

УДК 541.128

ЭКСТРУЗИОННОЕ ФОРМОВАНИЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ФОРМ ЗЕРЕН (ТИПОРАЗМЕРОВ) ЖЕЛЕЗОМОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

© 2013 г. **М.А. Половинкин**¹,
В.В. Костюченко¹,
В.И. Ванчурин¹,
Д.Ш. Джумамухамедов¹,
В.В. Водолеев^{1,2}

¹ ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет
им. Д.И. Менделеева», г. Москва

² ЗАО «Техметалл-2002», г. Кировоград

Введение

Получение формальдегида окислением метанола на металлооксидных катализаторах — важное крупнотоннажное производство в современной химической промышленности. Для этого процесса ведущими зарубежными фирмами Perstorp, Süd-Chemie, Haldor Topsoe и др. выпускается железомолибденовый катализатор (ЖМК), представляющий собой смесь молибдата железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ в избытке оксида молибдена MoO_3 . В ряде случаев в состав катализаторов могут быть включены добавки небольших количеств оксидов хрома, церия, кобальта и др., применяемых для повышения некоторых эксплуатационных характеристик. Большой научный и экспериментальный опыт, накопленный фирмами-производителями, позволяет считать состав промышленных ЖМК, выпускаемых в настоящее время, оптимальным, и повышение их эффективности за счет поиска новых активных составов затруднительно. В промышленных условиях реакция окис-

ления метанола протекает во внутридиффузионной области и лимитируется диффузионными затруднениями внутри зерна [1].

Повышение эффективности использования ЖМК возможно как за счет улучшения его пористой структуры, обеспечивающей повышение степени использования внутренней поверхности зерна, так и за счет применения фигурных (энергосберегающих) [2] типоразмеров зерен с развитой внешней поверхностью и «тонкостойными» стенками (сводами) (менее 1 мм) при их габаритном размере менее 5 мм¹. Использование таких зерен позволяет увеличить как доступность внутренней поверхности зерна, так и внешнюю поверхность зерен в единице объема насыпного слоя, повысить долю свободного объема в слое и снизить его газодинамическое сопротивление. При этом также улучшаются условия тепло- и массопереноса в зернах насыпного слоя контактного аппарата. Совокупность эффектов, достигаемых при эксплуатации таких зерен, позволяет считать их энергосберегающими. Типоразмеры энергосберегающих ЖМК, выпускаемых зарубежными фирмами, представлены, например, тонкостенными трубками (кольцами): Süd-Chemie, марка FAMAX MX $\varnothing_{\text{нар}} 4,5$ мм, $\varnothing_{\text{внут}} 2,5$ мм, дли-

Половинкин М.А. — аспирант Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева, г. Москва. Тел.: (499) 978-90-63. E-mail: polovinkin.maksim@gmail.com

Костюченко В.В. — канд. техн. наук, ведущий науч. сотрудник того же университета. E-mail: kvv49@list.ru

Ванчурин В.И. — д-р техн. наук, проф. того же университета. Тел.: (499) 978-90-63. E-mail: vanchourin@mail.ru

Джумамухамедов Д.Ш. — аспирант того же университета. Тел. тот же. E-mail: daniyar-go5@mail.ru

Водолеев В.В. — технический директор ЗАО «Техметалл-2002», г. Кировоград. E-mail: vvv@tm2002.ru

¹ Это требование также может быть обусловлено значительным влиянием «стеночного» эффекта при загрузке более крупных зерен ЖМК в трубки ($\varnothing 20$ мм) каталитического реактора.

на 5 мм; Perstorp Formox, тип КН-26 $\varnothing_{\text{нар}} 5 \text{ мм}$, $\varnothing_{\text{внут}} 2,5 \text{ мм}$, длина 3 мм. Эффективность применения фигурных зерен также подтверждается тенденцией расширения ассортимента и увеличением объема производства таких катализаторов ведущими катализаторными компаниями для различных каталитических процессов [3, 4].

