар әртүрлі салаларда кеңінен қолданыс тапқан, мысалы: денсаулық сақтау, қоршаған орта мониторингі, тамақ сапасының мониторингі, биоқауіпсіздік т.б. Сенсорлар көмегімен генетикалық ауытқулар, вирустар, патогендер, улы қосылыстар және әр түрлі аурулардың биомаркерлерін анықтауға болады [1]. Өткізгіш сенсорлар тіркейтін сигналдың түрлеріне қарай оптикалылық, пъезоэлектрлік, термиялық және электрохимиялық деп бөлінеді [2]. Оның ішінде жоғары сезімталды, селективті, жылдам әрі арзан бағада тез нәтиже алуға мүмкіндік беретін электрохимиялық сенсорларға жоғары назар аударылып отыр [3]. Электрохимиялық сенсорлар да өз кезегінде тіркелетін электрохимиялық сигналдың түріне байланысты импедиметрлік, кондуктометрлік, потенциометрлік және амперометрлік түрлерге бөлінеді [4].

Электрохимиялық сенсорлардың сезімталдығын, анықтау шегін, санау шегін, өнімділігін және басқа да қажетті қасиеттерін арттыру мақсатында сенсорда қолданылатын электродтар мақсатқа қарай модификацияланады. Электродтардың электроактивтілігін арттыру үшін модификацияланатын электродтар табиғаты металл, шыны-көміртек, көміртек т.б. болуы мүмкін. Экономикалық тиімді, сезімтал, шағын электрохимиялық сенсорлардың түрлері әртүрлі аналиттерді анықтау үшін кеңінен зерттеліп дамытылуда.

Молибден және оның қосылыстарына негізделген модификацияланған электродтар әртүрлі химиялық және биологиялық объектілерді анықтау үшін зерттелініп келеді. Электродтың модификациялауға молибденнің сульфидтері, молибденнің оксидтері, молибден карбиді, молибден диселениді қолданылып жүргізілген зерттеулерді шетелдік мақалалардан көптеп кездестіруге болады. Молибденнің сульфидті қосылыстары сенсорлық технологияда кеңінен қолданылады. Осы тақырыптағы бірнеше әдеби шолу мақалаларын да кездестіруге болады. Биосенсорлар жасауға арналған екі өлшемді молибден сульфидтері тақырыбындағы 2017 жылы жарыққа әдеби шолу мақаласы шыққан [5]. Наноқұрылымды молибден дисульфиді негізіндегі сенсорлар зерттеу жұмыстары мен қолданысы туралы жан-жақты ақпаратты Баруа С, Дутта Ш ғалымдар тобының 2018 жылы жарыққа шыққан әдеби шолу мақаласынан табуға болады [6]. Электроаналитикалық мақсатта қолдану үшін молибден дисульфидіне негізделген электрод материалдарының кейінгі кездердегі дамуына Эжил Вилиан және Бозе Динеш ғалымдар тобыда жан-жақты талдау жүргізіп, әдеби шолу жүргізген [7]. Молибден карбиді негізінде жасалған сенсорға рифамицинді анықтауға арналған молибден карбидтерімен және көпқабатты көміртекті нанотүтікшелерімен модификацияланған әйнекті көміртекті электродты мысалға келтіруге болады. Молибден карбидінің каталитикалық көрсеткіштері күміс, платина және алтын сияқты асыл металдарға тең екендігін көрсетті. Жоғары температуралық тұрақтылық, электр өткізгіштік сияқты қасиеттері ескерілді, бұл оларды белсенді электрокатализаторға айналдырады [8].

Молибден триоксиді MoO_3 көп құрылымды және функционалды қасиеттеріне байланысты үлкен қызығушылық тудырды. MoO_3 құрамындағы молибден атомдары кішігірім стехиометриялық емес MoO_3 композицияларының әр түрлі құрылымдық химиясының әсерінен n типті жартылай өткізгіш қасиеттерді, сонымен қатар қасиеттерді реттеудегі еркіндікті тудыратын валенттілік күйінің өзгергіштігін көрсетеді [9]. Молибденнің үш оксиді туралы әдебиетке шолу бұл қосылыстың қасиеттері химиялық синтез әдісіне және материалдың дайындалу жағдайына тығыз байланысты екендігін дәлелдейді.

© 2021 Authors
This is an open access article under the CC BY-NC-ND 4.0 license (https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Молибден оксидінің кристаллдылық дәрежесі түпкілікті қолдануға байланысты маңызды болып табылады. MoO_3 кристалды күйі көбінесе орторомбты, моноклиникалық және алтыбұрышты фазаларында кездеседі [10]. Әр түрлі типті молибден оксидтері, мысалы, аморфты молибден оксиді йод иондарының [11] электрохимиялық сенсоры ретінде қолданылған, ал MoO_3 нанокристалды қабықшалары мен наносымдары сәйкесінше H_2 және NO_2 газ сенсорларын жасауда қолданыс тапқан [12]. Сонымен қатар, наноқұрылымды а-MoO_3 қышқылды сулы электролиттерде супертранзистор электродтары ретінде қолданылды. Молибден оксидінің валенттілік күйін, молибден оксиді материалдарының кристаллографиялық құрылымын бақылау қажетті технологиялық талаптарды қанағаттандыру үшін өте маңызды. Осы уақытқа дейін молибден оксиді әртүрлі физикалық және химиялық әдістермен дайындалды: импульсті лазермен тұндыру, химиялық будың тұнбасы, термиялық булану, бүріккіш пиролиз, электротұндыру, анодизация және соль-гель әдістері [10].

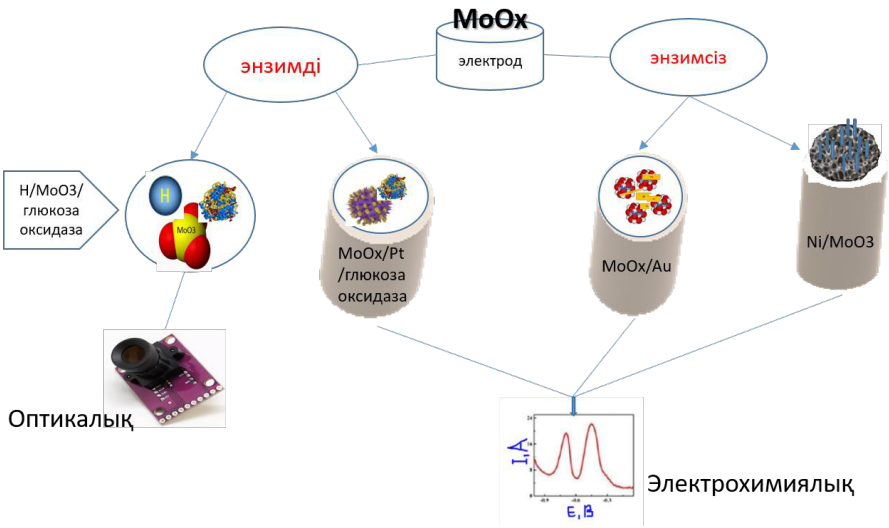
Молибден оксиді негізіндегі әдеби шолу мақаласында жинақталған мәліметтер осы тақырыптағы қазақ тіліндегі ғылыми ақпаратты толықтырып қана қоймай, зерттеу жұмыстарында танымдық, ағартушылық көмекші ақпарат болады деп ұсынамыз. Қазақ тілді аудиторияға бұл ғылыми әдеби шолу мақаласы тақырып бойынша қосымша оқу, саралау материалы немесе зерттеу жұмыстарында ақпараттық көмекші құрал бола алады.

Әдеби шолудан аңғарғанымыздай, молибден оксидінің қолданылуымен модификацияланған электродтар қолданысы біртіндеп артып келеді. Молибден және оның оксиді электрохимиясы Кудреева Л.К. жетекшілігімен жүргізілген ғылыми зерттеу жұмыстарында да қарастырылған. Электрод бетін молибден/молибден оксидімен түрлендіру органикалық жүйе диметил сульфоксиді электролиті қатысында әр түрлі электрод көмегімен жүзеге асырылған [13-15]. Молибден оксиді литий-иондық аккумуляторларға суперконден-саторларға қатты отын ұяшықтарына, катализге немесе сенсорға қатысты өте тиімді қолданбаларды көрсетті. MoO_x қосылыстарының әртүрлі органикалық молекулаларды тотығу үшін жақсы электрокаталитикалық қасиеттері бар екендігі айтылған. Бұл мақаланың мақсаты сенсор мақсатында молибден оксиді қосылысымен модификацияланған электродтардың синтезі мен қолданысына қазіргі кезге дейін жасалған зерттеу жұмыстарына талдау жүргізу болып табылады.

2. Негізгі бөлім

2.1 Глюкозаны анықтауға арналған молибден оксидімен модификацияланған сенсорлар

Қант диабеті ауруымен ауыратын науқастар үшін қанның құрамындағы глюкоза мөлшерін бақылап отыру маңызды. Глюкоза деңгейін науқастар үй жағдайында да сенсорлар көмегімен бақылай алады. Осы уақытқа дейін көптеген глюкоза сенсорлары кеңінен зерттеліп дамытылған. Алғашқы глюкоза оксидазасын қолданумен электрохимиялық тәсілге тәуелді глюкозаны анықтайтын сенсорды Кларк пен Лион 1962 ұсынған. Одан бері глюкоза сенсорлары дамытылып, селективтік, сезімталдық, жылдам анықтау уақыты айтарлықтай жақсартылған. Глюкозаны анықтауда энзимсіз сенсорлар қолданысы да кеңінен әлі де зерттелу үстінде. Молибден оксидімен модификацияланған электрохимиялық энзимсіз сенсорларды зерттеу, қолдануға байланысты да жұмыстарды кездесіруге болады. 1-ші суретте молибден оксиді негізіндегі глюкозаны анықтауға арналған сенсорлардың түрлері графиктік түрде бейнеленген. Глюкозаны анықтауда глюкоза оксидаза энзимінің қолданылу және қолданылмауына байланысты шартты түрде сенсорларды энзимді және энзимсіз деп бөледі. Төменде әр электродтардың жұмысы мен құрылысына жеке-жеке сипаттама беріледі.



