

УДК 66.097.3-039.672

¹А.М. Гюльмалиев, ²А.С. Малолетнев, ³Ж.К. Каирбеков, ³Ж.К. Мылтыкбаева¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Россия, г. Москва²Московский государственный горный университет, Россия, г. Москва³Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Казахстан, г. Алматы

E-mail: niinhtm@mail.ru

Электронная структура и активность железо- и никельсодержащих катализаторов при гидрогенизации углей

Рассмотрены термодинамические и квантово-химические аспекты гидрогенизации органической массы угля (ОМУ) с применением в качестве катализаторов соединений железа и никеля. Проведен термодинамический анализ реакций формирования каталитически активных структур катализаторов в условиях гидрогенизации. Неэмпирическим методом Хартри-Фока в базисе СТО 6-311Г выполнен расчет электронной структуры FeO, FeS, FeS₂, NiO и NiS с минимальным числом атомов железа и никеля и активных комплексов с молекулой воды. Оценена сопоставительная каталитическая активность таких комплексов.

Ключевые слова: железо- и никельсодержащие катализаторы, гидрогенизация угля, электронная структура, активность.

А.М. Гюльмалиев, А.С. Малолетнев, Ж.К. Қайырбеков, Ж.К. Мылтықбаева

Көмірді гидрогендеу процесіндегі темір және никель құрамды катализаторлардың электрондық құрылымы мен белсенділігі

Мақалада Fe- және Ni- қосылған катализаторлардың электрондық құрылымдарын теориялық зерттеуі және соның негізінде реакциялық ортаның әсерін байқап отырып, көмірдің органикалық массасын гидрогендеу арқылы сұйылту процесінде олардың салыстырмалы белсенділігі қарастырылған.

Түйін сөздер: темір- және никель құрамды катализаторлар, көмірді гидрогендеу, электрондық құрылым, белсенділік.

A.M. Gyulmaliev, A.S. Maloletnev, Zh.K. Kairbekov

Electronic structure and activity of the iron- and nickel-containing catalysts for the hydrogenation of coal

The paper represents the theoretical investigation of the electronic structure of Fe- and Ni-containing catalysts and their comparative activity at the hydrogenation of coal organic mass. The electronic structure of FeO, FeS, FeS₂, NiO and NiS with the minimum number of atoms of iron and nickel and active complexes with a hydrogen molecule were calculated by non empirical method of Hartree-Fock in SRT 6-311G basis. The comparative catalytic activity of these complexes was evaluated.

Key words: Fe- and Ni-containing catalysts, hydrogenation of coal, the electronic structure, activity.

Введение

Реакционная способность молекулы по отношению к различным реагентам, являясь отнесительной величиной в теоретической химии, характеризуется различными индексами (индексы реакционной способности), которые устанавливаются или по экспериментальным данным (типа эмпирических уравнений Гаммета), или по

результатам квантовохимических расчетов электронной структуры.

Исследования реакционной способности ОМУ проводятся на основе результатов расчета электронной структуры модельных соединений при сопоставлении расчетных величин с соответствующими экспериментальными данными.

Механизм процессов деструктивной гидрогенизации весьма сложен из-за непостоянства

химической структуры органических веществ ископаемых углей. Однако современные представления об их химической структуре позволяют считать, что при гидрогенизации протекают различные типы химических реакций.

Статья посвящена теоретическому исследованию электронных структур Fe и Ni-содержащих катализаторов и на этой основе рассмотрению их сопоставительной активности в процессе гидрогенизационного ожижения органической массы угля с учетом влияния реакционной среды.

Результаты и обсуждение

Каталитическая гидрогенизация органических веществ углей под невысоким давлением водорода (6-10 МПа) характеризуется следующими особенностями:

1. Органическая масса углей (ОМУ) представляет собой набор сложных по структуре органических макромолекул нерегулярного строения,

включающих различные типы химических связей, отличающихся по энергиям [1], следовательно, энергия активации такой системы должна образовывать широкую «энергетическую зону» (рисунок 1). Поэтому совокупный процесс превращения ОМУ складывается из множества разнообразных химических реакций, отличающихся по скорости.

2. Конкретный катализатор ускоряет протекание одной или нескольких реакций, то есть не охватывает всю зону энергии активации. Поэтому, ограничив процесс гидрогенизации определенным отрезком времени и используя разные каталитические системы, можно влиять на состав и выход продуктов гидрогенизации.

3. В конце выбранного отрезка времени вместо термодинамического равновесного состояния можно иметь квазистационарное состояние. Очевидно, что при этом разные катализаторы должны привести к разным квазистационарным состояниям (различным по составу и выходу продуктов превращения ОМУ), образовав «зону квазистационарных состояний» (рисунок 1).