Современное производство формальдегида в РФ и странах СНГ характеризуется использованием значительного количества импортных ЖМК энергосберегающего типоразмера. Отечественный ЖМК марки ИК-6-2-5 в форме цилиндрических гранул $\varnothing 5 \text{ мм}$ ранее разрабатывался в Институте катализа СО РАН и выпускался в СКТБ катализаторов (г. Новосибирск). Однако по эффективности использования зерна цилиндрической формы уступают зернам ЖМК энергосберегающей формы.

Получение зерен энергосберегающих типоразмеров возможно при использовании двух различных методов формования — таблетирования (штамповка) и экструзии. Указанные выше импортные энергосберегающие ЖМК получены методом таблетирования. В этой связи целесообразно провести сравнительный анализ технологических показателей, преимуществ и недостатков этих методов для формования энергосберегающих зерен ЖМК.

Таблетирование катализаторных порошков позволяет в отличие от экструзии получить зерна строго определенной длины. В свою очередь, при экструзионном формовании дополнительно требуется устройство для резки экструдатов на мерную длину. Однако для таблетирования необходимо дорогостоящее прецизионное оборудование, эксплуатация которого сопровождается значительным абразивным износом прессинструмента, а формование мелких (диаметром 1—4 мм) фигурных зерен с развитой внешней поверхностью затруднительно в принципе. Кроме того, при таблетировании необходимо использовать повышенное давление, что в ряде случаев негативно влияет на пористую структуру зерна катализатора. Таким образом, использование метода экструзионного формования может обеспечить значительные преимущества над методом таблетирования за счет:

— возможности при минимальных затратах получения различных энергосберегающих типоразмеров («трехлистник», «звезда», «звезда-трубка» и др.) зерен, включая и мелкие зерна ($\varnothing 1\text{—}4 \text{ мм}$), обладающих большей внешней поверхностью в единице объема при достаточном уровне показателя механической прочности зерна;

— простоты оборудования и оснастки и повышенной производительности формования.

В конечном счете применение метода экструзии вместо таблетирования может существенно снизить себестоимость ЖМК энергосберегающих типоразмеров, не снижая качественных показателей катализатора.

Однако для формования паст ЖМК на шнековых экструдерах необходимо проведение дополнительных исследований, так как условия успешного формования оксидных паст, в частности паст ЖМК, в имеющихся публикациях освещены недостаточно. В частности отсутствуют необходимые сведения по структурно-механическим и формовочным свойствам паст ЖМК, конструктивным особенностям формующей головки экструдера и фильеры, а также условиям рационального ведения процесса формования энергосберегающих зерен ЖМК. Таким образом, исследование этих вопросов является актуальной задачей.

Одной из целей настоящей работы было комплексное исследование структурно-механических и формовочных свойств пасты ЖМК и их взаимосвязи. Другая цель заключалась в исследовании влияния конструктивных особенностей формователя и условий ведения процесса формовки на качество получаемых при формовке зерен ЖМК энергосберегающих типоразмеров. Такие исследования представляют самостоятельный интерес и для индивидуальных компонентов ЖМК — оксидов железа и молибдена — в аспекте их широкого использования в рецептурах ряда катализаторов [5, с. 10—13].

Методическая часть

Образцы экспериментальных катализаторных паст готовили путем увлажнения смеси (шихты) порошкообразных компонентов — оксидов железа (III) и молибдена (VI) при массовом соотношении $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MoO}_3 = 1 : 4$ — водными растворами временных технологических связок (ВТС) и пептизатора. Шихты порошкообразных компонентов получали по двум вариантам технологии:

- 1) механическим смешением и диспергированием оксидных компонентов;
- 2) соосаждением оксидов из растворов водорастворимых солей с последующей промывкой и сушкой при 100°C .

Выбор именно этих методов сделан на основании имеющихся рекомендаций [1].

По результатам предварительных опытов по экструдированию паст были подобраны составы растворов ВТС, включающие полиэтилен оксид (ПЭО), глицерин, пептизатор — HNO_3 .