1-сурет – Молибден оксиді негізіндегі глюкоза сенсорлары

Биосенсорларда зерттелетін объектіні анықтау үшін көбіне электрохимиялық сенсорлардағы электродтар беті анықтайтын объектісіне қарай әртүрлі энзиммен модификацияланған сенсорлар қолданылады. Энзимнің негізгі құрамы аминқышқылдары болып табылады. Энзимдердің құрылысы, пішіні әртүрлі болып келеді. Активті жақтары каталитикалық белсенді, таңдамалы түрде реакцияға қатысады және биологиялық табиғи катализаторлар [16]. Жалпы алғанда энзимді сенсорлардың тиімсіз жақтары оның тұрақсыздығында, сенсор активтілігі ортаның сутектік көрсеткіші pH=2 ден төмен және pH=8 жоғары жағдайда тұрақсыздыққа ие, сондай-ақ 40^0С-тан жоғары болғанда термиялық тұрақты емес, кейбір қосылыстарға сезімталдығын жоғалтатындықтан үздіксіз мониторинг жасау құрылғысы ретінде қолданысы шектеледі. Глюкоза сенсорына деген басым қажеттіліктер мен сұраныстарды орындау үшін электрохимиялық өлшеулерге электродтарды дайындауда әр түрлі морфология және металл оксиді, карбидтер, нитридтер, халькогенидтер мен полимерлердің құрамы кеңінен сыналып, зерттелуде. Энзимсіз сенсор- молибден оксидінен жасалған наносым электроды негізіндегі глюкозаны анықтауға арналған сенсор жұмысы Шарма М мен Ганган А зерттеулерінде қарастырылды. Моноклинді MoO_3 наносымдары гидротермалды әдіспен өсірілді. Осы әдіспен дайындалған электрод глюкозаны анықтайтын сенсор ретінде сыналып, глюкозаға қатысты сенсор 15,4 мкМ$^{-1}$см$^{-2}$ сезімталдық көрсетіп және 5-175 мкМ сызықты аралықта анықтауға болатынын көрсетті. Глюкозаға қатысты жауап беру уақыты жылдам 8 с аралығында жауап көрсетіп, жақсы электрохимиялық белсенділік берген. MoO_3 электродында глюкозаның заряд тасымалдау процесі де зерттелінген. Зерттеу бойынша, MoO_3 электроды беті мен глюкоза арасында күшті байланыс глюкозаның О байланысынан молибден атомына заряд тасымалы әсерінен MoO_3 те О атомының p орбиталі мен Mo атомының d орбиталінде күшті гибридизация әсерінен болатыны жазылған. Глюкозаны анықтауға арналған металл оксидімен модификацияланған сенсорлар жұмысы тиімділігін авторлар әр түрлі әдебиеттермен салыстырған. Әртүрлі модификацияланған электродтың және молибден оксидімен модификацияланған электрод сенсорының глюкозаны анықтаудағы көрсеткен параметрлерін осы әдебиеттен табуға болады [17].

Вольтамперометрия әдісімен глюкозаны және басқа да сахаридтерді тікелей анықтау үшін қолайлы ферментативті емес MoO_x/Au молибден оксиді және алтын нанобөлшектері негізіндегі электродты глюкозаны тотықтыруға арналған электрокаталитикалық платформаның жаңа типі циклдік вольтамметриялық тұндыру әдісімен алынған. Глюкозаны анықтауда циклдік вольтамперометрия негізінде позитивті сканерлеудің поляризациялық қайтымды каталитикалық вольтамперометрия (PSPRCV) әдісін қолдана отырып жүргіген. PSPRCV үшін, циклдік вольтамперометрия сияқты, потенциал бастапқыда – 0,8 В бастап ауысу потенциалына +0,6 V дейін жылдам сканерленеді, жұмыс істейтін электрод анодтық полярланғаннан кейін потенциал қайта теріс сканерленеді. Бұл кезде глюкоза электродты реакциялы аралық өнімдермен каталитикалық тотығады және вольтамперограмма жазылады. Соңында, бос деректер (глюкозасыз) іріктелген деректерден алынады (глюкозамен). Дифференциалды мәннің ең жоғары тогы глюкозаның негізгі концентрациясына пропорционалды деп есептеледі. Осындай жолмен дайындалған сенсордың глюкозаны анықтау шегі 9,01 мкмоль/л, сызықты аралық $0,01^{-4}$ ммоль/л, сезімталдығы 2,35 мА/(ммоль/лсм^2) нәтижелерге қол жеткізілген. MoO_x/Au наноұнтақ композициясы глюкозаның, сондай-ақ басқа сахаридтердің тотығуына бағытталған күшті электрокаталитикалық белсенділігі бар екендігі көрсетілді, сондықтан глюкозаны тікелей вольтаметрлік анықтауға талпыныс жасалды. Негізгі проблема MoO_x/Au наноұнтақ композитінде сахаридтердің ұқсас альдегидтік топтарына байланысты глюкозаның каталитикалық тотығуының селективті болмауы болды. Мұнда сканерлеудің оң поляризациясының кері каталитикалық вольтамметриясы каталитикалық токты талдаудың жаңа және пайдалы әдісі болатындығын және тәжірбиелік көрсетулер PSPRCV анодтық поляризацияны катодтық сканерлеу әдісін катодты ағыту вольтамперо-метриямен алмастыруға болмайтындығын көрсеткен [18].

Молибден оксиді оптикалық сенсордағы қолданысы осы мақалада зерттелген [19]. Ультра сезімтал плазмонды биосенсорға арналған сутекпен легирленген молибден оксиді нанодискілері дайындалған. Бұл мақалада глюкозаны энзимді анықтаудың моделі бойынша, сапалық және сандық түрде сутекпен легирленген плазмониктерді де қолдана отырып глюкозаның энзимді тотығуы кезінде түзілетін глюкоза ферментті-тотығуының жанама өнімі сутек пероксидін тез анықтауға болатыны көрсетілді. Графит оксиді/$H_{1.55}$ MoO_3 негізіндегі сенсор 10 с ішінде глюкоза үшін 410 нм-де 2×10^{-9} М анықтау шегін көрсеткен, бұл барлық көрсетілген плазмоникалық, сондай-ақ ферментативті тотығумен байланысты көптеген электрохимиялық және оптикалық глюкоза сенсорларынан да эффективті нәтиже деп тұжырымдалған [19].

Молибден оксиді және дисперсті платина нанаобөлшектерімен қапталған шыны көміртек электроды да глюкозаны анықтауға қолданылды. Платина мен молибден оксидін электрохимиялық жолмен тұндырғаннан кейін, электрод бетіне глюкоза оксидаза энзимі иммобализацияланған. Бұл сенсордың глюкозаға сезімталмдығы хроноамперометрикалық әдіспен талданып, глюкозаны анықтауға қатысты анқтау шегі 0,025 мМ, сызықтық аралық 0,05-0,5 мМ нәтиже көрсеткен [20].

2.2 Нейротасымалдаушы допаминді анықтауған арналған молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Допамин маңызды нейротрансмиттер болып табылады және бірнеше неврологиялық ауруларға жауап

беретіні белгілі. Демек, оның сезімтал және таңдамалы анықталуы қалыпты емес деңгейіне байланысты ауруларды ерте анықтау үшін қажет. Допаминді жасушадан тыс анықтау маңыздылығы- дофамин концентрациясын бақылау белгілі бір ауруларға клиникалық тұрғыдан бейтарап биомаркер ретінде қызмет ете алатындығымен, сонымен қатар емнің тиімділігін бақылау шлюзі бола алатындығында болып отыр [2].

Допаминді анықтауға арналған, тікелей өзгерту арқылы электрод бетін өзгерту әдісімен жасалған, молибден-мыспен интеграцияланған өткізгіш полимерлі полипирролы бар металл-органикалық жүйеге негізделген электрохимиялық сенсорды ғалым Чжоу К және Шен Д тобы әзірледі. Органикалық жүйе ретінде 1,2,3-триазол (Trz) қолданылды. Синтезделген $CuTrzMoO_4$ полипиррол құрамды электродтың допаминді анықтаудағы шегі 80 nM және сызықтық анықтау диапазоны 1-100 мкМ болып, диопаминге жақсырақ каталитикалық белсенділік көрсетті [21].