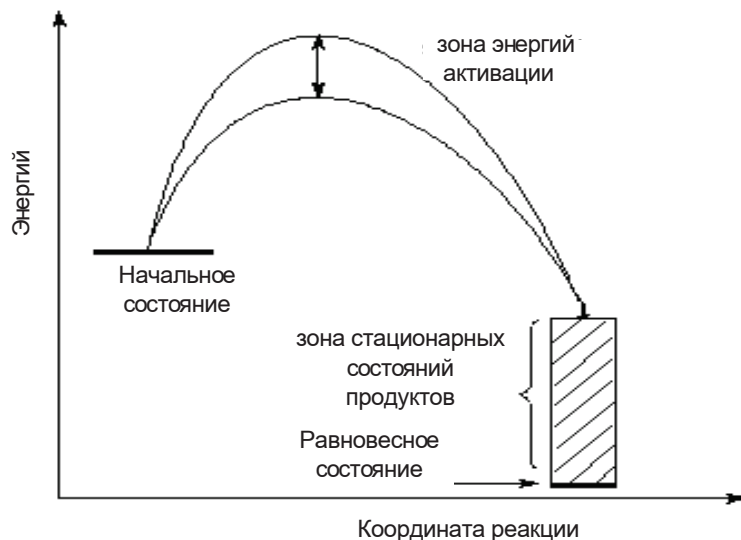


Рисунок 1 – Энергетический профиль процесса каталитической гидрогенизации органической массы угля

4. В процессе гидрогенизации в результате взаимодействия катализатора с органическими и минеральными компонентами угля, а также с компонентами газовой фазы исходная форма катализатора может превращаться в другую. Катализатор подвергается структурным изменениям, в результате чего повышается или снижается его активность.

Из приведенных выше положений следует, что выбор катализатора должен основываться на анализе данных о каталитических свойствах конкретного соединения, способности катализатора активировать водород, а также на данных о его устойчивости в процессе гидрогенизации.

Термодинамический расчет равновесного состава системы уголь + водород (время реак-

ции $\tau = \infty$) показывает, что конечными продуктами превращения органического вещества угля при гидрогенизации будут наиболее устойчивые соединения: метан, оксиды углерода и вода. Однако в реальных условиях процесс не достигает равновесного состояния и оценку состава получаемых продуктов можно рассмотреть в рамках модели при определенных ограничениях и заданных значениях параметров системы: температуры, давления и конечного состава реакционной системы, с исключением, например, из нее углерода [2].

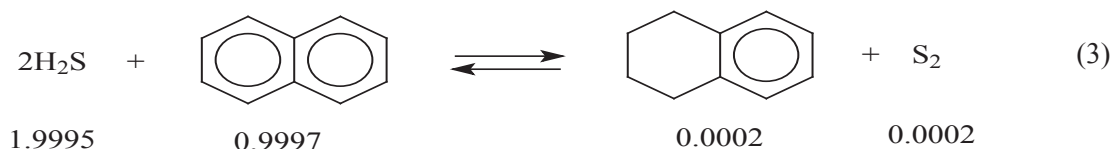
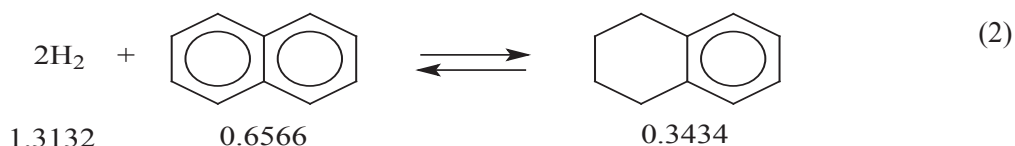
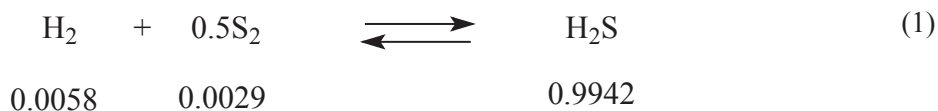
Ниже, на примере Fe- и Ni-содержащих катализаторов, рассмотрены факторы, влияющие на сопоставительную активность этих катализаторов в условиях гидрогенизации.

Каталитические свойства соединений железа при гидрогенизации углей исследованы достаточно подробно, так как Fe-содержащие катализаторы («красный шлам» – отходы глиноземного производства с высоким содержанием Fe_2O_3 , минеральная часть угля с высоким содержанием FeS_2 , различные индивидуальные соединения железа) успешно применяли в промышленных процессах ожижения угля [3-6]. Отмечается [4, 5, 7], что при гидрогенизации углей в зависимости

от парциального давления сероводорода, образующегося в процессе, высокую каталитическую активность проявляют триолит – FeS и пирротин $\text{FeS}_{1\pm x}$, где $x = 0,01-0,14$. Максимальным каталитическим эффектом обладает пирротин.

