

# *Инженерно-технические науки*

## *Engineering and technical sciences*

УДК: 661.872: 661.877: 66.084.2: 546.05: 548.4

### **ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗА МОЛИБДАТА ЖЕЛЕЗА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ**

К.К. Дао, А.А. Ильин, А.П. Ильин

*Ивановский государственный химико-технологический университет*

С помощью методов рентгенофазового, рентгеноструктурного синхронного термического анализа и ИК-спектроскопии впервые исследован процесс механохимического взаимодействия в смеси нитрата железа и молибденовой кислоты. Установлено, что взаимодействие между компонентами активируемой смеси начинается уже в начальный момент активации, приводящее к образованию кристаллического молибдата железа. Показано, что увеличение атомного соотношения сверх стехиометрического приводит к образованию твердого раствора, искажению кристаллической решетки, увеличению площади поверхности, изменению формы и размера частиц.

**Ключевые слова:** молибдат железа, железомолибденовый катализатор, механохимический синтез и технология

Для производства формальдегида с низким содержанием примесей все более широкое распространение получают железомолибденовые катализаторы, которые позволяют получать товарный формальдегид с низким содержанием муравьиной кислоты и метанола (0,02 и 1% соответственно). Основным компонентом этих катализаторов является молибдат железа  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Анализ литературных данных показывает, что имеется много работ, посвященных исследованиям свойств железомолибденовых катализаторов различного состава [1-5]. Публикации, посвященные исследованиям процессов синтеза в различных условиях, как молибдата железа, так и промотированных железомолибденовых катализаторов, менее распространены. В большинстве имеющихся работ авторы придерживаются традиционного метода синтеза – соосаждения. Этот способ предусматри-

вает смешивание растворов нитрата, сульфата или хлорида железа с раствором молибдата аммония, последующее фильтрование выпавшего осадка, его промывание и прокаливание [4, 6]. При изучении каталитических свойств образцов авторами работы [7] установлено, что смешение исходных реагентов необходимо вести при постоянной величине pH. К недостаткам этого метода можно отнести многостадийность, наличие сточных вод, которые необходимо утилизировать, необходимость строгого контроля параметров ведения процесса (температура, pH и др.). Авторы работы [8] предлагают получать молибдат железа керамическим способом из  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\alpha\text{-MoO}_3$ . Этот способ более простой, однако, он также не лишен недостатков. Основным из них является использование высоких температур синтеза (более 600 °C), которое приводит к усилению процессов спекания и,

как следствие, уменьшению удельной поверхности получаемого продукта, что отрицательно сказывается на каталитической активности. Кроме того, длительное прокаливание при высоких температурах приводит к возгонке части оксида молибдена, из-за чего процесс получения чистого молибдата железа усложняется [9]. В настоящее время для снижения температуры прокаливания при получении неорганических соединений широкое распространение получил метод механохимического синтеза [9-11]. Данный метод позволяет не только снизить температуру термической обработки и сократить число технологических стадий процесса синтеза, но и увеличить реакционную способность получаемых соединений за счет накопления дефектов кристаллической структуры [11-13].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе получения железомолибденового катализатора были использованы следующие реактивы: Нитрат железа квалификации «Ч»  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , ГОСТ 4111-74 и молибденовая кислота  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  квалификации «Ч», ТУ 6-09-2154-77.

Механическая активация образцов выполнена в лабораторной роликотельной вибромельнице VM-4 (Чехия) с частотой колебания 930 мин<sup>-1</sup> и достигаемом ускорении 3g. Рабочие детали мельницы, а также мелющие тела изготовлены из стали ШХ-15, диаметр размольной камеры 110 мм, масса мелющих тел 1100 гр. Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Идентификацию кристаллических фаз на дифрактограммах проводили путем сравнения вычисленных межплоскостных расстояний с межплоскостными расстояниями, приведенными в базе данных PDF-4. Межплос-

костные расстояния рассчитаны согласно уравнению Вульфа-Бреггов:

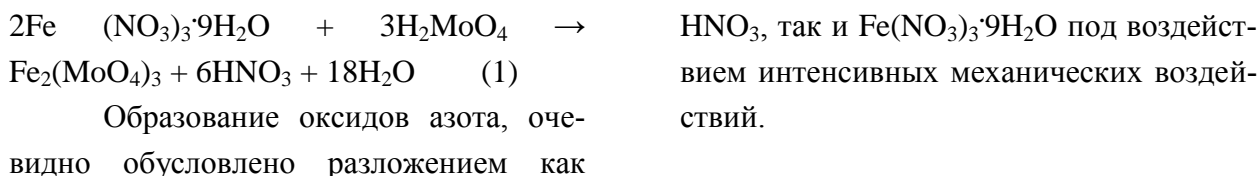
$$d = \lambda / 2 \sin \theta, \quad (1)$$

