

Для цитирования:

Жуков А.Б., Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П. Окисление метанола до формальдегида в промышленных условиях с использованием различных железомолибденовых катализаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 5. С. 65-71.

For citation:

Zhukov A.B., Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Il'in A.P. Oxidation of methanol to formaldehyde at industrial conditions using various iron-molybdenum catalysts. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 5. P. 65-71.

УДК: 66.023.2; 669.094.3.097

А.Б. Жуков, Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин

Анатолий Борисович Жуков, Руслан Николаевич Румянцев (✉), Александр Александрович Ильин, Александр Павлович Ильин

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет, Шереметевский проспект, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: rnr86@ya.ru (✉)

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНОЛА ДО ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПРОМЫШЛЕННЫХ УСЛОВИЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Проведен сравнительный анализ результатов эксплуатации двух железомолибденовых катализаторов зарубежного производства F-1 и F-2 на промышленном крупнотоннажном агрегате синтеза формальдегида, состоящем из двух трубчатых реакторов, соединенных по последовательной схеме. Приведены варианты загрузки катализаторов и выполнен анализ данных по движению «горячей точки» по слою катализатора за период полугодовой работы реакторов. Исследованы закономерности изменения активности и селективности рассматриваемых катализаторов в начале и конце периода работы.

Ключевые слова: метанол, формальдегид, железомолибденовый катализатор, активность, селективность, трубчатый реактор

A.B. Zhukov, R.N. Rumyantsev, A.A. Il'in, A.P. Il'in

Anatoliy B. Zhukov, Ruslan R. Rumyantsev (✉), Aleksandr A. Il'yin, Aleksandr P. Il'in

Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetevskiy ave., 7, Ivanovo, Russia, 153000

e-mail: rnr86@ya.ru (✉)

OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE AT INDUSTRIAL CONDITIONS USING VARIOUS IRON-MOLYBDENUM CATALYSTS

The comparative analysis of operation results of two iron-molybdenum catalysts of foreign production F-1 and F-2 on an industrial large-capacity formaldehyde synthesis unit, consisting of two tubular reactors connected in series, was carried out. Variants of catalysts loading were presented and analysis of data on "hot spot" movement on the catalyst layer of the semi-annual period of reactors operation was carried out. The regularities of changes in the activity and selectivity of catalysts under consideration were examined at the beginning and end of the operation period.

Key words: methanol, formaldehyde, iron-molybdenum catalyst, activity, selectivity, tubular reactor

ВВЕДЕНИЕ

Формальдегид широко применяется для производства формальдегидных смол, пластмасс, синтетических волокон, взрывчатых веществ, лекарственных препаратов [1, 2]. Мировое производство формальдегида превышает 7 млн.т/год. Первым катализатором окисления метанола до формальдегида была металлическая медь, на которой производство формальдегида в Германии было освоено еще в 1890 г. В настоящее время формальдегид получают окислением метанола на серебряных катализаторах при температуре 600-720 °С или в избытке воздуха на железомолибденовых контактах при температуре 250-400 °С [2]. Разработан также процесс дегидрирования метанола на медьцинкселеновом катализаторе при 600 °С в присутствии воздуха, который в виду недостаточно высокой степени превращения и селективности в промышленности не реализован [3]. Выход формальдегида на Fe-Мо катализаторах выше, чем на серебряных, однако, данные контакты загружаются в более сложный в исполнении аппарат и требуют более частой замены [1, 4]. При производстве формальдегида на железомолибденовом катализаторе концентрация метанола в воздухе составляет 6-9%, а конверсия достигает 98-99%. Катализатором является молибдат железа $Fe_2(MoO_4)_3$ с избытком MoO_3 . Возможно применение модифицирующих добавок, например, $CoMoO_4$, $NiMoO_4$, $MgMoO_4$, K_2MoO_4 , Cr_2O_3 , которые стабилизируют структуру молибдата железа [5-9]. Окисление метанола в формальдегид проводят в аппаратах специальной конструкции, наиболее распространенным типом которых являются трубчатые реакторы. Процесс отличается высокой экзотермичностью и осуществляется при концентрации метанола ниже нижнего предела взрываемости смеси метанол – воздух. Фирмой «Perstorp Formox» построено в мире более 100 установок, мощностью от 160 до 1360 т/сут на которых производится более 25% всего мирового объема производства [12]. Крупными производителями железомолибденовых катализаторов являются зарубежные фирмы Haldor Topsøe (Дания), Sud-Chemie (Германия), Perstorp (Швеция) и др. В связи с нестабильностью мировых рынков, проблемами импортозамещения появляется целесообразность создания новых катализаторов и модернизации отечественных технологических процессов их производства. Анализ литературных данных показывает, что вопросам научных основ приготовления Fe-Мо катализаторов посвящено достаточное количество исследований [5-11]. Однако, публикаций, касающихся эксплуатации различ-

ных железомолибденовых катализаторов в промышленных условиях, недостаточно [12].