Установлено, что активность Fe-содержащего катализатора зависит от степени восстановления железа и наличия соединений серы (исходных или добавленных) в реакционной смеси. В присутствии оксидов железа глубина превращения ОМУ существенно возрастает при использовании смеси $\text{H}_2 + \text{H}_2\text{S}$ [7, 8].

Следует отметить, что в реакциях гидрирования сероводород играет роль переносчика водорода. Это хорошо видно из ниже приведенных данных по равновесным числам молей компонентов реакций. При температуре 425°C и давлении 10 МПа водород, полностью вступая в реакцию с исходной или добавленной в процесс серой, образует сероводород. Однако в этих условиях в отличие от молекулярного водорода сероводород является переносчиком водорода, а не донором (цифры под формулами означают равновесные концентрации молей реагирующих веществ):



Активность соединений никеля достаточно хорошо исследована в процессах гидрирования индивидуальных органических веществ. Высокий эффект достигается при использовании ни-

келя в виде высокодисперсного металла с развитой поверхностью («никель Реней») [9].

В промышленном масштабе металлический никель применяется для гидрирования расти-

тельных жиров с получением маргарина. Сульфид никеля для гидрирования органических соединений используется в меньшей степени. Известны примеры гидрирования бензола, выделенного из каменноугольной смолы, в присутствии никеля в форме NiS [10].

Каталитические свойства соединений никеля в процессах ожижения углей изучены недостаточно. Установлено [10], что при ожижении угля Soya Koishi (Япония) степень конверсии угля в присутствии NiO возрастала до 48,9% по сравнению с 26,7% при проведении процесса без катализатора. При добавлении в газовую фазу 25,0 об.% сероводорода степень превращения угля в присутствии NiO увеличивалась до 80%. При использовании в аналогичных экспериментах в качестве катализатора Fe_2O_3 степень конверсии угля соответственно составляла 28,7% и 57,4%. Приведенные

данные по применению Ni- и Fe-содержащих катализаторов при гидрогенизации углей показывают, что в этих условиях возможно протекание взаимных превращений сульфидов и оксидов этих металлов.

В таблице 1 приведены результаты расчета термодинамических параметров для реакций взаимодействия сульфидов и оксидов Fe и Ni с O_2 , S, H_2 , H_2S и H_2O : энтальпии (ΔH), энтропии (ΔS), энергии Гиббса (ΔG) и логарифма константы равновесия $\lg(K)$ при различных температурах. Расчет проводили с помощью пакета программ «HSC Chemistry 6». По величине $\lg(K)$ реакций можно утверждать, что при термодинамическом равновесии сульфиды Fe и Ni должны образовываться с большей вероятностью, чем их оксиды. В целом, наличие в реакционной среде S, H_2 , H_2S и H_2O может существенно влиять на активность катализатора.

Таблица 1 – Термодинамические параметры реакций превращения сульфидов и оксидов Fe и Ni

T, °C	ΔH , кДж	ΔS , Дж/К	ΔG , кДж	$\lg(K)$
$\text{FeS} + 1,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{FeO} + \text{SO}_2(\text{g})$				
325	-470,506	-80,775	-422,191	36,872
425	-470,874	-81,353	-414,078	30,983
450	-470,901	-81,390	-412,044	29,765
$\text{NiS} + 1,5\text{O}_2(\text{g}) = \text{NiO} + \text{SO}_2(\text{g})$				
325	-448,215	-74,042	-403,926	35,277
425	-454,691	-83,981	-396,060	29,635
450	-454,691	-83,980	-393,960	28,459
$2\text{FeO} + 3\text{S}(\text{g}) = 2\text{FeS} + \text{SO}_2(\text{g})$				
300	-190,850	-55,960	-158,777	60,549
400	-190,622	-55,566	-153,218	49,749
500	-190,791	-55,798	-147,650	41,740
$2\text{NiO} + 3\text{S}(\text{g}) = 2\text{NiS} + \text{SO}_2(\text{g})$				
300	-201,121	-58,527	-167,576	63,904
400	-198,327	-54,265	-161,799	52,535
500	-198,517	-54,531	-156,356	44,202
$\text{FeS}_2 + \text{H}_2(\text{g}) = \text{FeS} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$				
400	12,865	22,152	-2,047	0,665
500	12,741	21,981	-4,253	1,202
600	12,595	21,803	-6,443	1,613