Молибден оксиді нанобөлшектерімен өзгертілген экранға басылған көміртекті электрод (ЭБКЭ) Е. Фазио мен С. Спадароның ғылыми зерттеу жұмысында допамин медиаторын анықтауға сенсор ретінде сыналған. ЭБКЭ модификациялау ешқандай электрон тасымалдаушы медиаторларсыз жасалған. Фосфатты физиологиялық буфер көмегімен буфердің сутектік көрсеткіші 7-ге тең етіп ұсталынған. Сенсор бетінде орын алатын негізгі химиялық реакция допаминнің допамин хинонына дейін тотығуы болып табылады. Электрод бетін модификациялау лазерлі абляция әдісімен жүзеге асырылған. Өлшемі және формасымен ерекшеленетін молибден оксиді наноколлоидтер анализденіп, электрод бетіндегі де химиялық байланыстың координациясы зерттелінген. Сулы ерітіндідегі молибден оксидінің нанокаллоидтарын қатты молибден оксиді түріне өткізу үшін фокусталған пикосекундты лазер сәулесімен лазерлік жазу арқылы синтезделіп, молибден оксиді нанобөлшектері содан кейін электрод бетін модификациялау үшін экранға басылған көміртегі паста электроды бетіне отырғызылған. Сыналған сенсорлар фосфатты буферлі тұзда (pH 7) допаминді анықтауда KCl, NaCl, глюкоза, несеп қышқылы, аскорбин қышқылы және фолий қышқылы қосымша бөгет келтіруші қосылыстар қатысында да допаминге жақсы электрокаталитикалық селективтілік көрсеткен. Осы потенциалды бөгет келтіруші натрий, калий иондары, урин қышқылы, фолий қышқылы және глюкоза қосылыстары қатысында алынған нәтижелер бойынша басқа ток күшінің ешқандай өсуін көрсетпегендігі допаминді анықтауда сенсордың тиімділігін дәлелдеген. Оптималды жағдайда допаминнің ток шыңы концентрацияның артуымен 10-500 мкМ аралықта сызықты өскен, допаминді анықтау шегі 43 нМ мәнді көрсеткен. Алынған нәтижелер бойынша мәліметтерден MoO_2 беткі байланыс конфигурациясы бар нанобөлшектердің электрондарды кинетикалық берілуіне және электродтағы допаминнің электрокаталитикалық реакциясына эффективті жауап көрсететіндігі анықталды. Бұл мақалада молибден оксидінің үш түрлі тотығу дәрежесінде болатындығы айтылған: Mo^{6+}, Mo^{5+}, Mo^{4+}және металдық Mo^0. Молибден оксидінің тотығу-тотықсыздану процесінде жақсы электрон медиаторы бола алатыны баяндалған. Молибден оксидінің литий ион батареяларында және конденсаторларда, газ сенсорларында қолданылатыны айтылып өткен [22].

Биологиялық үлгілерде допаминдік нейротрансмиттерлерді электрохимиялық түрде анықтауға арналған ферментативті емес биосенсордың жұмысшы электроды гибридті наноқұрылымды молибден нанобөлшектерімен қапталған. Гибридті наноматериал қышқылды конденсация әдісімен 1:3 HNO_3/H_2SO_4-ден 24 сағатта сәтті синтезделген. Бұл мақалада Mo нанобөлшектерін дайындау үшін балқытылған тұз техникасы, карботермиялық тотықсыздану, сутекті төмендету, микротолқынды жандыру және электр тотықсыздандыру сияқты көптеген озық синтез стратегиялары да қолданылатыны айтылған. Орташа өлшемі 40-45 нм болатын гибридті наноматериал молибден оксиді негізіндегі көпқабатты көміртекті нанөқтүтікше допаминді электрохимиялық анықтауда тиімділік көрсетті. Тиімділіктің негізгі себебі, көптеген электроактивті аудандардың пайда болуы мен беттік ауданның ұлғаюы нәтижесінен делінген мақалада [23]. Теріс зарядталған көпқабатты көміртекті нанөқтүтікшедегі оттекті функционалды топтары оң зарядталған молибден нанобөлшектеріне якорь қызметін атқаратындығы және күшті электростатикалық әрекеттесу себебінен нанотүтікшелерді жабатындығы баяндалған. Электродты модификациялағаннан кейін допаминді анықтау импедансты спектроскопия, циклді вольтамперометриялық және амперометриялық әдістермен жүзеге асырылған. Аналитті анықтау шегі 1,26 нМ, 0,01-1609 мкМ аралығындағысызықты жауап, сонымен бірге 4,925 мкАмкМ$^{-1}$см$^{-2}$ сезімталдылық нәтижелерін көрсеткен. Бұл нәтижелерді, сенсорды егеуқұйрық миының, адамның қан сарысуындағы және гидрохлоридті допамин инъекциялық анализінде нақты уақытта анықталатын допаминді анықтауға ұсынған [23].

Графит оксиді/MoO_3/2,6-диаминпиридин қосылыстарымен өзгертілген шыны көміртек электроды допаминды анықтауға қолданылған. Диаминпиридин қарама қарсы жағында екі аминдік тобы бар қосылыс. Конденсация реакциясы арқылы NH_2 тобы электрод бетінде метал-N, оксид—N, көміртек—N байланыстарын түзіп, сенсордың сезімталдығыныың артуына әсері болатыны айтылған. Гетероатомды көміртек ауыспалы метал атомдарымен бірге жақсы синергетикалық электрокаталитикалық қасиет көрсетеді. Беттік графит оксиді/MoO_3/2,6-диаминпиридин қабаты гидротермалды әдіспен синтезделіп, электрод бетіне тамшы әдісімен отырғызылған. Осындай жолмен модификацияланған электродтың допаминге сезімталдығы 271,57 мАмМ$^{-1}$см$^{-2}$, кең диапазонды сызықты анықталу шегі 0,1-900 мкМ, анықтау шегі 0,025 мкМ құраған [24].

2.3 Этанолды анықтауға арналған молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Молибден оксиді негізіндегі басқа да бір сенсор этанолды анықтау үшін қолданылған. Аралас молибден және марганец оксидтері (MnO_x—MoO_x) импульсті потенциалды тұндыру техникасы қолданыла отырып, өзгертілген әйнекті көміртекті электродтың құрылысы сенсор ретінде таңдалынған. Этанолды анықтау үшін электрод бетінің каталитикалық белсенділігін арттыру үшін әйнекті көміртекті электрод беті MoO_x және MnO_x оксидтерімен қапталып, платина нанобөлшектері қосылған. Платиналы нанобөлшектермен аралас металл оксидті пленкасы бар электродтың безендірілуі гипер-d және гипо-d әрекеттесуі әсерінен электродтың каталитикалық өнімділігін арттырды деп баяндалады. ӘКЭ/MnO_x-MoO_x/Pt электродының жауап уақыты 63 секундпен 0,075-5,0 мМ сызықтық диапазонды көрсеткен. Электродтың мұндай матрицасы интакты бактерия жасушалары үшін пайдалы екендігі көрсетіліп, биосенсор субстраттың қатысуымен бактериялардың метаболизмі нәтижесінде оттегінің тұтынылуын бақылау арқылы этанолды анықтауға сенсорлық алаң ретінде ұсынылған. Бұл жасалған әдіспен кейбір алкогольді ішімдіктерден этанолдың құрамын анықтау үшін қолдануға болады деген тұжырым айтылған [25].

Платинамен қапталған SiO_2/Si электрод беті молибден оксидімен модификацияланып этанолды анықтауға арналған сенсор ретінде зерттелінген [9]. Молибден оксиді аммоний молибдатынан гидротермиялық жолмен синтезделген. Гидротермиялық өсу кезінде температураны импульстеу әдісін қолдана отырып, наноленталардан ультра-наноталшықтарға дейін MoO_3 наноқұрылымдарын бейімдеудің қарапайым және жаңа жолы жасалды. Алдымен, реакция біркелкі ұзындығы мен өлшемі бар наноленталарды өсіру үшін оңтайландырылып, оңтайландырылған реакция уақытында ультракүлгін наноталшықтардың біркелкі таралуына қол жеткізу үшін температураның импульстік механизмі қолданылған және жоғары кристалдылыққа қол жеткізілген. $200 \cdot 10^{-6}$ М дейін этанолды анықтау нәтижесін алған. Жұмыста [9], әр түрлі структурадағы молибден оксидтерінің этанолға сезімталдығы салыстырылып,келесі кестемен беріліп қорытындылынған, параметрлері бойынша этанолды анықтау үшін молибден оксидінен жасалған сенсор басқа да сенсорлардан кем түспегенін көруге болады. Бұл әдебиеттен әр түрлі MoO_3 структураларының этанолды сезу қасиеттерін салыстыру кестесі кестесін таба аласыз [9].

Ресей ғалымдары MoO_3 нанокомпозиттері негізіндегі материалды газ сенсорларының жұмысындағы тиімділігін қарастырған. SnO_2/MoO_3синтездеу үшін алдымен $SnCl_4$-тен SnO_2синтезделіп алынып, содан кейін SnO_2ұнтақтарын $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ерітіндісімен өңделіп, 100ºС температурада кептіргеннен кейін әр түрлі жоғары температурада термиялық өңдеуден өткізген. SnO_2/MoO_3 композитті электрод этанол мен аммиакты анықтау үшін қолданылған [26].

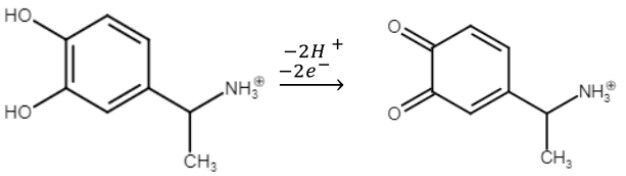
2.4 Биологиялық маңызды биомаркерлер мен объектілерді анықтаудағы молибден оксидінің қолданысы

Келесі зерттеу жұмысында полиамид полимерімен бірге модификацияланған электродтың адам қан сарысуынан, фосфатты буфер қатысында кардио трапанин-1 биомаркерін анықтау үшін қолданылғандығы баяндалған. Мақсатты жүрек биомаркерін сенсормен анықтау шегі фосфатты физиологиялық буферде 10 пг/мл, адам сарысуы ортасында 1 нг/мл болды. Молибден биосенсорының адам қан сарысуынан қажетті биомолекуланы кедергі келтіретін басқа да биомолекулалардың болуына қарамастан эффективті анықтап тіркей алу қабілеті диагностикалық биосенсорлардағы молибденнің электрод материалы ретінде экономикалық тұрғыдан тиімді алтынға балама электрод бола алатындығы айтылған [27].