Для исследования структурно-механических показателей экспериментальных паст использованы известные методики П.А. Ребиндера (определение оптимальной формовочной влажности $W_{\text{опт}}$), Д.М. Толстого (определение предела текучести τ_k , времени релаксации θ , соотношения упругих $\epsilon_{\text{уп}}$, эластических $\epsilon_{\text{эл}}$ и пластических $\epsilon_{\text{пл}}$ деформаций), а также метод «Штамп постоянного сечения» В.С. Фадеевой (определение коэффициента формуемости $R_{\text{ф}}$); при этом минимальные абсолютные значения $R_{\text{ф}}$ прогнозируют хорошую формуемость пасты.

Для оценки формовочных свойств экспериментальных паст использован метод «экструзиометрии» [6], позволяющий оценивать состояние исходной коагуляционной структуры пасты и степень ее разрушения в процессе формования при варьировании некоторых конструктивных параметров формирующей головки экструдера («живого» сечения фильеры $S_{\text{ж}}$, длины «выравнивающего контура»¹ L — зазора между краем выжимного витка шнека и входом в формирующий канал фильеры) и динамического режима его работы. Кроме того, формовочные свойства пасты дополнительно оценивали по интегральному критерию — показателю механической прочности зерна σ после его сушки и прокалики, учитывающему степень дефектности и остаточных внутренних напряжений в отформованных зернах в условиях варьирования вышеуказанных параметров. Механическая прочность образцов катализатора оценивалась по значению разрушающего усилия (по образующей зерна) на приборе ИПГ-1.

Пористую структуру ЖМК оценивали по общему объему пор (V_0), удельной поверхности $S_{\text{уд}}$, объему и удельной поверхности пор в диапазоне диаметров пор 3–100 нм — V_{3-100} и S_{3-100} соответственно. Общий объем пор определяли пикнометрическим методом, удельную поверхность $S_{\text{уд}}$ — по методу БЭТ. Распределение пор по размерам в диапазоне 3–100 нм и соответствующую ей удельную поверхность определяли методом гелиевой порометрии на порометре Quantachrome Nova 1200e.

¹ «Выравнивающий» контур позволяет снижать градиент линейных скоростей в объеме формируемой пасты на входе в формирующие каналы фильеры для снижения пульсаций.

Экспериментальная часть

Значения оптимальной формовочной влажности $W_{\text{опт}}$ и ее допустимого технологического диапазона ΔW для экспериментальных паст (приготовленных на основе шихт, полученных по вариантам 1 и 2), а также структурно-механические показатели приведены в табл. 1.

Анализ данных табл. 1 показывает:

— паста из шихты, полученной по варианту 2, отличается от пасты из шихты, полученной по варианту 1, более высоким (примерно в 1,6 раза) значением формовочной влажности и является более технологичной, так как имеет расширенный диапазон формовочной влажности ΔW);

— структурно-механические показатели — пределы текучести τ_k , время релаксации θ и коэффициенты $R_{\text{ф}}$ — зависят от методов получения. Паста, полученная соосаждением, имеет более выраженные эластические и пластические свойства. Значение $R_{\text{ф}}$ также прогнозирует лучшие формовочные свойства у пасты из шихты, полученной по варианту 2.

Однако оценка формовочных свойств паст только по их исходным структурно-механическим характеристикам недостаточна, и до настоящего времени отсутствует единый подход для оценки формуемости экструдированных паст. В ряде работ с этой целью рассматриваются другие показатели, например производительность процесса Q или показатель механической прочности целевого продукта, зависящие от формуемости пасты и степени дефектности экструдатов. Нами применен метод, включающий совокупность этих подходов. При этом, по нашему мнению, формовочные свойства пасты необходимо также оценивать по устойчивости ее коагуляционной структуры в реальном процессе экструзии в зависимости от условий его проведения [6]. В этой связи целесообразно применение метода «экструзиометрии» для определения граничных условий сохранения коагуляционной структуры формируемых паст в процессе их приготовления [6, 7 и 8, с. 93]. Результаты исследований экспериментальных паст методом «экструзиометрии» при варьировании параметров «живого» сечения фильеры $S_{\text{ж}}$ и частоты вращения шнека N приведены на рис. 1 и 2.