Продолжение таблицы 1

$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{S}(\text{g}) = 4\text{H}_2\text{O}(\text{g}) + 3\text{FeS} + \text{S}$				
400	-11,268	13,708	-20,495	6,655
500	-12,348	12,228	-21,803	6,164
600	-14,153	10,025	-22,906	5,734
$\text{FeS} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$				
300	19,320	21,235	7,149	-2,726
400	17,589	18,443	5,174	-1,680
500	15,762	15,917	3,455	-0,977
$\text{NiS} + \text{H}_2\text{O} = \text{NiO} + \text{H}_2\text{S}(\text{g})$				
300	24,456	22,519	11,549	-4,404
400	21,441	17,792	9,464	-3,073
500	19,625	15,284	7,808	-2,207

Активность катализаторов гидрогенизации в общем случае зависит от многих факторов. Одним из основных – является их способность образовывать активные комплексы с молекулярным водородом, снижая энергию разрыва H–H связи. Ниже эта задача рассматривается методом квантовой химии.

Согласно результатам термодинамических расчетов при квантово-химическом моделировании взаимодействие молекулярного водорода с Fe- и Ni-содержащими катализаторами рассматривали как сульфиды, так и оксиды этих металлов. В качестве моделей структуры катализаторов выбрали индивидуальные соединения: FeO, FeS, FeS₂, NiO и NiS. Расчет электронной структуры этих соединений и их активных комплексов с молекулярным водородом проводили неэмпирическим методом Хартри-Фока в базисе STO 6-311G. Во всех рассмотренных случаях обций спин $S = 0$ и мультиплетность $M = 1$.

На рисунке 2 приведены структуры NiS, NiO и их активных комплексов с молекулярным водородом, установленные после оптимизации геометрии, а также распределение эффективных зарядов на атомах. Во всех рассмотренных случаях наблюдается диссоциативная адсорбция H₂ и атом Ni имеет высокий положительный заряд: 0,911 (NiS), 0,799 (NiO), 1,120 (NiS(H₂)) и 1,090 ((NiO(H₂))). В активных комплексах NiS(H₂) и NiO(H₂) атомы водорода расположены симметрично и имеют отрицательные заряды -0,498 и -0,436, соответственно. Образование активных комплексов сопровождается с увеличением положительного заряда на атоме Ni. От атома металла примерно один электрон переходит на молекулу водорода, что должно привести к разрыву связи H–H. Аналогичная картина наблюдается и в случае комплексов Fe-содержащих катализаторов (рисунки 3).

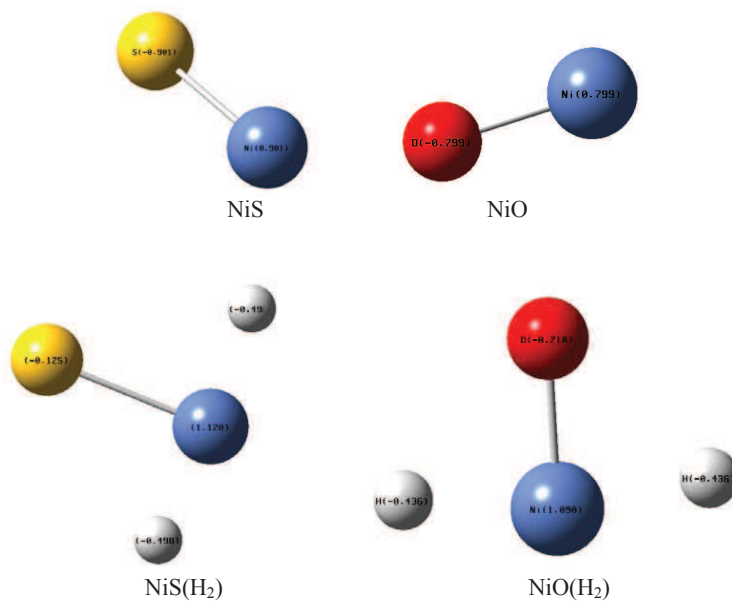


Рисунок 2 – Оптимизированная структура NiS, NiO и активных комплексов Ni-содержащих катализаторов с H_2