Келесі бір зерттеу жұмысында, профессор Канг Таэк Ли зерттеу тобымен 1 өлшемді MoO_3-пен модификацияланған әйнекті көміртекті электрод негізіндегі медиаторсыз сенсорды жасады. Олардың жағдайындағы мақсатты қосылыс норэпинефриннейротрансмиттерін анықтау болды. Олар мәлімдегендей, молибден оксиді химиялық және фотохимиялық тұрақтылыққа ие болғандықтан, электрохимиялық белсенділігіне орай және бетінің нақты аймағы сияқты ерекше қасиеттеріне байланысты электродты модификациялаушы материал ретінде таңдалынып алынған. Молибден оксиді энергиялық-деңгейше алшақтығы 2,39-2,9 eV-ге теңn типті жартылай өткізгіш ретінде хабарланды.Электродтың беткі қабатын жасау кезінде 1-сатылы гидротермиялық әдіс қолданылған. Норэпинефрин нейротрансмиттерін анықтау шегі 2 секунд уақыттық жауаппен 0,11 мкМ болған. Осы зерттеу жұмысының авторлары MoO_3 синтезін келесі реакциялармен сипаттады:

$$Mo_7O_{24}^{6-} + 6H^+ + 11H_2O \rightarrow 7MoO_3 \cdot 2H_2O$$
$$MoO_3 \cdot 2H_2O \rightarrow MoO_3 \cdot H_2O + H_2O$$
$$MoO_3 \cdot H_2O \rightarrow MoO_3 + H_2O$$

Непинерфин анықтау кезінде кедергі келтіретін қосылыстардың әсері қарастырылды. Мақсатты қосылыс норэпинефриннорэпинефрин хинонға дейін электрохимиялық тотығуының химиялық реакциясы төмендегідей [28]:



Биосенсордың тағы бір түрі электрохимилюминесценциялы сенсорларды кейінгі кездегі зерттеулерден көптеп кездестіруге болады. Прокалцитонинді анықтау үшін ақуыз биоактивтілігін қорғауға негізделген Ru-In_2S_3-тен α-MoO_3-Au-ға дейінгі екі ретті электрохимилюминесценттік-резонанстық энергияны беру жүйесі бар сенсор құрастырылып, жұмысы зерттелінген. Зерттеу нәтижесі көрсеткендей, электрохимилюминесценциялы-резонанстық энергияны беруге негізделген жоғары тиімді қос биіктігі бар Ru-In_2S_3 электрохимилюминесценцияакцепторы ретінде және α-MoO_3-Au электрохимилюминесценция доноры ретінде пайдаланылған. α-MoO_3-Au таза α-MoO_3-пен салыстырғанда, α-MoO_3-Au экстракциясының Ru-In_2S_3ультрафиолет спектрлері арасындағы қабаттасу шегі ұлғайтылған, жақсырақ өшіру эффектісі алынған. In_2S_3 қуысы мен альфа-MoO_3-Au екеуі де люминофорлар мен антиденелердің көп мөлшерін алатын беттік ауданның үлкен аймағына ие. HWRGWVC (H7) антиоксидантты қоздырғышқа қол жеткізу үшін арнайы антитело қолданылып, ол антиденелердің белсенділігін сақтап қана қоймай, антиденелердің инкубация процесін едәуір жақсартқан, осылайша биосенсордың сезімталдығын арттырған. Белсенділіктің белок белсенділігіне әсері бұл жұмыста дәлелденгенін атап өткен жөн. Ұсынылған биосенсор мақсатты прокалцитонин қосылысына кең сызықтық диапазонымен 0,0001-ден 50 нг/мл-ге дейін және төмен анықтау шегі 12,49 фг/мл сезімталдықпен жауап алынған, бұл биомаркерлерді анықтауда оның әлеуетін көрсетеді [29].

L-лактатты анықтау үшін лактат оксидазасы ферменттері бетіне иммобилизацияланған α-MoO_3 наносымына негізделген ферментативті биосенсор зерттелген. Сенсор жұмыс барысында баяндалғандай жақсы тұрақтылық пен эффекивтілік көрсеткендігі баяндалады. Диаметрі 100 нм болатын молибден триоксиді наносымы гидротермалды әдіспен синтезделіп, лактат оксидаза энзимі L-лактатты анықтаудың жоғары сезімталдығын арттыру үшін осы сымға отырғызылған. Бұл жұмыста L-лактатты анықтауда жауап беру уақыты 10 с, анықтау сезімталдығы 0,87 мкА/мМ, сызықты концентрация аралығы 0,5-8 мМ, анықтау шегі 0,15 мМ болатын нәтижелерге қол жеткізілген [30].

Сүт безі қатерлі ісігінің биомаркерін анықтауға арналған наноқұрылымды молибден триоксиді негізіндегі биокомпозициялық сенсорлық платформа сенсор ретінде дайындалған. Бұл зерттеу жұмысының негізгі ерекшелігі синтезделген молибден триоксидінің бір өлшемді болуында. Биосенсорлық платформаны жасау үшін индийдің қалайы оксидімен (ИҚО)-қапталған әйнек электродықолданылған. Электродты қаптау келесі әдіспен жүргізілген: ацетонитрильде nMoO_3функционалды дисперсті коллоидты ерітінді 1 мг/мл дайындалып, электрофетикалық тұндыру (EPD) әдісімен біркелкі жұқа қабат алынып, тұнған пленканың 1D өлшемді молибден оксиді екені AFM микроскоптық әдіспен дәлелденген. Бұл nMoO_3негізіндегі бір өлшемді 1Dбиосезімталплатформа адам эпидермальды өсу факторы-2(HER-2) аналитке қатысты жоғары сезімталдықты 0,904 мкАмл/нг/см^2, кең сызықты анықтау диапазонын 2,5-110 нг/мл, төменгі анықтау шегі 2,47 нг/мл көрсеткендігі баяндалады. Сүт безі қатерлі ісігі ауруымен ауыратын науқастардың сарысуындағы осы сенсорлық платформаны қолдану нәтижелері иммуно-ферментті талдау(ELISA) көмегімен де тексерілген. Сонымен қатар, бұл иммуноэлектродты HER-2 биомаркерінің концентрациясын 2,47 нг/мл дейінгі мөлшерде анықтау үшін пайдалануға да болатыны айтылған. Бұл платформаның сезімталдығы мезопоралық сипатқа ие және 1D MoO_3 электролиттік каталитикалық белсенділігіне байланысты, жақсартылған бимолекулярлық жүйе үшін жоғары арақатынасты қамтамасыз етеді. 1D nMoO_3нақты ауданы микро және макропорлармен салыстырғанда мезопордың болуы талдау әдістерімен дәлелденген [31].

Молибден оксидімен модификацияланған экранды басылған электродтарды қолдана отырып гидрохлоротиазидті вольтамметриялық анықтау зерттелген. Гидрохлоротиазидті анықтаудағы мұндай сенсор фармацевтикалық салада практикалық маңызға ие. Гидрохлоротиазид -жоғары қан қысымы үшін оны бірінші кезектегі емдеу препараты ретінде жиі қолдану ұсынылады. Жұмыста термодинамика мен тотығу потенциалы арасындағы байланысты зерттеу үшін гидрохлоротиазидтің электрохимиялық тотығуы тәжірбие жүзінде және теориялық тұрғыдан зерттелген. Модификацияланған электродтар pH 2,00– буферлі сулы ерітінділерде гидрохлоротиазидті анықтауға айтарлықтай сезімталдықты көрсеткен. Электрод бетін модификациялау үшін натрий молибдаты тұзы мен натрий сульфаты электролит ерітіндісі қолданыла отырып, жұмысшы электродтың +0,2 В және -0,8 В аралығында 50 мВ/с айналу жиілігімен, 10 цикл бойы электрохимиялық әдіспен тұндырылған. Аналит гидрохлоротиазидті анықтау шегі 6,991 ппм мөлшерді құраған. Қолданылған әдіс коммерциялық дәрі-дәрмек өнімдерінде гидрохлоротиазидті сандық бағалау үшін қолданылған [32].

Елімізде зерттелген молибден және молибден оксиді негізіндегі модификацияланған электродтардың сенсорлық қасиетін зерттеу жұмыстарын алғаш рет Қамысбаев Д.К пен Серикбаев Б.А. ғалымдар тобы қолға алған. Жұмыстың ерекшелігі күріш қауызынан синтезделіп алынған көміртек және кремний оксиді құрамды бисорбент молибден, вольфрам металдарымен модификацияланған. Аммоний молибдаты мен вольфраматы сорбциялық материалмен белгілі қатынаста араластырылып,термиялық жолмен арнайы құрылғыда сутек қатысында тотықсыздандырылған. Осындай жолмен модификацияланған электрод 1-метил 4-пипиредонға электрохимиялық сенсор ретінде активтілік көрсеткен [33]. Басқа да кобальт және молибдені бар гетерополиқосылыспен модификацияланған күріш қауызынан алынған

SiO_2/C құрамды бисорбентпен өзгертілген шыны көміртекті электрод бетінің электрохимиялық активтілігі зерттелген [34]. Пиролиз жолымен күріш қауызынан алынған композициялық материал пасталы электродты модификациялауға қолданылып, аммоний молибдатының электрохимиясы зерттеліп, осы жолмен дайындалған электродты судағы молибден иондарын анықтауға қолдану мүмкіндігі болжанған [35].