Целью данной работы является исследование процесса синтеза формальдегида в промышленных условиях на двух зарубежных катализаторах и получение данных по их активности и селективности в сопоставимых условиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе выполнен сравнительный анализ результатов эксплуатации двух железомолибденовых катализаторов зарубежного производства *F-1* и *F-2* на промышленном крупнотоннажном агрегате синтеза формальдегида, упрощенная схема которого представлена на рис. 1.

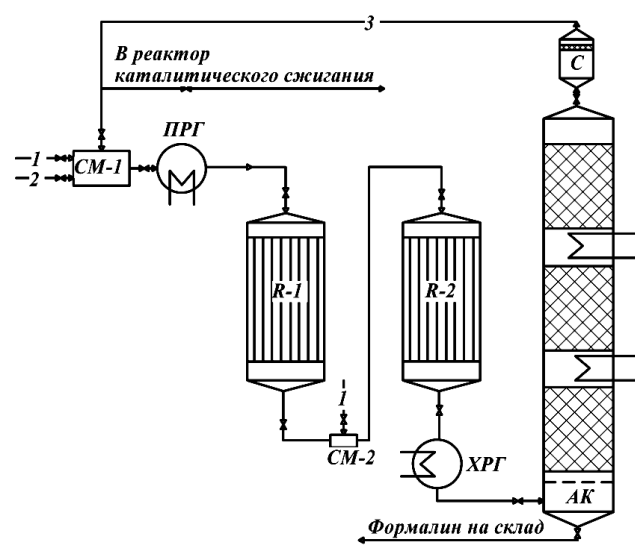


Рис. 1. Технологическая схема производства формалина: 1 – метанол газообразный, 2 – воздух, 3 – рециркуляционный газ, СМ-1,2 – смесители, ППГ (ХРГ) – подогреватель (холодильник) реакционного газа, АК – абсорбционная колонна, С – сепаратор, R-1, R-2 – реакторы
Fig. 1. Technological scheme of formalin production: 1-gaseous methanol, 2-air, 3-recycle gas, СМ - 1,2-mixers, ППГ (ХРГ) - heater (refrigerator) of the reaction gas, АК-absorption column, С-separator, R-1, R-2 – reactors

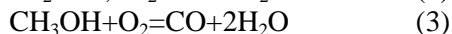
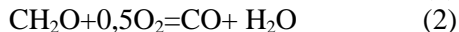
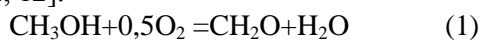
Агрегат состоит из 2-х трубчатых реакторов, соединенных по последовательной схеме. Реакционная смесь, состоящая из циркуляционного газа и паров метанола, подогревается в подогревателе ППГ до температуры 180-220 °С и поступает в трубчатое пространство реактора R-1. Реактор R-1 представляет собой кожухотрубный аппарат, внутри которого около восьми тысяч трубок размером 25,4×1270 мм. В трубах загружен железомолибденовый катализатор, в межтрубном пространстве – теплоноситель (масло). Поток газа на выходе из реактора с температурой 260-310 °С смешивается со вторым потоком метанола, охлаждается до температуры 160 °С и поступает в

трубчатый реактор *R-2*. Температура в обоих реакторах не должна превышать 400 °С.