Анализ функциональной зависимости производительности экструзии Q от частоты вращения шнека N при различных «живых» сечениях $S_{\text{ж}}$ формирующих фильер позволяет выделить на графиках значения критических частот вращения, при ко-

Таблица 1

Оптимальная формовочная влажность $W_{\text{опт}}$ и структурно-механические характеристики катализаторных паст ЖМК

Вариант получения шихты	ВТС, мас.% к массе катализатора	$W_{\text{опт}}$, %	ΔW , %	Структурно-механические характеристики (по Толстому)					Коэффициент формуемости $R_{\text{ф}}$
				$\tau_{\text{кр}}$, кПа	θ , с	$\varepsilon_{\text{упр}}$, %	$\varepsilon_{\text{элр}}$, %	$\varepsilon_{\text{плр}}$, %	
1. Сухое смешение порошкообразных оксидов Fe_2O_3 и MoO_3	1 % ПЭО, 0,5 % глицерин, 0,5 % HNO_3	14,2	1	4,2	2495	63,1	26,9	10,0	-1,2
2. Соосаждение и сушка оксидов из растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	0,5 % ПЭО, 0,3 % глицерин, 0,3 % HNO_3	22,1	2	4,7	3454	24,6	35,2	40,2	0,8

торых меняется вид функциональной зависимости, при этом начальные участки графиков имеют линейную зависимость. На этом участке условия

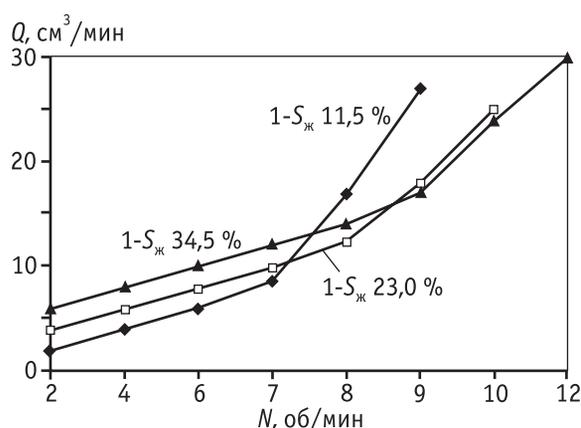


Рис. 1. Зависимость производительности экструзии Q пасты № 1 от частоты вращения шнека N на фильерах с различным «живым» сечением $S_{\text{ж}}$

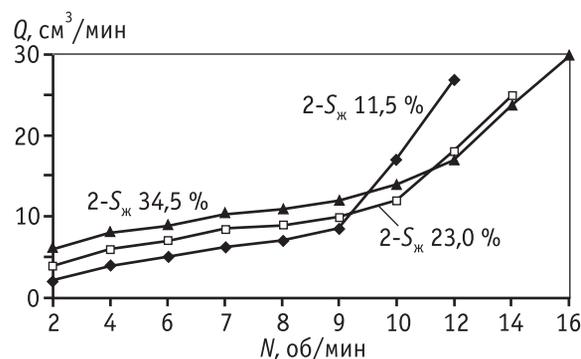


Рис. 2. Зависимость производительности экструзии Q пасты № 2 от частоты вращения шнека N на фильерах с различным «живым» сечением $S_{\text{ж}}$