ИК-спектроскопические данные в области 400-4000 см<sup>-1</sup> получены на Фурье-спектрометре AVATAR 360 ESP. Удельную поверхность образцов исследовали на приборе Sorbi-MS. Удельную поверхность определяли методом БЭТ (соответствует международным стандартам ASTM и ISO) по низкотемпературной адсорбции – десорбции азота. Перед исследованием образцы были просушены в токе азота при 120°C в течение 60 мин. Микрофотографии поверхности получены на сканирующем электронном микроскопе Vega 3SBH (TESCAN, Чехия). Синхронный термический анализ проводили на дериватографе Q-1500D (фирма MOM, Венгрия) Скорость нагрева образцов на воздухе составляла 5°C/мин.

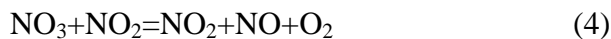
#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения молибдата железа и его твердых растворов с оксидом молибдена в процессе получения железомолибденового катализатора нами было предложено использовать нитрат железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и молибденовую кислоту  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Взаимодействие между данными соединениями протекает в мягких условиях и осложняется лишь высоким содержанием воды, которая препятствует дальнейшей обработке пульпы. Кроме того нитрат-ионы легко отмываются либо удаляются при достаточно низких температурах.

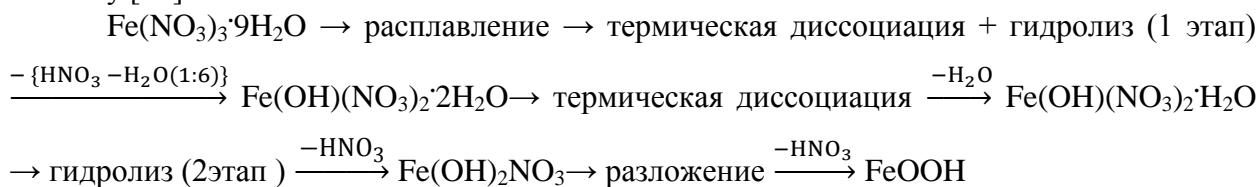
В процессе совместной механической обработки  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$  взаимодействие между компонентами смеси начинается с первых минут активации, при этом интенсивно выделяются оксиды азота и образуется осадок ярко-желтого цвета. При этом протекает реакция:



Механизм разложения  $\text{HNO}_3$  можно представить в следующем виде [14]:



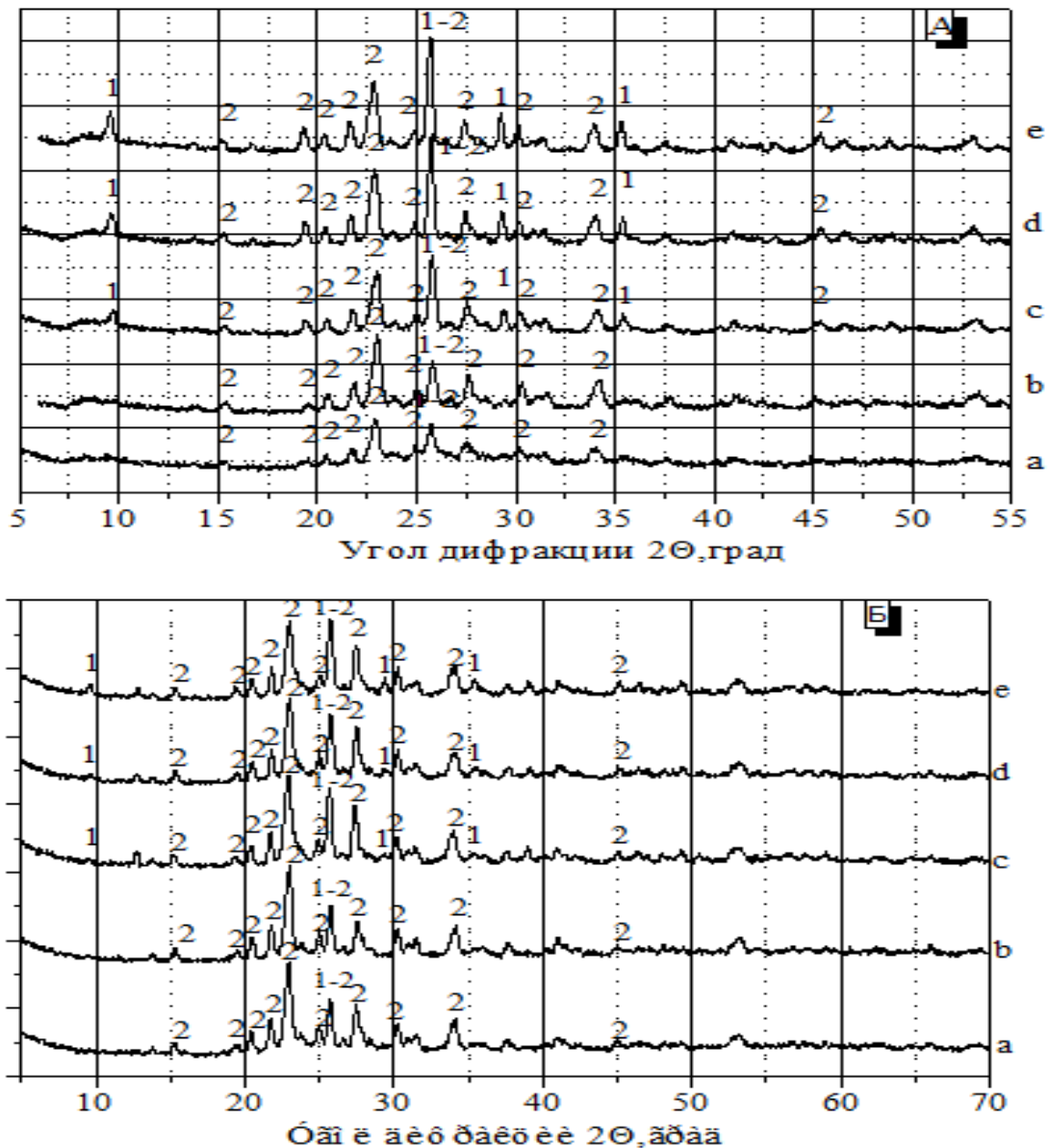
Механостимулированное разложение  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  протекает по следующему механизму [15]:



Данные рентгенофазового анализа свидетельствует, что уже на этапе механической активации протекают процессы молибдата образования и на рентгенограммах индексируется фаза  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (Рис.1). Кроме того на дифрактограммах образцов с атомным соотношением  $\text{Mo}:\text{Fe} > 1,8$  проявляются характерные рефлексы фазы  $\text{h-MoO}_3$ , что обусловлено разложением молибденовой кислоты в процессе механической активации.

Известно, что молибдат железа образует ряд твердых растворов с оксидом молибдена, такое взаимодействие приводит к образованию дефектного молибдата железа с избытком молибдена,

который и считается каталитически активным. На дифрактограммах образцов с атомным отношением  $\text{Mo}:\text{Fe} = 1,5$  и  $1,8$  индексируется только фаза молибдата железа, что свидетельствует о полном взаимодействии компонентов в активированной смеси в первом случае и образовании твердого раствора внедрения во втором. Увеличение содержания молибдена в активируемой смеси сопровождается симбатным увеличением интенсивности характерных рефлексов фазы  $\text{h-MoO}_3$ . Кроме того изменяется также и положение 100%-го пика  $2\theta = 25,7^\circ$ , что обусловлено наложением пиков 210 для  $\text{h-MoO}_3$  и 402 для  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  (рис. 1).