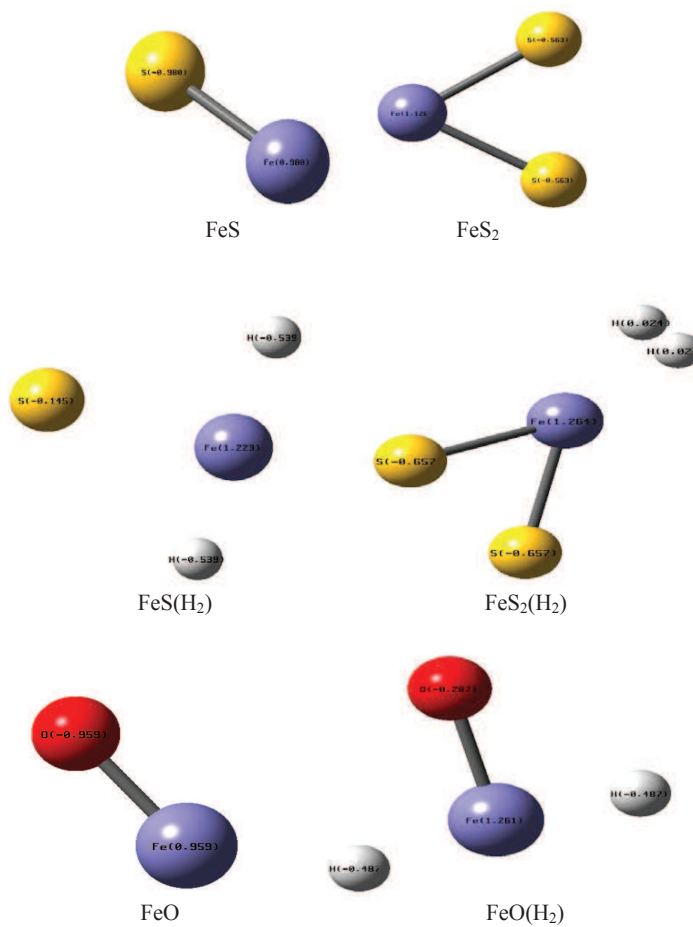


Рисунок 3 – Оптимизированная структура FeS, FeS₂, FeO и активных комплексов Fe-содержащих катализаторов с H_2

Оптимизированные значения межатомных расстояний $R(i, j)$, валентных углов $A(i, j, k)$ и двугранных углов $L(i, j, k, l)$ в Fe и Ni-содержащих катализаторах и в их активных комплексах приведены в таблице 2. Согласно геометрическим данным во всех рассмотренных случаях атомы водорода в активных комплексах расположены симметрично. Расстояние между атомами водорода составляет соответственно: 3,186 Å

(FeO(H₂)), 3,280 Å (FeS(H₂)), 3,100 Å (NiO(H₂)), 3,127 Å (NiS(H₂)). Комплексы имеют плоскую структуру.

Сравнение в активных комплексах эффективных зарядов на атомах водорода с расстоянием между ними позволяет констатировать, что молекула водорода должна легче распадаться на атомы тогда, когда больше отрицательный заряд на атомах водорода и расстояние между ними.

Таблица 2 – Оптимизированные значения геометрических параметров активных комплексов

Активные комплексы*									
NiS(H ₂)		NiO(H ₂)		FeS(H ₂)		FeO(H ₂)		FeS ₂ (H ₂)	
R(1.2)	1.56	R(1.2)	1.56	R(1.2)	1.64	R(1.2)	1.60	R(1.2)**	2.30
R(1.3)	1.56	R(1.3)	1.56	R(1.3)	1.64	R(1.3)	1.60	R(1.3)	2.30
R(1.4)	2.20	R(1.4)	1.74	R(1.4)	2.34	R(1.4)	1.77	R(1.4)	1.94
A(2.1.3)	87.3	A(2.1.4)	82.6	A(2.1.4)	91.5	A(2.1.4)	95.3	R(1.5)	1.94
A(2.1.4)	87.3	A(3.1.4)	82.6	A(3.1.4)	91.5	A(3.1.4)	95.3	A(2.1.3)**	63.7
L(3.1.4.2.)	180.	L(2.1.3.4.)	180.	L(2.1.3.4.)	180.	L(2.1.3.4.)	180.	A(2.1.4)	137.1
-	-	-	-	-	-	-	-	A(3.1.5)	137.1
-	-	-	-	-	-	-	-	A(4.1.5)	22.1
-	-	-	-	-	-	-	-	L(2.1.5.4.)**	180.
-	-	-	-	-	-	-	-	L(3.1.4.5.)	180.

* - Нумерация атомов в активных комплексах следующая:

где X = Fe, Ni и Y = S, O.

** - Межатомные расстояния – R, валентные углы – A и двугранные углы – L.

На рисунке 4 представлена зависимость эффективного заряда на атомах водорода q_H от расстояния между ними R_{H-H} в активных комплексах с координатами: FeO(H₂) {3,186; -0,487}, FeS(H₂) {3,280; -0,539}, NiO(H₂) {3,100; -0,436}, NiS(H₂) {3,127; -0,498}, откуда видно, что между эффек-

тивным зарядом на атомах водорода и расстоянием между ними имеется линейная зависимость:

$$q_H = -0,4605R_{H-H} + 0,9712$$

(коэффициент корреляции равен 0,87).