2.5 Тағамдық өнеркәсіптегі молибден оксиді сенсорларының маңызы

Мани Сактивела, Рамарай Сукания, Шен-Мин Ченаның ғылыми еңбектерінде еуропий легирленген молибден диселенидінен дайындалған әйнекті көміртекті электродының негізінде алма шырынынан дифениламинді анықтауға арналған электрохимиялық сенсор қарастырылды. Алдымен, $EuMoSe_2$ наноқосылыстары гидротермалдық әдіспен алынды. Eu^{3+}рөлі сенсордың электронды белсенділігін жоғарлатушы ретінде көрсетілген. Содан кейін, шыны көміртекті электродының бетіне тамшылатып құю әдісімен $EuMoSe_2$отырғызылып, 45 градус температурада пеште кептірілген. Дифениламин – бұл жемістерді сақтау мерзімін ұзарту үшін қолданылатын инсектицид. Дифениламин суда еритін болғандықтан, ол адам денсаулығына қауіпті жемістерді жуған кезде толығымен жойылмайтыны және қауіпті екені айтылған. Сондықтан бұл қосылысты анықтауға арналған биосенсор маңызды деп саналады. Зерттеу нәтижесі бойынша дифениламиннің дифенилбензидинге дейін тотығуының кинетикалық тәртібі 1 реттіге тең деп табылған. $EuMoSe_2$ сенсорының өте ыңғайлы екендігі көрсетіліп, дифениламиннің мөлшерін 8,8 нМ мөлшердеанықтаған [36].

Аскорбин қышқылын анықтау үшін MoO_x/Пруссан көгі құрамды модификацияланған графит электродын Трисард С. және Жао Ж. зерттеу тобы дамытты. Жалпы жұмыстың маңыздылығы аскорбин қышқылын химиялық әдіспен тікелей синтездеу мүмкін болмағандықтан қөкеністер мен тағамдардың құрамын негізгі ресурсы ретінде қарастыруда аскарбин қышқылының мөлшерін анализдеуге арналған сенсорды синтездеу және зерттеу болды. Аскорбин қышқылын АҚ) анықтаудың дәстүрлі әдістері – бұл спектрофотметрия, химилюминесценцияны супрессия, титрлеу және ферментативті, флуоросцентті және басқа электрохимиялық әдістер сияқты дифференциалды сенсорлық әдістер. Асыл металл электродтары жақсы өткізгіштікке, жоғары сезімталдыққа ие. Бірақ бұл материалдардың құны және жер қыртысының төмен көзі оларды кең қолдануға кедергі келтіретіні айтылған. MoO_2 оксидінің химиялық және жылу тұрақтылығы, өткізгіштік қасиеттері электрод модификациялауға қолдануға мүмкіндік беретіні туралы аталып өткен. Бұл жұмыста оксидті алдымен синтездеп алу үшін термиялық ыдырау әдісін қолданған. Модификацияланған электрод АҚ-ның электрокаталитикалық тотығуына жоғары сезімталдық, 0,0125 мкМ-ден 293 мкМ-ге дейінгі концентрация диапазонында жақсы сызықтық жауап, 0,0119 мкМ анықтаудың өте төмен деңгейін көрсетті [37].

Синтетикалық немесе жасанды тағамдық боғыштар көптеген жеуге жарайтын өнімдердің органолептикалық қасиеттерін жақсарту үшін тамақ өнеркәсібінде кеңінен қолданыс тапқан. Е110 және органикалық синтетикалық азо бояу тартразин яғни Е102 алкогольсіз сусындар, кондитерлік өнімдер мен сүт өнімдері, сусындар мен газдалған газ тәрізді тағам өнімдерінде кеңінен қолданылады. Осы қоспаларды анықтау үшін молибден негізіндегі сенсор жұмысы зерттелінген. Жұмыста азо синтетикалық боғыштарды вольтамметрлік анықтайтын молибденнің ұшқынымен экранға басылған графит электродтары негізінде электрокаталитикалық беттің дамуы сипатталған. Атмосфералық жағдайда экранға басылған арзан графитті электродтарды 1,2 кВ-тық Мо сым арасындағы электрлі разряд негізінде өте қарапайым процестің нәтижесінде пайда болатын молибден негізіндегі нанобөлшектермен өзгертуге болатындығы көрсетілді. Морфологиялық зерттеулер бойынша, аралас метаболитті Мо және MoO_3 нанобөлшектері электрод бетіне оқшауланғани <100 нм немесе үлкен агломераттар ретінде нанодепозиттер түрінде орналастырылғандығы анықталып және нанобөлшектердің графикалық бетке біркелкі таралғандығы дәлелденген. Осындай жолмен алынған өзгертілген электрод сенсор ретінде Е110/TAR аналиттеріне концентрациясы 5-тен 250 нМ дейінгі анықтаудың сызықтық аралығын көрсеткен. Анықтау шегі бұл қосылыстар үшін 2 нМ құраған. Әзірленген электродтар нақты Е110 және тартразин үлгілердін анықтау үшін сәтті қолданылған [38].

2.6 Бейорганикалық, органикалық қосылыстарды анықтауға арналған молибден оксиді негізіндегі сенсорлар

Микротолқынды гидротермалды әдіс көмегімен дайындалған α-MoO_3структуралы молибден оксидінің сенсорлық қасиеті Ресей ғалымдары Захарова Г.С. ғылыми тобымен зерттелді. Синтезделген молибден оксиді 2 мл 5% тетрогидрофуранда поливинилхлориді және 0,1 мл дибутилфталат ерітінділерімен араластырылып, жұмысшы графит электроды осы ерітіндімен көмкеріліп, ауада кептірілген. Осы жолмен дайындалған электрод сілтілік металдарды анықтауда сенсор ретінде тексерілген. Алынған нәтижелер қорытындысы бойынша литий, натрий, калийге жақсы селективтілік көрсеткен. 1-3 пМ литий және натрий иондары үшін, 1-4 пМ калий иондары үшін концентрация аралығында селективті болған [12].

Хлорат иондарына арналған полианилин полимері мен молибден оксидімен модификацияланған сенсор электрод жұмысына Жун Биан және Жианг Хуа Жанг ғалымдар тобы сынама жүргізген. Полианилин иондық және электронды өткізгіштікке ие.Молибден оксидін полианилин полимеріне иммобализациялау циклді вольтамперометриялық әдіспен жүргізілген. Осындай құрамды бейорганикалық - органикалық композициясының

хлорат иондарына электрохимиялық жолмен тұндыру процесіндегі синергетикалық эффектісі зерттелінген. Амерометриялық әдіспен зерттелген хлорат иондарына сенсордың анықтау шегі 1,3 мкМ, 21,59 нА/мкМ сезімталдық, 0,005-10 мМ сызықтық анықтау шегін көрсеткен [39].

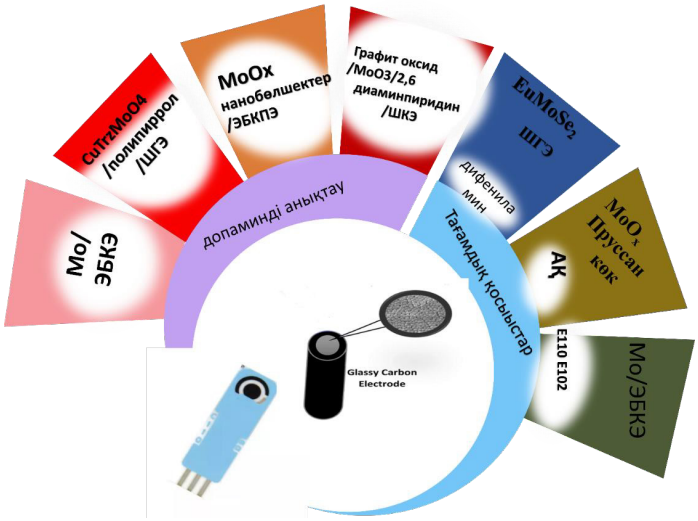
Молибден оксидінің сенсор электродтарында алғаш қолданыла бастауын осы зерттеулердегі мақаладан көруге болады. Бұл зерттеуде молибден оксиді MoO_x көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер бетінде (MWNTs) Na_2MoO_4 ерітіндісінен +0,2-0,80 V потенциаларалығында электрохимиялық жолмен циклді тұндырылған. MoOx/MWNT электроды нанотүтікшелердің жоғары электрон алмастыру жылдамдығы мен беттік ауданның ұлғаюына байланысты броматтың тотықсыздануына электрокаталиттік активтілік көрсетті деп баяндалады. Анықтаудың сызықтық диапазоны 0,1-0,5 мМ, анықтаудың шектік концентрациясы және сезімталдығы жайында ешқандай мәліметтер берілмеген [40].

Молибден оксиді сенсорлық анализдеу әдісінен тысжоғары сезімталды колориметриялық талдау әдісінде де қолданыс тапқан. Легирленген молибден оксидінің наноленталарын қолданып сутектік көрсеткішке тәуелді мыс (II) ионын анықтау әдісі зерттелінген. Әдісте аскорбин қышқылы (АА) мен Cu^{2+} арасындағы реакция сутегі иондарын туғызатыны, бұл өз кезегінде MoO_3 наноқабаттарының азаюына әсер етіп, оттегінен бос MoO_3-х наносхемаларын қалыптастырып, олар бос тасымалдаушы концентрациясын арттырғандықтан, плазмоникалық резонанс тудырады деп сипатталған. Бұл колориметриялық талдауды Cu^{2+} таңдамалы анықтау үшін пайдалануға ұсынады, мыстың анықтау шегі - 0,8 нМ, басқа әдістерден қарағанда анықтау шегі эффективті деп баға берілген [41].

Формальдегид қосылысының тотығу реакциясын электрохимиялық зерттеу процесінде марганец және молибден оксидімен, платинка нанобөлшектерімен көмкерілген шыны көміртек электрод жұмысы зерттелінген. Фармальдегид 0,1 М натрий гидроксиді электролиті қатысында ШЕ/MnO-MoO_x/Pt электродында -0,17 В-та тотығу шыңын көрсеткен. Электрод бетін біріккен оксидтермен модификациялау электрохимиялық пульсті тұндыру әдісімен жүргізілген. ШЕ/MnO-MoO_x/Pt электродының фармальдегидке қатысты сапалық сезімталдығы ғана анықталып, сандық түрде зерттелінбеген [42]. Органикалық қосылыс мочевинаны тотықтыруға арналған никель—молибден оксидтері наносымдары негізіндегі электрод жұмысы циклді вольтамперометрия, импеданс, хроноамперометриялық әдістерімен зерттелінген [43].