Изменение температуры в зоне реакции в аппаратах *R-1* и *R-2* фиксировалось при помощи термопар, установленных на девяти уровнях катализаторного слоя. Катализатор, загруженный в реактор, изготовлен в форме кольца с наружным диаметром 4,5-5 мм и внутренним – 2-2,5 мм. Анализ состава газовых смесей осуществлялся с помощью хроматографического метода. Исследования проводились на катализаторах зарубежного производства *F-1* и *F-2*, в течение 6 месяцев каждый. Испытания активности катализаторов *F-1* и *F-2* в реакции паровой конверсии монооксида углерода проводили на лабораторной установке проточного типа. Катализатор фракции 0,5-0,25 мм загружали в реактор, в который подавали реакционную газовую смесь состава $\text{CO}:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{H}_2 = 6,3:2,7:40:50$ объемная скорость газа 17000 ч⁻¹. ИК спектры образцов получены на ИК-Фурье спектрометре Bruker Optics по методу многократного неполного внутреннего отражения (МНПВО).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В процессе окисления метанола в формальдегид на оксидном Fe-Mo катализаторе преимущественно протекают три экзотермические реакции [1, 2, 12]:



Высокий экзотермический эффект реакции окисления метанола и обеспечение условий безопасной эксплуатации катализатора обуславливают необходимость реализации процесса в трубчатых реакторах с отводом реакционного тепла с помощью высокотемпературного органического теплоносителя (ВОТ), циркулирующего в межтрубном пространстве. С целью регулирования температурного режима в слое катализатора используют различные варианты его разбавления керамическими кольцами.

По мере прохождения реакционной газовой смеси через слой катализатора температура повышается и в определенной точке слоя достигает своего максимума. Область в реакторе с максимально высокой температурой называется «горячей точкой» или «горячим пятном». Значение температуры «горячей точки» в реакторе синтеза формальдегида может изменяться в зависимости от способа загрузки катализатора, концентрации метанола в реакционной газовой смеси и ее начальной температуры, параметров хладагента, устойчивости свойств катализатора, объемной скорости газа. Введение слоя керамических колец

в верхнюю часть трубок перед слоем катализатора и разбавление инертным материалом слоя катализатора в области «горячей точки» позволяет эффективно регулировать температурный режим в трубках. В промышленном реакторе благодаря засыпке «керамики» в верхнюю часть трубки газовая смесь нагревается до температуры входа ($T_{\text{вх}}$), равной температуре ВОТ ($T_{\text{т}}$). Поэтому можно подавать исходную газовую смесь с температурой на 50-100 °С ниже $T_{\text{т}}$ [12].

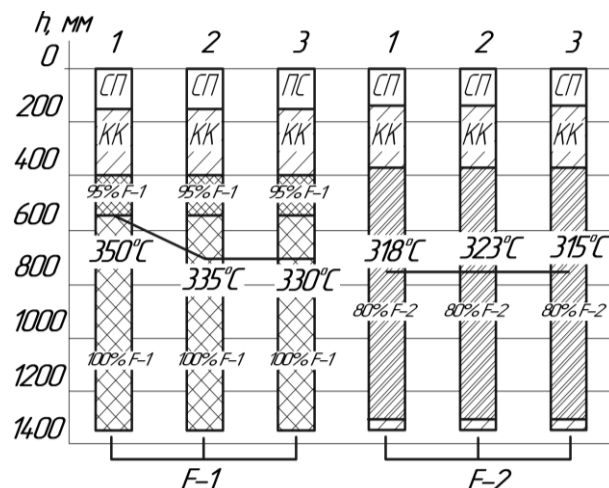


Рис. 2. Движение «горячей точки» по катализаторной трубке в реакторе *R-1*. *h*-высота катализаторной трубки, СП- свободное пространство, КК-керамические кольца

Fig. 2. Movement of "hot spots" on the catalyst tube in the reactor *R-1*. *h*-the height of the catalyst tube, СП – free space, КК- ceramic rings

Анализ работы катализаторов, загруженных в реактор *R-1*, проводился в течение полугода, для удобства восприятия большого массива данных по температуре слоя в данном интервале работы было выделено три контрольные точки (начальный период работы, средний период работы, конечный период работы). На рис. 2 приведена схема загрузки катализаторов *F-1* и *F-2* в реактор *R-1* и изменение температуры «горячей точки» по высоте слоя катализатора. Реактор с катализатором *F-1* загружен следующим образом: 1-й слой – состоит из керамических колец, 2-й слой – состоит из смеси керамических колец (5%) и катализатора *F-1* (95%), 3-й, последний слой, состоит из 100%-го катализатора *F-1*. Анализ полученных данных свидетельствует, что во время работы реактора с катализатором *F-1* наблюдается постепенное смещение «горячей точки» вниз катализаторного слоя, причем ее температура также монотонно снижается. Для обеспечения высокой производительности аппарата положение «горячей точки» должно быть в области, заполненной катализатором на 80-100%, так как в этой области реакция окисления метанола будет проходить наи-