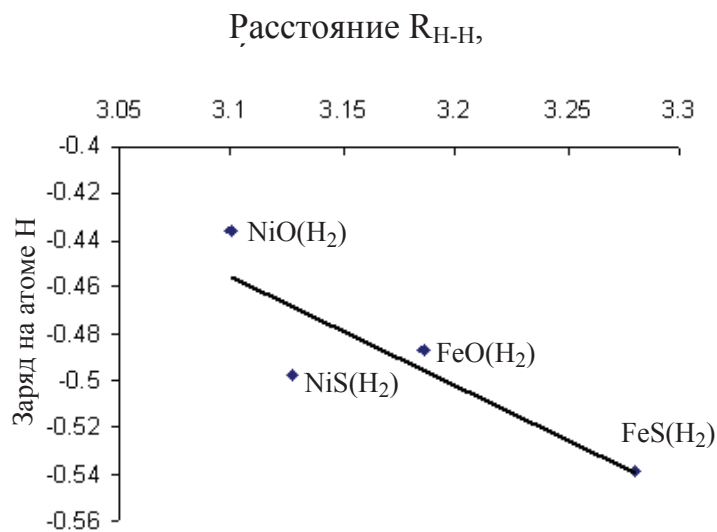


Рисунок 4 – Зависимость эффективного заряда на атомах водорода q_H от расстояния между ними R_{H-H} в активных комплексах

На рисунке 5 представлен потенциал взаимодействия атомов в молекуле H_2 вычисленный по

формуле Марреля, полученной на основе спектроскопических данных [11].

$$E = -D_e [1 + a_1(R - r_0) + a_2(R - r_0)^2 + a_3(R - r_0)^3] \exp(-a_1(R - r_0)),$$

где $D_e = 4,7498$ эВ, $r_0 = 0,7416$ Å, $a_1 = 4,0290$ Å⁻¹, $a_2 = 4,3383$ Å⁻², $a_3 = 3,8260$ Å⁻³.

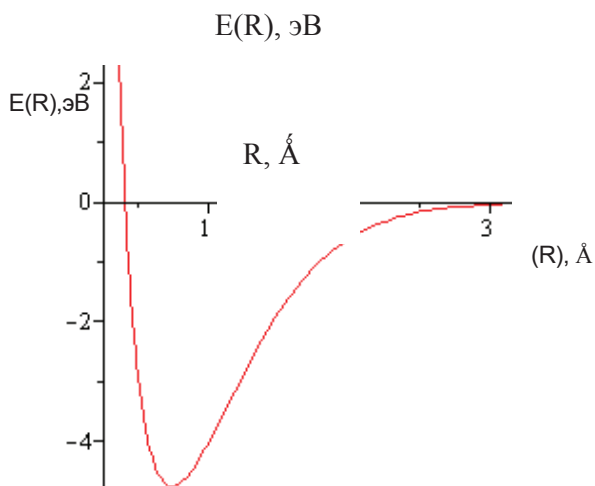


Рисунок 5 – Потенциал взаимодействия атомов в молекуле H_2 $E(R)$ от расстояния R_{H-H}

Из рисунка 5 видно, что при расстоянии между атомами водорода 3 Å потенциал взаимодействия между ними практически равен нулю.

В таблице 3 приведены результаты квантово-

химических расчетов термодинамических функций: внутренней энергии E , энтальпии H , энтропии S , свободной энергии Гиббса G , а также теплоемкости C_v , энергии нулевых колебаний ($h\nu/2$

(h – постоянная Планка, ν – частота нулевых колебаний) Fe- и Ni-содержащих катализаторов и их активных комплексов с молекулярным водородом.

Таблица 3 – Термодинамические параметры Fe- и Ni-содержащих катализаторов и их активных комплексов с молекулярным водородом, рассчитанные по неэмпирическому методу Хартри-Фока в базисе СТО 6-311Г

Соединения	$h\nu/2$, кДж/моль	$E_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$H_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$G_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$C_{v298,15^\circ}$, Дж/моль·К	$S_{298,15^\circ}$, Дж/моль·К
FeS	2,54	9,49	11,96	-58,07	26,72	234,90
FeS ₂	7,45	17,23	19,71	-64,53	42,97	282,55
FeO	5,45	11,78	14,26	-51,53	22,82	220,67
FeS(H ₂)	29,94	39,40	41,88	-37,21	39,86	265,28
FeO(H ₂)	31,76	41,03	43,26	-31,80	39,39	252,59
FeS ₂ (H ₂)	52,56	64,94	67,41	-21,38	64,08	297,84
NiS	1,99	9,19	11,67	-59,03	27,52	237,13
NiO	5,45	11,78	14,26	-51,53	23,69	220,67
NiS(H ₂)	32,20	41,40	43,87	-34,38	38,38	262,49
NiO(H ₂)	32,72	41,54	44,02	-30,31	38,17	249,31
H ₂	27,39	33,58	36,07	-2,69	20,79	130,01

Данные таблицы 3 позволяют вычислить значения термодинамических функций реакций образования активных комплексов (таблица 4).