2.7 Сенсорларды салыстыру

Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар жұмысы кейінгі жылдары маңызға ие болып, қызығушылық тудырғандығын байқауға болады. Зерттеу жұмыстарында молибденнің сульфидті қосылыстары сенсорлық техникада кеңінен қолданыс тапқандығы, молибден оксиді, селениді, карбиді негізіндегі электрохимиялық сенсорлардың жұмысшы электродтары туралы зерттеу жұмыстарының енді қолға алына бастағаны байқалады. Сипатталған барлық сенсорлар жұмысын қорытындылай келе молибден және молибден оксиді негізіндегі сенсорлардың түрлерін,құрамын, молибден оксиді мен молибденді синтездеу әдісін, аналиттің түрі мен анықтау шегі, сызықты анықтау аралығын, қолданылған әдістерді келесі 1-ші кестемен жинақтап салыстырдық. 1-кестеден допаминге қатысты ең тиімді электрод Mo/экранға басылған көміртек электроды болған, допаминді анықтау шегі 1,26 нм құраған. Глюкозаны анықтауға арналған



2-сурет – Допамин нейротрансмиттері мен кейбір тағамдық қосылыстарды анықтаудағы молибден негізді сенсор электрод құрамы

1-кесте – Молибден оксидімен модификацияланған сенсорларды салыстыру кестесі

Сенсор электод беті құрамы	Зерттеу әдісі	Mo/MoOx Синтездеу әдісі	Аналит	Анықтау шегі	Сызықтық аралық	Қолданылған әдебиеттер
$CuTrzMoO_4$/PPy шыны графит электроды	DPV, EIS Дифференциалды пульсті вольтаперометр, импеданс әдісі	термиялық	допамин	80нМ	1-100 мкМ	[45]
MoOx/Пруссан көгі графит электроды	циклді вольтамметрия, импеданс әдісі	термиялық	аскарбин қышқылы	0.0119мкМ	0,0125 мкМ-ден 293 мкМ	[37]
Mo 99.9%/ полиамид	импеданс әдісі	сәулелік буландыру, электрон атқылау	тропонин-1	10пг/мл фосфатты буфер, 1нг/мл адам сарысуы	10пг/мл-10мкг/мл Фосфатты буфер, 1нг/мл-10мкг/л адам сарысуы	[27]
MoOx нанобөлшектері , экранға басылған көміртек пасталы электрод	циклді вольтаперометр	импульсті лазер сәулесі	допамин	43нМ	10-500мкМ	[46]
Графит оксиді/MoO_3/2,6 диаминпиридин шыны көміртек электроды	циклді вольтаперометр, дифференциалды пульсті вольтаперометр, хроноамперометр	гидротермалды	допамин	0,025мкМ	0,1-900 мкМ	[24]
MoO_3әйнекті көміртекті электрод	Циклді вольтаперометр, хроноамперометр	гидротермалды	норэпинефрин	0,11 мкМ	-	[28]
Ru-In2S3/α-MoO_3-Au-Ab2 шыны графит электрод	Электрохемилюминосцент, циклді вольтаперометр	Термалды	прокалцитонин	12.49фг /мл	0.0001-ден 50нг/ мл	[29]
MoO_3/Ni	циклді вольтаперометр	гидротермалды	глюкоза	15,4 мкМ$^{-1}$см$^{-2}$	5-175 мкМ	[17]
MoOx/Au нанобөлшектері, шыны графит электроды	Оң сканерлеу поляризациялы кері каталитикалық вольтаперометр	электротұндыру	глюкоза	9,01 мкМ	0,01-4ммоль/л	[18]
HxMoO3/глюкоза оксидаза	оптикалық	термиялық	глюкоза	2×10^{-9} М	-	[19]
MoOx/Pt/глюкоза оксидаза, шыны көміртек электрод	хрономаперометриялық	электрохимиялық	глюкоза	0,025мМ	0,05-0,5мМ	[20]
α-MoO_3/лактат оксидаза	циклді вольтаперометр	гидротермалды	L-лактат	0,15мМ	0,5-8мМ	[30]
ӘКЭ/ MnOx-MoOx / Pt	циклді вольтаперометр	импульсті потенциалды тұндыру	этанол	-	0.075–5.0 мМ	[25]
MoOx/ көпқабатты көміртекті нанотүтікшелер	циклді вольтаперометр	электрохимиялық	бромат	-	0,1-0,5мМ	[40]

сенсорлардан глюкоза оксидаза негізді оптикалық энзимді сенсор басқа молибден оксиді негізіндегі электрохимиялық сенсорлармен салыстырғанда жақсы нәтиже көрсеткен. Түрлендіруші материал ретінде молибден оксидінен басқа да полимерлердің кеңінен қолданылғандығын байқауға болады. Полимерлердің электр өткізгіштігіне, тотығу-тотықсыздану реакцияларына активтілігіне, термиялық тұрақтылығына, құрылымына, функциональды топтардың түрлілігіне байланысты сенсорды әртүрлі полимерлермен түрлендіреді [44].

2-сурет иллюстрациясы допамин және кейбір тағамдық қосылыстарды анықтау үшін қолданылған сенсор электродтарының құрамы жайлы графиктік түрде тез мәлімет алу үшін жоғарыдағы әдебиеттерде келтірілген мәліметтерге сүйеніп жасалған.

3. Қорытынды

Барлық зерттеу мақалаларын қорытындылай келе зерттеу жұмысының молибден окисдімен модификацияланған электродтар сенсор ретінде негізінен глюкоза, допамин, этанолды анықтауға қолданылғанын байқауға болады. Басқа да жекелеген биообъектілер, тамақ өндірісіндегі маңызды қосылыстар,жекелеген металдардыанықтауға арналған молибден оксидімен өзгертілген сенсорды зерттеу жұмыстары кездеседі. Молибден оксидін синтездеу мен электрод бетіне қондыру әдістемелері де әр түрлі. Молибден оксиді көбіне термиялық, гидротермиялық, электрохимиялық жолдармен синтезделген. Бұл жұмыста барлық тақырыпқа байланысты мақалалар қарастырылып, олардың жасалыну жолы, сенсордағы қолданылған әдістер, зерттелінген объектілер, оларды анықтау шегі мен анықтаудың сызықтық аралығы ескеріліп, салыстырылды. Алғаш рет молибден оксидімен модификацияланған сенсорлар жұмысына талдау жасалынып, сылыстырылып, қолданысына қарай жіктелді. Молибден оксидін қолдана отырып электродты модификациялау, сенсор ретінде сынау кейінгі жылдарда ғана қызығушылық тудырып жатқандығын, әлі де толық қолданысы зерттеуді қажет ететін тақырып екені жайлы қорытынды жасауға болады.

Алғыс білдіреміз

Әдеби шолу мақаласы ҚР білім берудегі 6D072000 БЗХТ PhD докторантура мамандарын дайындау гранты аясында “Электро-аналитикалық био-сенсорларда қолдану үшін арналған полимерлі модификацияланған молибден электродтары” диссертация тақырыбы бойынша жазылды.

Әдебиет

1 Metkar S.K., Girigoswami K. Diagnostic biosensors in medicine – A review // Biocatalysis and Agricultural Biotechnology. – 2019. – Vol.17. – P.271-283.

2 Moon J.M., Thapliyal N., Hussain K.K., Goyal R.N., Shim Y.-B. Conducting polymer-based electrochemical biosensors for neurotransmitters: A review // Biosensors and Bioelectronics. – 2018. – Vol.102. – P.540-552.

3 Yoon J., Lee S.N., Shhin M.K., Kim H.-W., Choi H.K. et al. Flexible electrochemical glucose biosensor based on GOx/gold/MoS2/gold nanofilm on the polymer electrode // Biosensors and Bioelectronics. – 2019. – Vol.140. – ID.111343.

4 Ciucu A.A. Chemically modified electrodes in biosensing // Journal of Biosensors and Bioelectronics. – 2015. – Vol.5, Is.3. – ID.1000154

5 Gan X., Zhao H., Quan X. Two-dimensional MoS2: A promising building block for biosensors // Biosensors and Bioelectronics. – 2017. – Vol.89. – P 56-71.

6 Barua S., Dutta H.S., Gogoi S., Devi R., Khan R. Nanostructured MoS2-Based Advanced Biosensors: A Review // ACS Applied Nano Materials. – 2018. – Vol.1, Is.1. – P.2-25.

7 Vilian A.T.E., Dinesh B., Kang S.-M., Krishnan U.-M., Huh Y.S., Han Y.-K. Recent advances in molybdenum disulfide-based electrode materials for electroanalytical applications // Microchimica Acta. – 2019. – Vol.186. – ID.203.

8 Huang Q., Li X., Feng S., Zhuge W., Liu F., Peng J., Mo S. An electrochemical sensor based on the composite of molybdenum carbides and a multiwalled carbon nanotube modified electrode for the ultrasensitive detection of rifampicin // Analytical Methods. – 2018. – Vol.10, Is.29. – P.3594-3601.

9 Mandal B., Aaryashree, Das M., Htay M.T., Mukherjee S. Architecture tailoring of MoO3 nanostructures for superior ethanol sensing performance // Materials Research Bulletin. – 2019. – Vol.109. – P.281-290.

10 de Castro I.A., Datta R.S., Ou J.Z., Castellanos-Gomez A., Sriram S., Daeneke T., Kalantar-zadeh K. Molybdenum Oxides – From Fundamentals to Functionality // Advanced Materials. – 2017. – Vol.29, Is.40. – ID.1701619.