более интенсивно. Загрузка реактора при использовании катализатора *F-2* несколько отличается. В катализаторной трубке имеется три слоя: первый – керамические кольца, второй – смесь керамических колец и катализатора (20:80), третий – керамические кольца. В период работы реактора с катализатором *F-2* «горячая точка» находится значительно ниже, а ее температура значительно меньше, чем в случае катализатора *F-1*. Очевидно, это связано с тем, что в данном случае имеется один равномерный активный слой катализатора, смешанного с большим количеством насадки, что позволяет равномерно распределять температуру.

При использовании катализатора *F-2* выявлено, что степень конверсии контакта *F-1* превосходит *F-2* на 1%, в то время как его селективность на 5% ниже своего аналога *F-2* (табл. 1). По этой причине мольный выход формальдегида на *F-2* выше, чем у *F-1* (91,6 и 88,9%, соответственно). В конце периода работы селективность катализаторов *F-1* и *F-2* снижается на 0,5 и 2,5%, соответственно, при этом конверсия метанола увеличивается у катализатора *F-2* на 1%, а у катализатора *F-1* снижается на 1%. Выход формальдегида также уменьшается как у контакта *F-1*, так и у контакта *F-2*. Таким образом, можно сделать вывод, что по каталитическим характеристикам контакт *F-2* превосходит *F-1*.

Таблица 1

Изменение каталитических характеристик контактов *F-1* и *F-2* в начале и конце периода их работы в реакторе *R-1*

Table 1. Changing in catalytic characteristics of contacts *F-1* and *F-2* at the beginning and at the end of the operation period of reactor *R-1*

Каталитические характеристики	Выход формальдегида, %		Селективность, %		Степень конверсии метанола, %	
	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>
Марка катализатора	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>
Начало периода работы	88,9	91,6	90	95	98	97
Конец периода работы	88,5	91,3	89,5	92,5	97	98

После прохождения первого реактора в газовую смесь дополнительно дозируется метанол. Схема загрузки реактора *R-2* с катализатором *F-1* несколько отличается от загрузки в реактор *R-1* (рис. 3). В реакторе *R-2*, работающем с катализатором *F-1*, загрузка осуществляется следующим образом: 1-й слой заполнен керамическими кольцами, 2-й слой состоит из смеси катализатора с керамическими кольцами (70 и 30%, соответственно), 3-й слой полностью загружен катализа-

тором. Изменение варианта загрузки *R-2* приводит к смещению положения «горячей точки» вниз, по сравнению с ее положением в реакторе *R-1*, при этом характер изменения ее положения аналогичен, т.е. стабильное положение максимума температуры в реакторе наблюдается лишь во второй и третий период его работы, что связано с выходом катализатора на стационарный режим. Загрузка реактора *R-2* с катализатором *F-2* осуществляется несколько иначе: слой керамических колец, слой смеси катализатора с керамическими кольцами (60 и 40% соответственно), слой катализатора *F-2*, слой керамических колец. Во время работы реактора с катализатором *F-2* положение «горячей точки» в первом и втором периодах является стабильным, ее температура меняется лишь на 2°C, что может быть вызвано незначительными колебаниями параметров технологического процесса. В третьем периоде положение «горячей точки» смещается в сторону более высоких температур. Анализ температурных режимов катализаторов *F-1* и *F-2* показывает, что они работают в прогнозируемом рабочем режиме и по этой причине возможно сравнение их каталитических свойств. В реакторе *R-2* в начальный период степень конверсии у катализатора *F-1* составляет 97,8, а у *F-2* лишь 96,9% (табл. 2). Однако, селективность у последнего 93%, а у *F-1* – 89%, что существенно увеличивает выход формальдегида 88,9 и 91,5 у *F-1* и *F-2*, соответственно. Подобное соотношение между степенью конверсии, селективностью и выходом формальдегида наблюдается и в конце периода, что свидетельствует о превосходстве катализатора *F-2* над *F-1*.