экструзии обеспечивают сохранение исходной коагуляционной структуры пасты. При дальнейшем увеличении частоты вращения шнека происходит ее разрушение, связанное с переходом воды из адсорбционно-сольватных оболочек дисперсной фазы в дисперсионную среду, с увеличением скорости сдвиговой деформации, сопровождаемой падением пластической прочности (вязкости) пасты. Вследствие этого возрастает производительность формовки [6, 7]. Однако экструдаты в условиях разрушения коагуляционной структуры склонны к слипанию и искажению формы зерен, что в итоге приводит к возрастанию доли брака. Сравнение линейных участков графиков на рис. 1 и 2 показывает, что у пасты № 2 линейный участок более протяженный и соответствует частоте вращения шнека до 12 об/мин, в то время как для пасты № 1 он ограничен 9 об/мин, что позволяет сделать вывод о большей устойчивости коагуляционной структуры пасты № 2 в условиях формования. Повышенную устойчивость коагуляционной структуры пасты, полученной по варианту № 2, можно объяснить как фактором увеличения дисперсности частиц оксидов при использовании метода соосаждения, так и повышенной степенью гидроксирования их поверхности (вследствие сушки в мягких условиях, при $t < 100$ °С) по сравнению с товарными оксидами, использованными для приготовления шихты и пасты № 1. Подтверждением этому предположению также можно считать повышенное примерно в 1,6 раза значение оптимальной формовочной влажности $W_{\text{опт}}$ пасты № 2 и расширение ее технологического диапазона ΔW по сравнению с этими показателями для пасты № 1 (см. табл. 1).

Важным конструктивным параметром формирующего узла экструдера может являться так называемый «выравнивающий контур», в ряде случаев используемый в конструкции шнековых экструдеров для выравнивания линейных скоростей движения пасты до ее входа в формирующий мундштук фильеры и снижающий возможность дефектообразования в экструдате. Однако использование «выравнивающего контура» как конструктивного элемента формирующей головки экструдера возможно только для экструзии пластичных паст с хорошей формуемостью. Нами выполнены дополнительные опыты по исследованию зависимости устойчивости процесса формования (при постоянных значениях параметров $S_{ж}$ и N) от длины выравнивающего контура L . Было установлено, что для пасты № 1 устойчивый процесс формования реализуется при значении $L < 1,5$ мм, а для пасты № 2 предельное значение L составляет 3 мм. Таким образом, формование пасты ЖМК на шнековом экструдере фактически возможно только в режиме «вмазывания» пасты выжимной лопастью шнека непосредственно в формирующий мундштук фильеры.

В общем случае для сравнительной оценки формуемости различных катализаторных паст, по на-

шему мнению, необходимо использовать их чувствительность к параметрам формователя и условиям экструзии. Очевидно, что лучшими формовочными свойствами и более устойчивой коагуляционной структурой обладают пасты с меньшей зависимостью (при прочих равных условиях) от этих параметров, например паста № 2 по сравнению с пастой № 1.

Необходимо отметить, что полученные нами результаты оценки формуемости методом «экструзиометрии» удовлетворительно коррелируют со значениями коэффициентов формуемости $R_{ф}$ экспериментальных паст, приведенными в табл. 1 (лучшее значение коэффициента формуемости $R_{ф}$ — для пасты № 2). Очевидно, что найденная корреляция обусловлена схожестью условий деформации пасты по указанной выше методике (с определением показателей давления среза и давления сжатия) с условиями деформации пасты в формирующей головке экструдера на входе в мундштуки фильеры.

Показатели экспериментальных образцов (параметры пористой структуры, удельная поверхность и механическая прочность) приведены в табл. 2.

Для формования энергосберегающих типовых размеров ЖМК из пасты по варианту 2 нами использованы мундштуки из полимер-композитных

Таблица 2

Параметры пористой структуры и показатель механической прочности образцов катализаторов