Таблица 4 – Термодинамическая оценка реакций образования активных комплексов Fe- и Ni-содержащих катализаторов с молекулярным водородом

Реакция	$\Delta E_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$\Delta H_{298,15^\circ}$, кДж/моль	$\Delta S_{298,15^\circ}$, Дж/моль·К	$\Delta G_{298,15^\circ}$, кДж/моль
FeS + H ₂ = FeS(H ₂)	-3,67	-6,15	-99,62	23,56
FeO + H ₂ = FeO(H ₂)	-4,33	-7,07	-98,07	22,43
FeS ₂ + H ₂ = FeS ₂ (H ₂)	14,12	11,63	-114,72	45,86
NiS + H ₂ = NiS(H ₂)	-1,38	-3,85	-104,64	27,32
NiO + H ₂ = NiO(H ₂)	-3,82	-5,56	-102,63	23,93

Согласно данным, приведенным в таблице 4, по величине каждой из термодинамических функций ΔE , ΔH и ΔG термодинамическая вероятность образования активных комплексов Fe- и Ni-содержащих катализаторов с молекулярным водородом, которая принимается за их активность, образует следующий ряд:

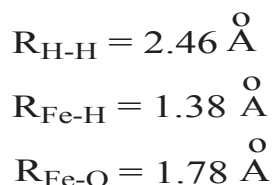
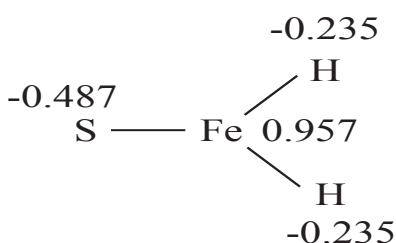
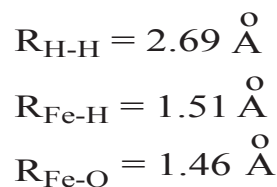
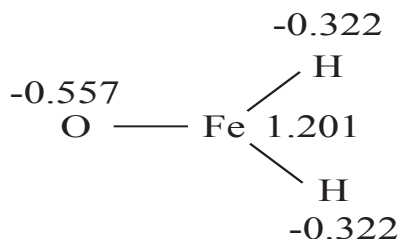


Следует отметить, что этот ряд имеет место при температуре 25°C и может измениться при условиях гидрогенизации, характеризующихся существенно более высокими температурами.

Более детальные расчеты электронной структуры с учетом корреляционной энергии в варианте MP2 проведены для Fe-содержащих катализаторов. Ниже приведены энергии реакций образования активных комплексов, рассчитанные

по величине полной Хартри-Фоковской энергии компонентов с учетом корреляции электронов,

а также эффективные заряды на атомах и меж-
атомные расстояния.



Из приведенных данных следует, что учет корреляционной энергии качественную картину не меняет, то есть вероятность образования активного комплекса, отрицательный эффективный заряд на атомах водорода и расстояние между атомами водорода в случае $\text{FeO}(\text{H}_2)$ больше, чем в случае $\text{FeS}(\text{H}_2)$. Эти результаты еще раз подтверждают, что катализатор FeO лучше активирует водород, чем катализатор FeS.

Заключение

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- согласно рисунку 1 в процессе гидрогенизации из-за множества значений энергий активации ОМУ и возможности изменения состава катализаторов продукты ожижения должны находиться в различных квазистационарных состояниях, не достигая термодинамического равновесия;
- наличие соединений серы в реакционной среде в присутствии водорода увеличивает глу-

бину превращения ОМУ, однако образующийся при этом H_2S с одной стороны является переносчиком водорода (в присутствии молекулярного водорода), а с другой – может существенно повлиять на активность исходных соединений (см. реакции 1-3);

– активность катализаторов гидрогенизации ОМУ зависит от многих факторов: устойчивости состава к продуктам и условиям ожижения (таблица 1), термодинамической вероятности образования активного комплекса с молекулярным водородом, способности снижения энергии разрыва Н–Н и других химических связей;

– выполненные расчеты позволяют сделать заключение о том, что если бы оксидная форма катализаторов на основе никеля и железа была бы стабильна в условиях гидрогенизации, то они бы в большей степени снижали энергию разрыва связи Н–Н в сорбированных молекулах водорода по сравнению с сульфидной формой, то есть оксидная форма обладает большим каталитическим эффектом.