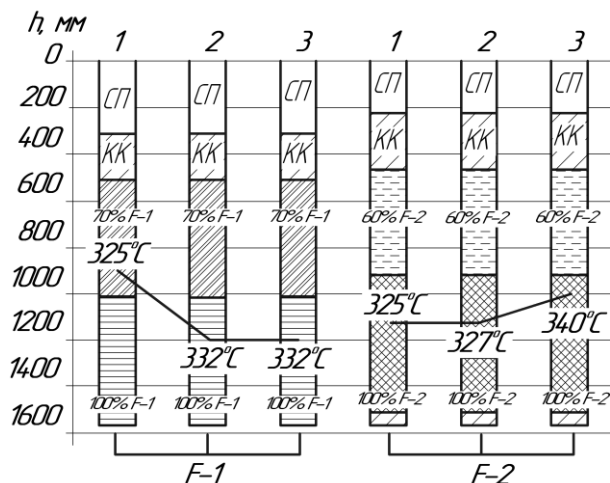


Рис. 3. Движение «горячей точки» по катализаторной трубке в реакторе *R-2*. *h* – Высота катализаторной трубки, СП – свободное пространство, КК – керамические кольца
Fig. 3. Movement of "hot spots" on the catalyst tube in the reactor *R-2*. *h* – The height of the catalyst tube, СП – free space, КК – ceramic rings

Таблица 2

Изменение каталитических характеристик контактов *F-1* и *F-2* в начале и конце периода их работы в реакторе *R-2*

Table 2. Changing in catalytic characteristics of contacts *F-1* and *F-2* at the beginning and at the end of the operation period of reactor *R-2*

Каталитические характеристики	Выход формальдегида, %		Селективность, %		Степень конверсии метанола, %	
	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>
Марка катализатора						
Начало периода работы	88,9	91,5	89,00	93,00	97,80	96,90
Конец периода работы	88,6	91	89,50	93,30	97,75	96,00

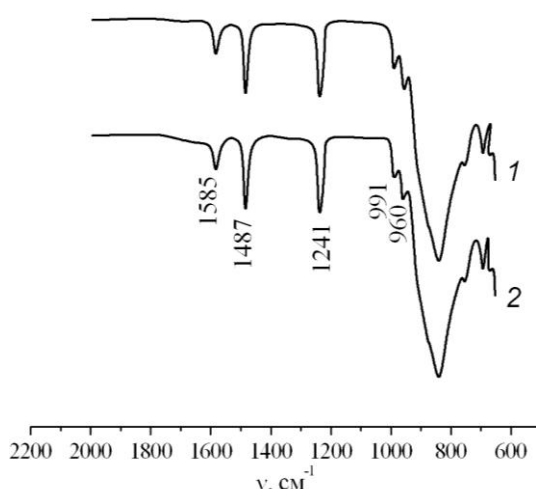


Рис. 4. ИК спектр образцов катализаторов *F-1* (1) и *F-2* (2) после эксплуатации

Fig. 4: IR spectrum of the catalyst samples *F-1* (1) and *F-2* (2) after the operation

Реакция окисления метанола на молибдате железа протекает по окислительно-восстановительному механизму, причем в окислении участвует прочносвязанный кислород решетки [13]. По данным ИК-спектроскопии, обнаружены поверхностные метоксильные и формиатные группы, образующиеся на поверхностных вакансиях (рис. 4). Анализ данных ИК-Фурье спектроскопии методом МНПВО, регистрирующем спектры пропускания ультратонких поверхностных слоев катализаторов *F-1* и *F-2*, обнаруживает на поверхности контактов карбонат-ионы бидентантного типа (полоса поглощения 1241 cm^{-1}), метоксильные (полоса поглощения 1487 cm^{-1}) и формиатные группы (полоса поглощения 1585 cm^{-1}), т.е. метанол, адсорбируясь на поверхности, разлагается на метокси- и гидроксильные группы с дальнейшим образованием формальдегида (рис. 4). На спектре также прослеживаются полосы, характерные для Fe-Mo катализаторов. Слабая полоса 991 cm^{-1} ха-

рактеризует фазу свободного MoO_3 . Слабая и узкая полоса 960 cm^{-1} может быть связана с колебаниями связи Fe-O-Mo. Ряд широких полос в интервале 700-900 cm^{-1} может быть приписан к тетраэдрическим разновидностям Mo в $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$.