Способ приготовления и форма зерна катализатора	Метод формования	Параметры пористой структуры				Механическая прочность, кг/зерно
		Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Общий объем пор V_0 , см ³ /г	Удельная поверхность пор 3–100 нм S_{3-100} , м ² /г	Объем пор 3–100 нм V_{3-100} , см ³ /г	
Катализатор по варианту 1 «гранула $\varnothing_{габ}4,5$ »		5,3	0,40			16,2
Катализатор по варианту 2:						
«гранула $\varnothing_{габ}4,5$ »	Экструзия на шнековом формователе		0,39			18,0
«звезда $\varnothing_{габ}4,5$ » (5 лучей толщиной по 0,8 мм, диаметр оси 1,25 мм)		5,9	0,39	3,8	0,0188	16,5
«трубка $\varnothing_{габ}4,5/2,5$ »			0,39			14,4
Катализатор сравнения фирмы Süd-Chemie «трубка $\varnothing4,5/2,5$ »	Таблетирование	5,5	0,30	2,7	0,0125	13,9



Рис. 3. Энергосберегающие типоразмеры ЖМК: *a* – «звезда» $\varnothing_{\text{габаритный}} 4,5$ мм; *б* – «трубка» $\varnothing_{\text{габаритный}} 4,5$ мм/ $\varnothing_{\text{дорна}} 2,5$ мм; *в* – «трубка» $\varnothing_{\text{габаритный}} 4,5$ мм/ $\varnothing_{\text{дорна}} 2,5$ мм фирмы Süd-Chemie

материалов [9]. Получены типоразмеры: «звезда» $\varnothing_{\text{габаритный}} 4,5$ мм (толщина луча 0,8 мм, диаметр оси 1 мм) и «трубка» $\varnothing_{\text{габаритный}} 4,5$ мм/ $\varnothing_{\text{дорна}} 2,5$ мм. Фотографии экспериментальных образцов катализатора ЖМК и образца сравнения представлены на рис. 3.

Типоразмер «звезда» может обеспечить лучшие характеристики насыпного слоя (порозность, внешняя поверхность зерен в единице объема) по сравнению с типоразмером «трубка», поставляемой по импорту. Кроме того, как следует из табл. 2, типоразмер «звезда» обеспечивает повышенную механическую прочность зерна. Возможно, этот эффект обусловлен различием в конструкции формующих мундштуков фильеры для типоразмера «звезда» и типоразмера «трубка», в частности отсутствием дорнодержателя, разделяющего поток пасты на входе в мундштук при формовке типоразмера «трубка».

Анализ данных, представленных в табл. 2, показывает, что образцы (типоразмеры «звезда» и «трубка») ЖМК имеют преимущества перед катализатором сравнения по показателям удельной поверхности, пористости образца и распределения пор по размерам. Известно, что оптимальный размер пор для ЖМК — 80 нм [1]. Как показали наши расчеты, объем пор этого размера у экструдированных образцов примерно в три раза больше, чем у катализатора сравнения. Сопоставление параметров общей пористости для таблетированного (образец сравнения) и экструдированного катализаторов также показывает, что экструзия обеспечивает более высокую общую пористость катализатора и больший объем транспортных пор.

Совокупность данных, представленных в табл. 2, позволяет сделать вывод, что образцы энергосберегающих типоразмеров ЖМК, полученные методом экструзионного формования, обладают более высо-

кими показателями качества в сравнении с импортным образцом, полученным методом таблетирования.

Технологические аспекты вариантов технологии ЖМК

Проведенное выше сравнение показателей качества образцов ЖМК, полученных по различным вариантам технологии (методы сухого смешения и соосаждения), показывает преимущество метода соосаждения. Таким образом, для экструзионного формования паст ЖМК следует использовать пасты, полученные по технологии варианта 2, используемого также в технологии таблетированных импортных ЖМК [10]. Условия оптимального проведения стадии соосаждения молибдата железа и оксида молибдена рассмотрены в ряде работ [11 — с. 327; 12]. Однако следует иметь в виду, что при использовании метода соосаждения образуются сточные воды с концентрацией нитрата аммония ≈ 30 мг/л, и, кроме того, необходима стадия сушки осадка. Объем стоков возможно минимизировать, используя водные пасты исходных солей — нитрата железа и молибдата аммония с однократной промывкой осадка [1]. В этом случае объем стока сокращается примерно до 10 л на 1 кг осадка. Остаточное содержание нитрата аммония в катализаторе сублимируется при его термообработке. При конденсации сублимата на «холодных» поверхностях газохода прокалочной печи возможно его улавливание в виде товарного продукта. Очевидно, что альтернативой методу соосаждения в технологии ЖМК может быть вариант 1 (механическое смешение и диспергирование оксидов) при условии механико-химической активации оксидов, рекомендуемой для использования в производстве ряда катализаторов [13 — с. 250; 14].