11 Tian L., Liu L., Chen L., Lu N., Xu H. Fabrication of amorphous mixed-valent molybdenum oxide film electrodeposited on a glassy carbon electrode and its application as a electrochemistry sensor of iodate // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2005. – Vol.105, Is.2. – P.484-489.

12 Zakharova G.S., Fattakhova Z.A., Zhu Q., Enyashin A.N. Ion sensor activity of α-MoO3 prepared using microwave-assisted hydrothermal synthesis // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2019. – Vol.840. – P.187-192.

13 Dauletbay A., Braida W., Nauryzbaev M., Kudreeva L., Kurbatov A., Tulegenov A. Electrodeposition of Mo/MoOx on copper substrate from dimethyl sulfoxide solutions // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2011. – Vol.13, Is.3-4. – P.253-260.
14 Kudreeva L.K., Nauryzbaev M.K., Kurbatov A.P., Kamysbaev D.H., Adilbekova A.O., Mukataeva Z.S. Electrochemical way of molybdenum extraction from the Bimetallic systems of Mo-W // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol.103. – ID.012044.
15 Dauletbay A., Braida W., Nauryzbaev M., Kudreeva L. Electrodeposition of Mo/MoOx thin film on nickel substrate from dimethyl-sulfoxide: Assessing electrolytic bath characteristics // Chemical Engineering Transactions. – 2016. – Vol.47. – P.163-168.
16 Kurbanoglu S., Erkmen C., Uslu B. Frontiers in electrochemical enzyme based biosensors for food and drug analysis // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2020. – Vol.124. – ID.115809.
17 Sharma M., Gangan A., Chakraborty B., Rout C.S. Non-enzymatic glucose sensing properties of MoO3 nanorods: Experimental and density functional theory investigations // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2017. – Vol.50. – ID.475401.
18 Wu S.G., Zhang Z.-x., Zhao Q.-p., Zhou L., Yao Y. Electrocatalytic oxidation of saccharides at MoOx/AuNPs modified electrode towards analytical application // Chinese Journal of Chemical Physics. – 2014. – Vol.27. – ID.600.
19 Zhang B.Y., Zavabeti A., Chrimes A.F., Haque F., O'Dell L.A., Khan H. et al. Degenerately hydrogen doped molybdenum oxide nanodisks for ultrasensitive plasmonic biosensing // Advanced Functional Materials. – 2018. – Vol.28, Is.11. – ID.1706006.
20 Çakar I., Özdokur K.V., Demir B., Yavuz E., Demirkol D.O. et al. Molybdenum oxide/platinum modified glassy carbon electrode: A novel electrocatalytic platform for the monitoring of electrochemical reduction of oxygen and its biosensing applications // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2013. – Vol.185. – P.331-336.
21 Zhou K., Shen D., Li X., Chen Y., Hou L., Zhang Y., Sha J. et al. Molybdenum oxide-based metal-organic framework/polypyrrole nanocomposites for enhancing electrochemical detection of dopamine // Talanta. – 2020. – Vol.209. – ID.120507.
22 Fazio E., Spadaro S., Bonsignore M., Lavanya N., Sekar C. et al. Molybdenum oxide nanoparticles for the sensitive and selective detection of dopamine // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2018. – Vol.814. – P.91-96.
23 Keerthi M., Boopathy G., Chen S.-M., Chen T.-W., Lou B.-S. et al. A core-shell molybdenum nanoparticles entrapped f-MWCNTs hybrid nanostructured material based non-enzymatic biosensor for electrochemical detection of dopamine neurotransmitter in biological samples // Scientific Reports. – 2019. – Vol.9. – ID. 13075.
24 Roy N., Yasmin S., Jeon S. Effective electrochemical detection of dopamine with highly active molybdenum oxide nanoparticles decorated on 2, 6 diaminopyridine/reduced graphene oxide // Microchemical Journal. – 2020. – Vol.153. – ID.104501.
25 Ozdokur K.V., Demir B., Atman E., Tatli A.Y. et al. A novel ethanol biosensor on pulsed deposited MnOx-MoOx electrode decorated with Pt nanoparticles // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol.237. – P.291-297.
26 Румянцева М.Н., Коваленко В.В., Гаськов А.М., Панье Т. Нанокомпозиты на основе оксидов металлов как материалы для газовых сенсоров. – 2007. – Т.LI, №6. – С.61-70.
27 Kamakoti V. et al. Flexible molybdenum electrodes towards designing affinity based protein biosensors // Biosensors (Basel). – 2016. – Vol.6, Is.3. – P.36.
28 Samdani K.J. et al. Electrochemical mediatorless detection of norepinephrine based on MoO3 nanowires // Electrochim. Acta. – 2017. – Vol. 252. – P. 268–274.
29 Xue J. et al. Dual-quenching electrochemiluminescence resonance energy transfer system from Ru–In2S3 to α-MoO3-Au based on protect of protein bioactivity for procalcitonin detection // Biosens. Bioelectron. – 2019. – Vol. 142. – P. 111524.
30 Shakir I. et al. α-MoO 3 nanowire-based amperometric biosensor for L-lactate detection // J. Solid State Electrochem. – 2012. – Vol. 16, № 6. – P. 2197–2201.
31 Augustine S. et al. An emerging nanostructured molybdenum trioxide-based biocompatible sensor platform for breast cancer biomarker detection // MRS Commun. – 2018. – Vol. 8, № 3. – P. 668–679.
32 Khanfar M.F. et al. Voltammetric detection of hydrochlorothiazide at molybdenum oxide modified screen-printed electrodes // Bulg. Chem. Commun. – 2019. – Vol. 51, № 3. – P. 305–311.
33 Kamysbaev D., Serikbaev B., Arbuz G. Synthesis of molybdenum and tungsten modified composite systems based on bisorbent from rice husk // Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ. – 2017. № 4. – P. 4–11.
34 Serikbaev B. et al. A new electrocatalytic systems based on bisorbents from rice husk // Chem. Bull. Kazakh Natl. Univ. – 2017. № 3. – P. 20–25.
35 МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН КАЗАХСТАНСКО-АМЕРИКАНСКИЙ СВОБОДНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ АЛЬ-ФАРАБИ.
36 Sakthivel M., Sukanya R., Chen S.M. Fabrication of europium doped molybdenum diselenide nanoflower based electrochemical sensor for sensitive detection of diphenylamine in apple juice // Sensors Actuators, B Chem. – 2018. – Vol. 273. – P. 616–626.
37 Yu L. et al. Efficient detection of ascorbic acid utilizing molybdenum Oxide@Prussian Blue/Graphite felt composite electrodes // Electrochim. Acta. – 2019. – Vol. 322.
38 Kolozof P.A. et al. In-situ tailoring of the electrocatalytic properties of screen-printed graphite electrodes with sparked generated molybdenum nanoparticles for the simultaneous voltammetric determination of sunset yellow and tartrazine // Sensors

Actuators, B Chem. – 2020. – Vol. 304.
39 Bian L.J. et al. Immobilization of molybdenum oxide in polyaniline and electrocatalytic properties of the composite modified electrode // Sensors Actuators. – 2010. – Vol. 147, № 1. – P. 73–77.
40 Ye J.S. et al. Electrochemical functionalization of vertically aligned carbon nanotube arrays with molybdenum oxides for the development of a surface-charge-controlled sensor // Nanotechnology. – 2006. – Vol. 17, № 15. – P. 3994–4001.
41 Li M., Huang X., Yu H. A colorimetric assay for ultrasensitive detection of copper (II) ions based on pH-dependent formation of heavily doped molybdenum oxide nanosheets // Mater. Sci. Eng. C. – 2019. – Vol. 101. – P. 614–618.
42 Özdokur K.V. et al. Development of pulsed deposited manganese and molybdenum oxide surfaces decorated with platinum nanoparticles and their catalytic application for formaldehyde oxidation // Int. J. Hydrogen Energy. – 2016. – Vol. 41, № 14. – P. 5927–5933.
43 Yang D. et al. Urea electro-oxidation efficiently catalyzed by nickel-molybdenum oxide nanorods // Electrochim. Acta. – 2019. – Vol. 295. – P. 524–531.
44 Rawat N.K., Ghosh R. Conducting polymer–based nanobiosensors // Nanosensors for Smart Cities. – 2020. – 129–142 p.
45 Zhou K. et al. Molybdenum oxide-based metal-organic framework/polypyrrole nanocomposites for enhancing electrochemical detection of dopamine // Talanta. – 2019. – P. 120507.
46 Spadaro S. et al. Electrochemical sensor based on molybdenum oxide nanoparticles for detection of dopamine // Lecture Notes in Electrical Engineering. – 2019. – Vol. 539. – P. 31–38.
47 Khanfar M.F. et al. Voltammetricdetectionofhydrochlorothiazideatmolybdenumoxidemodifiedscreen-printedelectrodes // Bu lgarianChemicalCommunications. – 2019. – Vol. 51, № 3. – P. 305–311.