Хроматографический анализ рециркуляционных газов показал, что в их составе присутствуют водород, моно- и диоксид углерода, диметиловый эфир, а также незначительные количества муравьиной кислоты и метилформиата.

Проблема селективности является центральной в каталитическом окислении органических соединений. При этом необходимо создать условия, способствующие протеканию процесса в нужном направлении: в сторону парциального окисления с образованием органических соединений различной степени окисленности или в сторону глубокого окисления до CO_2 и H_2O . Различают несколько типов механизмов образования окисленных соединений: последовательный, параллельный и смешанный, который сочетает в себе первые два [14]. О последовательном и параллельном механизмах окисления органических соединений можно судить, наблюдая изменение селективности с ростом степени конверсии. В случае последовательного механизма с ростом конверсии возрастает селективность образования более окисленных соединений.

Таблица 3

Изменение содержания примесей в начале и конце периода работы катализаторов *F-1* и *F-2*

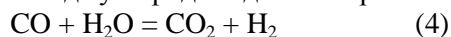
Table 3. Changing in the impurities content at the beginning and at the end of operation period of *F-1* and *F-2* catalysts

Содержание побочных продуктов	CO , %		CO_2 , %		CH_3OH , г/м^3		$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, %	
	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>	<i>F-1</i>	<i>F-2</i>
Катализатор								
Начало периода работы	2,50	1,75	0,25	0,25	0,05	0,03	0,21	0,2
Конец периода работы	1,75	1,75	0,60	0,25	0,1	0,15	0,43	0,35

Установлено, что содержание неорганических газов при работе на катализаторе *F-2* значительно ниже, что говорит о его высокой селективности (табл. 3). В случае использования контакта *F-2* не наблюдается растущего тренда CO_2 в конце периода работы катализатора, что является благоприятным условием для продолжения испытаний работы установки при более высокой нагрузке. В течение пробега *F-2* содержание метанола постепенно повышается по сравнению с начальным периодом, и в конце пробега достигает значения 0,15 г/м^3 , что превышает аналогичный показатель

для *F-1* (0,1 г/м³). Содержание диметилового эфира при работе на катализаторе *F-2* ниже (0,20-0,35% вместо 0,20-0,45 %), что соответствует его более высокой селективности.

В процессе синтеза формальдегида возможно также образование водорода как побочного продукта. Водород в данном процессе может образовываться в ходе протекания побочной реакции конверсии монооксида углерода водяным паром:



Из литературы известно, что катализатором, инициирующим этот процесс, является оксид железа, поэтому протекание данной реакции может быть вызвано частичной дезактивацией катализатора. Для проверки возможного образования больших количеств водорода в процессе синтеза формальдегида, были произведены испытания катализаторов в реакции конверсии СО. Анализ полученных результатов показывает, что исследуемые катализаторы обладают очень низкой активностью в данном процессе (табл. 4). Установлено, что с увеличением срока службы катализатора

Таблица 4

Результаты исследований катализаторов *F-2* и *F-1* на активность в процессе конверсии монооксида углерода водяным паром в начале периода работы и после 18 мес эксплуатации

Table 4. Results of studies of catalysts *F-2* and *F-1* activity in the conversion of carbon monoxide with steam at the beginning of the period, and after one year of operation

Катализатор	Степень превращения СО, %					
	В начальный период работы			После 18 мес эксплуатации		
	300°C	350°C	400°C	300°C	350°C	400°C
<i>F-1</i>	0,24	0,47	0,91	0,30	0,70	1,00
<i>F-2</i>	0,1	0,30	0,7	0,15	0,61	0,80