Выводы

1. Исследованы структурно-механические и экструзионные характеристики паст в различных вариантах технологии ЖМК.

2. Определены условия формования ЖМК на шнековых экструдерах. Получены образцы с энергосберегающей формой зерна двух типоразмеров: «звезда $\varnothing_{\text{таб}} 4,5$ » и «трубка $\varnothing_{\text{таб}} 4,5/2,5$ ».

3. Установлено, что показатели качества ЖМК, полученного экструзионным формованием, — механическая прочность и параметры пористой структуры — превосходят показатели импортного ЖМК, формованного таблетированием.

Литература

1. *Накрохин Б.Г., Накрохин В.Б.* Технология производства формалина из метанола. Новосибирск, 1995. 444 с.
2. *Петропавловский И.А., Костюченко В.В., Филиппин В.А., Неверова Т.С., Луговской А.И., Логинов С.А., Бубнов Ю.Н.* Особенности экструзионной технологии и применения алюмооксидных катализаторов с фигурной формой зерна // *Химическая промышленность*. 1997. № 10. С.19—23.
3. Catalyst suppliers consolidate further, offer more catalysts // *Oil&Gas Journal Special Oct.2*, 1995.
4. Catalyst industry consolidates catalysts, companies // *Oil&Gas Journal Special Oct.2*, 1989.
5. Технология катализаторов // *И.П. Мухленов, Е.И. Добкина, В.И. Дерюжкина, В.Е. Сороко*; Под ред. проф. И.П. Мухленова. 3-е изд., перераб. — Л.: Химия, 1989 — 272 с., ил.
6. *Костюченко В.В., Шибков О.О., Бесков В.С., Женса А.В., Водолеев В.В., Газимзянов Р.А.* Влияние кон-

структивных параметров формирующего узла и режима работы шнекового экструдера на формирование катализаторных паст // *Катализ в промышленности*. 2008. № 3. С. 28—31.

7. *Шибков О.О., Костюченко В.В., Бесков В.С., Вешняков А.В., Женса А.В., Водолеев В.В.* Формуемость катализаторных паст из шихты с комбинированным зерновым составом // *Химическая промышленность сегодня*. 2008. № 5. С. 3—4.
8. *Химическая технология керамики: Учеб. пособие для вузов / Под ред. проф. И.Я. Гузмана.* М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. — 496 с.
9. *Фильера для экструзионного формования изделия / Костюченко В.В. и др.: Пат. 2024404 Российская Федерация. № 93009542/05; заявл. 22.02.1993; опубл. 15.12.1994.*
10. *Способ получения катализатора окисления метанола до формальдегида / Конка Э., Рубини К., Марки М.: Пат. 2388536 Российская Федерация / Конка Э., Рубини К., Марки М. № 2005140268/04; заявл. 22.12.2005; опубл. 10.05.2010, Бюл. № 13.*
11. *Колесников И.М.* Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 400 с.
12. *Костынюк А.О., Абрамова А.Н., Николенко Н.В.* // Оптимизация способа приготовления железо-молибденового катализатора конверсии метанола в формальдегид // *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 1. С. 118—123.
13. *Ильин А.П., Прокофьев В.Ю.* Физико-химическая механика в технологии катализаторов и сорбентов: Монография / *Ивановский гос. хим.-технол. ун-т, Иваново*, 2004.
14. *Способ получения катализатора окисления метанола до формальдегида / Ильин А.П. и др.: Пат. 2458738 Российская Федерация. № 2011127303/04; заявл. 01.07.2011; опубл. 20.08.2012, Бюл. № 23.*