References

1 Metkar SK, Girigoswami K (2019) Biocatal Agric Biotechnol 17:271-283. http://doi.org/10.1016/j.bcab.2018.11.029
2 Moon JM, Thapliyal N, Hussain KK, Goyal RN, Shim YB (2018) Biosens Bioelectron 102:540-552. http://doi.org/10.1016/j.bios.2017.11.069
3 Yoon J, Lee SN, Shin MK, Kim HW, Choi HK, Lee T, et al (2019) Biosens Bioelectron http://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111343
4 Alexandru Ciucu A (2015)J Biosens Bioelectron. http://dx.doi.org/10.4172/2155-6210.1000154
5 Gan X, Zhao H, Quan X (2017) Biosens Bioelectron 89:56-71. http://doi.org/10.1016/j.bios.2016.03.042
6 Barua S, Dutta HS, Gogoi S, Devi R, Khan R (2018) ACS Appl Nano Mater 1:2-25. http://doi.org/10.1021/acsanm.7b00157
7 Vilian ATE, Dinesh B, Kang SM, Krishnan UM, Huh YS, Han YK (2019) Microchim Acta http://doi.org/10.1007/s00604-019-3287-y
8 Huang Q, Li X, Feng S, Zhuge W, Liu F, Peng J, et al (2018) Anal Methods 10:3594-3601. http://doi.org/10.1039/c8ay00852c
9 Mandal B, Aaryashree, Das M, Than Htay M, Mukherjee S (2019) Mater Res Bull 109:281-290. http://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.09.041
10 de Castro IA, Datta RS, Ou JZ, Castellanos-Gomez A, Sriram S, Daeneke T, et al. (2017) Adv Mater 29:1701619. http://doi.org/10.1002/adma.201701619
11 Tian L, Liu L, Chen L, Lu N, Xu H (2005) Sensors Actuators, B Chem 105:484-489. http://doi.org/10.1016/j.snb.2004.07.007
12 Zakharova GS, Fattakhova ZA, Zhu Q, Enyashin AN (2019) J Electroanal Chem 840:187-192. http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.03.072
13 Dauletbay A, Braida W, Nauryzbaev M, Kudreeva L, Kurbatov A, Tulegenov A (2011) Eurasian Chem J 13:253-260. http://doi.org/10.18321/ectj215
14 Kudreeva LK, Nauryzbaev MK, Kurbatov AP, Kamysbaev DH, Adilbekova AO, Mukataeva ZS (2015) IOP Conf Ser Mater Sci Eng 103:012044. http://doi.org/10.1088/1757-899X/103/1/012044
15 Dauletbay A, Braida W, Nauryzbaev M, Kudreeva L (2016) Chem Eng Trans 47:163-168. http://doi.org/10.3303/CET1647028
16 Kurbanoglu S, Erkmen C, Uslu B (2020) TrAC Trends Anal Chem 124:115809. http://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115809
17 Sharma M, Gangan A, Chakraborty B, Rout CS (2017) J Phys D Appl Phys 50:475401. http://doi.org/10.1088/1361-6463/aa8e7f
18 Wu SG, Zhang ZX, Zhao QP, Zhou L, Yao Y (2014) Chinese J Chem Phys 27:600. http://doi.org/10.1063/1674-0068/27/05/600-606
19 Zhang BY, Zavabeti A, Chrimes AF, Haque F, O'Dell LA, Khan H, et al (2018) Adv Funct Mater 28:1706006. http://doi.org/10.1002/adfm.201706006
20 Çakar I, Özdokur KV, Demir B, Yavuz E, Demirkol DO, Koçak S, et al (2013) Sensors Actuators, B Chem 185:331-336. http://doi.org/10.1016/j.snb.2013.04.106
21 Zhou K, Shen D, Li X, Chen Y, Hou L, Zhang Y, et al (2020) Talanta 209:120507. http://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120507
22 Fazio E, Spadaro S, Bonsignore M, Lavanya N, Sekar C, Leonardi SG, et al (2018) J Electroanal Chem 814:91-96. http://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.02.051
23 Keerthi M, Boopathy G, Chen S-M, Chen T-W, Lou B-S (2019) Sci Rep 9:13075. http://doi.org/10.1038/s41598-019-48999-0

24 Roy N, Yasmin S, Jeon S (2020) Microchem J 153:104501. http://doi.org/10.1016/j.microc.2019.104501
25 Ozdokur KV, Demir B, Atman E, Tatli AY, Yilmaz B, Demirkol DO, et al. (2016) Sensors Actuators, B Chem 237:291-297. http://doi.org/10.1016/j.snb.2016.06.100
26 Rumyantseva MN, Kovalenko VV, Gaskov AM, Panier T (2007) Russ J Gen Chem+ LI:61-70. (In Russian)
27 Kamakoti V, Selvam AP, Shanmugam NR, Muthukumar S, Prasad S (2016) Biosensors 6:1-36. http://doi.org/10.3390/bios6030036
28 Samdani KJ, Joh DW, Rath MK, Lee KT (2017) Electrochim Acta 252:268-274. http://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.187
29 Xue J, Yang L, Jia Y, Zhang Y, Wu D, Ma H, et al. (2019) Biosens Bioelectron 142:111524. http://doi.org/10.1016/j.bios.2019.111524
30 Shakir I, Shahid M, Yang HW, Cherevko S, Chung CH, Kang DJ (2012) J Solid State Electrochem 16:2197-2201. *http://doi.org/10.1007/s10008-012-1648-0*
31 Augustine S, Joshi AG, Yadav BK, Mehta A, Kumar P, Renugopalakrishanan V, et al (2018) MRS Commun 8:668-679. *http://doi.org/10.1557/mrc.2018.182*
32 Khanfar MF, Abu-Nameh ESM, Afaneh AT, Saket MM, Ahmad A, Faraj W, et al (2019) Bulg Chem Commun 51:305-311. *http://doi.org/10.34049/bcc.51.3.4803*
33 Kamysbaev D, Serikbaev B, Arbuz G (2017) Chem Bull Kazakh Natl Univ 4-11. *http://doi.org/10.15328/cb977*
34 Serikbaev B, Kamysbaev D, Arbuz G, Alimbai D, Arin A (2017) Chem Bull Kazakh Natl Univ 20-25. *http://doi.org/10.15328/cb820*
35 Kamysbaev DKh, Serikbaev BA, Begdirov S, Derbisalin M (2014) Materials of the 8th Beremzhanov Congress on Chemistry and Chemical Technology, Kazakh-American Free University, Almaty, Kazakhstan. P.92-96. (In Russian)
36 Sakthivel M, Sukanya R, Chen SM (2018) Sensors Actuators, B Chem 273:616-626. *http://doi.org/10.1016/j.snb.2018.06.094*
37 Yu L, Zhao J, Tricard S, Wang Q, Fang J (2019) Electrochim Acta 322:134712. *http://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134712*
38 Kolozof PA, Florou AB, Spyrou K, Hrbac J, Prodromidis MI (2020) Sensors Actuators, B Chem 304:127268. *http://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127268*
39 Bian LJ, Zhang JH, Qi J, Liu XX, Dermot D, Lau KT (2010) Sensors Actuators, B Chem 147:73-77. *http://doi.org/10.1016/j.snb.2010.03.043*
40 Ye JS, Wen Y, Zhang W De, Cui HF, Xu GQ, Sheu FS (2006) Nanotechnology 17:3994-4001. *http://doi.org/10.1088/0957-4484/17/15/065*
41 Li M, Huang X, Yu H (2019) Mater Sci Eng C 101:614-618. *http://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.022*
42 Özdokur KV, Tatli AYI, Yilmaz B, Koçak S, Ertaş FN (2016) Int J Hydrogen Energy 41:5927-5933. *http://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.02.127*
43 Yang D, Yang L, Zhong L, Yu X, Feng L (2019) Electrochim Acta 295:524-531. *http://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.10.190*
44 Rawat NK, Ghosh R (2020) Conducting polymer–based nanobiosensors in Nanosensors for Smart Cities (ed. Han B, Tomer V, Nguyen T, Farmani A, Singh PK), Elsevier. P.129-142. *http://doi.org/10.1016/b978-0-12-819870-4.00008-6*
45 Zhou K, Shen D, Li X, Chen Y, Hou L, Zhang Y, et al (2019) Talanta 120507. *http://doi.org/10.1016/j.talanta.2019.120507*
46 Spadaro S, Fazio E, Bonsignore M, Lavanya N, Sekar C, Leonardi SG, et al (2019) Lect Notes Electr En 539:31-38. *http://doi.org/10.1007/978-3-030-04324-7_5*
47 Khanfar MF, Abu-Nameh ESM, Afaneh AT, Saket MM, Ahmad A, Faraj W, et al (2019) Bulg Chem Commun 51:305-311. *http://doi.org/10.34049/bcc.51.3.4803*

МАЗМҰНЫ – СОДЕРЖАНИЕ

Zh.K. Nadirova, O.P. Ivakhnenko, M.K. Zhantasov, G.Zh. Bimbetova, K.S. Nadirov
Ultrasound-assisted dewatering of crude oil from Kumkol oilfield 4-10

F. Akhmetova, Y. Aubakirov, H. Arbag, Zh. Tashmukhambetova, A. Kurmangaliyeva, L. Sassykova
Recycling of waste plastics to liquid fuel mixture over composite zeolites catalysts..... 12-18

Л.У. Кребаева, Ж.Д. Алгабас, А.Н. Есенбаева, А.Р. Бродский, С.Р. Конуспаев
Крекинг парафинов на катализаторах из природного цеолита месторождения Шанканай Казахстана 20-27

Н.Ж. Жумашева, Л.К. Кудреева, Д.Э. Косыбаева
Молибден оксиді негізіндегі сенсорлар 28-41

CONTENTS

Zh.K. Nadirova, O.P. Ivakhnenko, M.K. Zhantasov, G.Zh. Bimbetova, K.S. Nadirov
Ultrasound-assisted dewatering of crude oil from Kumkol oilfield 4-10

F. Akhmetova, Y. Aubakirov, H. Arbag, Zh. Tashmukhambetova, A. Kurmangaliyeva, L. Sassykova
Recycling of waste plastics to liquid fuel mixture over composite zeolites catalysts..... 12-18

L.U. Krebayeva, Z.D. Algabas, A.N. Essenbayeva, A.R. Brodskyi, S.R. Konuspayev
Cracking of the paraffins on catalysts from natural zeolite of Kazakhstan Shankanay field 20-27

N.Zh. Zhumasheva, L.K. Kudreyeva, D.E. Kosybayeva
Molybdenum oxide based sensors 28-41