Литература

- 1 Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. – М.: МГУ, 2003. – 556 с.
- 2 Гюльмалиев А.М., Гюльмалиева М.А., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Электронная структура и каталитические свойства сульфидов молибдена в процессе гидрогенизации угля // Химия твердого топлива. – 2008. – №4. – 27 с.
- 3 Каирбеков Ж.К., Емельянова В.С., Жубанов К.А., Мылтыкбаева Ж.К., Байжомартов Б.Б. Теория и практика переработки угля // Алматы: Издательство Білім, 2013. – 496 с.
- 4 Kairbekov Z.K., Myltykbaeva Z.K., Kataeva K.K., Esenalieva M.Z. The industrial catalysts enlarged tests results in the butynediol-1,4 hydrogenation process // European Journal Of Natural Histor. — 2012. – № 5. – P. 19-21.
- 5 Kairbekov Z.K., Eshova Z.T., Myltykbaeva Z.K. Research of mechanochemical processing influence on process of coal hydrogenation // European Journal Of Natural History. – 2012. – № 5. P. 14-16.
- 6 Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. Новые подходы в переработке твердого органического сырья. – Новосибирск.: Наука, 1991. 371 с.
- 7 Зекель Л.А., Краснобаева Н.В., Новикова М.Е. и др. Электронная структура элементов в ископаемых углях // Химия твердого топлива. – 1987. – № 3. 100 с.
- 8 Каирбеков Ж.К., Рябикин Ю.А., Зашквара О.В., Ешова Ж.Т. Парамагнитные свойства бурого угля Кияктинского месторождения до и после его механообработки и облучения электронами. Химия твердого топлива.– 2011. – № 2. – С. 41-43.
- 9 Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия. – М.: Мир, 1969. – 592 с.
- 10 Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А. Переработка смесей сырого коксохимического бензола и дистиллятов смолы // Химия твердого топлива. – 2005. – № 3. – 67 с.

References

- 1 Gyulmaliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Theoretical bases of coal chemistry. [Teoreticheskiye osnovy khimii uglya]. Moscow: MSU, 2003. 556 p.
- 2 Gyulmaliev A.M., Gyulmalieva M.A., Maloletnev A.S., Shpirt M.Y. Electronic structure and catalytic properties of molybdenum sulfide the hydrogenation of coal. [Elektronnaya struktura i kataliticheskiye svoystva sul'fidov molibdena v protsesse gidrogenizatsii uglya] *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2008, no 4. 27 p.
- 3 Kairbekov Zh.K., Emelyanova V.S., Zhubanov K.A., Myltykbaeva Zh.K., Baizhomartov B.B. Theory and practice of coal processing. [Teoriya i praktika pererabotki uglya] Almaty: Bilim, 2013. 496 p.
- 4 Kairbekov Zh.K., Myltykbaeva Zh.K., Kataeva K.K., Esenalieva M.Z. The industrial catalysts enlarged tests results in the butynediol-1,4 hydrogenation process. *European Journal Of Natural History*, 2012. P. 19-21
- 5 Kairbekov Zh.K., Eshova Z.T., Myltykbaeva Zh.K. Research of mechanochemical processing influence on process of coal hydrogenation. *European Journal Of Natural History*, 2012 no 5. P. 14-16
- 6 Kuznetsov B.N., Shchipko M.L., Kuznetsova S.A., Tarabanko V.E. New approaches in the processing of solid organic materials. [Novyye podkhody v pererabotke tverdogo organicheskogo syr'ya.] – Novosibirsk: Nauka, 1991. 371 p.
- 7 Zekel L.A., Krasnobaeva N.V., Novikova M.E. i dr. Electronic structure of the elements in fossil coals [Elektronnaya struktura elementov v iskopayemykh uglyakh] *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 1987, no 4. 100 p.
- 8 Kairbekov Zh.K., Ryabikin Yu.A., Zashvara O.V., Eshova Z.T. Paramagnetic properties of brown coal of Kiyakti deposits before and after machining and electron beam irradiation. [Paramagnitnyye svoystva burogo uglya Kiyaktinskogo mestorozhdeniya do i posle yego mekhanoobrabotki i oblucheniya elektronami.]. *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2011, no 2. P.41-43.
- 9 Kotton F., Uilkinson D. Advanced Inorganic Chemistry. [Sovremennaya neorganicheskaya khimiya] – Moscow: Mir, 1969. 592 p.
- 10 Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A. i dr. Processing of mixtures of benzene and crude coking tar distillates [Pererabotka smesey syrogo koksokhimicheskogo benzola i distillyatov smoly]. *Khimia tverdogo topliva – Solid Fuel Chemistry*, 2005, no 3. 67 p.