происходит увеличение его активности. Так, например, степень превращения СО при 350 °С на катализаторе *F-1* составляет 0,47 и 0,70% в начале и конце периода работы, соответственно. Полученные результаты свидетельствуют о незначительном образовании водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе изучен процесс окисления метанола в формальдегид на железомолибденовых катализаторах *F-1* и *F-2* в промышленном агрегате, состоящем из двух последовательно соединенных реакторов. Приведены варианты загрузки катализаторов и проанализированы данные по движению «горячей точки» по слою катализатора за период полугодовой работы реакторов. Показано, что положение «горячей точки» находится в зоне с максимальным содержанием катализатора, в которой реакция окисления метанола протекает наиболее интенсивно, причем температура, достигаемая в этой точке, находится в допустимом интервале. Следовательно, можно рекомендовать продолжить испытания агрегата при более высокой нагрузке. Установлено, что катализатор *F-2* отличается более стабильной работой, обладает более высокой селективностью и позволяет увеличить выход формальдегида по сравнению с использованием катализатора *F-1*. Экспериментально показано, что процесс конверсии монооксида углерода водяным паром на катализаторах *F-1* и *F-2* практически не протекает, что исключает возможность образования большого количества нежелательного водорода в процессе окисления метанола в формальдегид.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием Министерства образования и науки РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б.** Технология производства формальдегида из метанола. Новосибирск. 1995. 444 с.
2. **Огородников С.К.** Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 280 с.
3. **Шелдон Р.А.** Химические продукты на основе синтез-газа. Каталитические реакции СО и H₂. М.: Химия. 1987. 248 с.
4. **Бабичев И.В., Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Никонорова Н.Е., Ильин А.П.** // Журн. прикл. химии. 2014. Т.87. № 3. С. 298-302.
5. **Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Boreskov G.K.** // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1975. V. 3. N 2. P. 169-175.
6. **Estévez Sánchez A.M., Tena A.F., Márquez Moreno M.C.** // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1989. V. 38. N 1. P. 193-198.
7. **Manseri K., Hentit H., Elandaloussi E.H., Benaichouba B., Ouali M.S.** // Hyperfine Interact. 2010. N 198. P. 243-257.

REFERENCES

1. **Nakrokhin B.G., Nakrokhin V.B.** The technology of production of formaldehyde from methanol. Novosibirsk. 1995. 444 p. (in Russian).
2. **Ogorodnikov S.K.** Formaldehyde. L.: Khimiya. 1984. 280 p. (in Russian).
3. **Sheldon R.A.** Chemical products based on synthesis gas. Catalytic reaction of CO and H₂. M.: Khimiya. 1987. 248 p. (in Russian).
4. **Babichev I.V., Il'in A.A., Rumyantsev R.N., Nikonorova N.E., Il'in A.P.** // Russ. J. Appl. Chemi. 2014. V. 87. N 3. P. 265-269.
5. **Popov B.I., Bibin V.N., Bliznakov G.M., Boreskov G.K.** // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1975. V. 3. N 2. P. 169-175.
6. **Estévez Sánchez A.M., Tena A.F., Márquez Moreno M.C.** // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1989. V. 38. N 1. P. 193-198.

8. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Жуков А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 54-57.
9. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 45-49.
10. Костынюк А.О., Гутенуар Ф., Калашникова А.Н., Калашников Ю.В., Николенко Н.В. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 5. С. 681-688.
11. Гутенуар Ф., Калашников Ю.В., Костынюк А.О., Николенко Н.В. // Неорг. материалы. 2014. Т. 50. № 11. С. 1231-1237.
12. Овчиникова Е.В., Чумаченко В.А., Валуйских Н.Н. // Катализ в промышленности. 2013. № 4. С. 51-67.
13. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М.: Академкнига. 2004. 679 с.
14. Крылов О.В., Матышак В.А. Промежуточные соединения в гетерогенном катализе. М.: Наука. 1996. 316 с.
7. Manseri K., Hentit H., Elandaloussi E.H., Benaichouba B., Ouali M.S. // Hyperfine Interact. 2010. N 198. P. 243-257.
8. Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Il'in A.P., Zhukov A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 54-57 (in Russian).
9. Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 45-49 (in Russian).
10. Kostynyuk A.O., Gutenuar F., Kalashnikova A.N., Kalashnikova Yu.N., Nikolenko N.V. // Kinetics and Catalysis. 2014. V. 55. N 5. P. 649-655.
11. Goutenoire F., Kalashnikov Yu.V., Kostynyuk A.O., Nikolenko N.V. // Inorganic Materials. 2014. V. 50. N 11. P. 1140-1145.
12. Ovchinnikova E.V., Chumachenko V.A., Valuiyskikh N.N. // Catalysis in Industry. 2013. N 4. P. 297-311.
13. Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. M.: Akademkniga. 2004. 679 p. (in Russian).
14. Krylov O.V., Matyshak V.A. Intermediates in heterogeneous catalysis. M.: Nauka. 1996. 316 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 24.03.2016
Принята к опубликованию 17.05.2016*

*Received 24.03.2016
Accepted 17.05.2016*