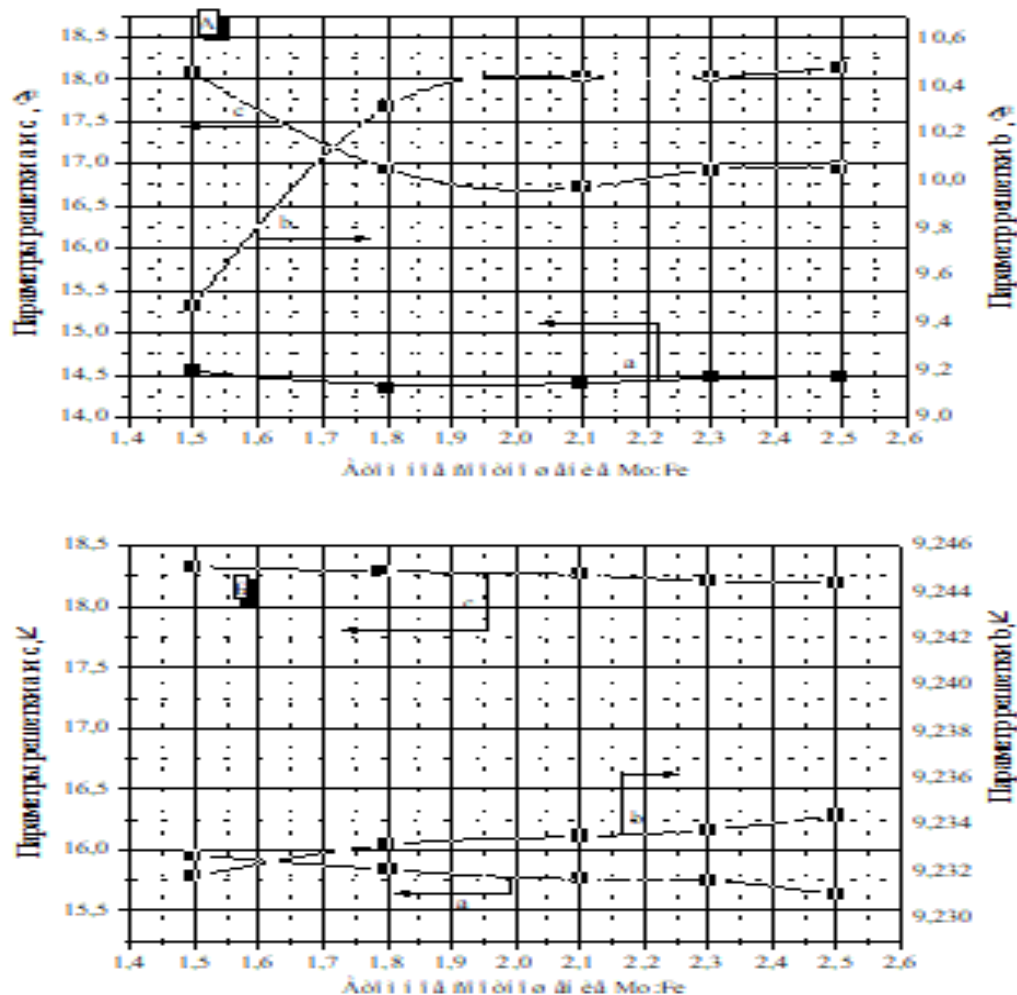
**Рис. 1. Рентгенограмма активируемой смеси  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$   
 Соотношение  $\text{Mo}:\text{Fe}$ : а-1,5 ; б-1,8 ; в-2,1; д-2,3; е-2,5;  
 Индексируемые фазы: 1- $\text{h-MoO}_3$  2- $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ ;  
 Температура прокаливания: А-220С ; Б-400°С**

Избыток молибдена различным образом взаимодействует с молибдатами в зависимости от их структурных особенностей. Молибдат железа, имеющий моноклинную элементарную ячейку пространственной группы С, в которой размещаются 8 молекул  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ . Она об-

разована тетраэдрами  $[\text{MoO}_4]$  и октаэдрами  $[\text{FeO}_6]$ , соединенными общими кислородными вершинами. Ряд октаэдров представляет в пространстве ажурную сетку, состоящую из пустых и заполненных октаэдров.

Стехиометрический молибдат железа имеет следующие параметры кристаллической решетки:  $a=14.55 \text{ \AA}$ ,  $b=9.47 \text{ \AA}$ ,  $c=18.17 \text{ \AA}$ , угол  $\beta=125.25^\circ$ . Рассчитанные нами параметры отличаются от спра-

вочных, что вероятно обусловлено наличием кристаллизационной воды. На рис.2 показано, что увеличение содержания Мо приводит к значительным деформациям кристаллической решетки  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .



**Рис.2. Изменение параметров кристаллической решетки  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$   
Температура прокаливания : А-220С ; Б-400°С**

Следует отметить, что величина удельной поверхности полученного, таким образом, молибдата железа проходит через максимум, составляет  $9,5 \text{ м}^2/\text{г}$  при соотношении  $\text{Mo:Fe} = 1,5$ . При увеличении атомного соотношения  $\text{Mo:Fe}$  до 2,1 площадь удельной поверхности возрастает до  $13 \text{ м}^2/\text{г}$ . Увеличение температуры

термической обработки до  $400^\circ\text{C}$  не вызывает существенного изменения удельной поверхности молибдатов.

Прокаливание при температуре  $400^\circ\text{C}$  также способствует увеличению концентрации твердого раствора и соответственно уменьшению свободного оксида молибдена. На рентгенограммах

(рис. 1) прослеживается не только возрастание доли свободного оксида молибдена, о чем свидетельствует увеличение интегральной интенсивности характеристических пиков, но и их уменьшение при увеличении температуры термической обработки до 400°C. Нами была рассчитана доля свободного h-MoO<sub>3</sub> методом полуколичественного анализа с ис-

пользованием программы PowderCell. Как показано в таблице 1 содержание свободного h-MoO<sub>3</sub> значительно ниже теоретически рассчитанного. Наличие не связанного оксида молибдена не только ухудшает его эксплуатационные характеристики, но и сокращает срок его службы, поскольку безвозвратные потери в виде уноса возрастают.

Таблица 1

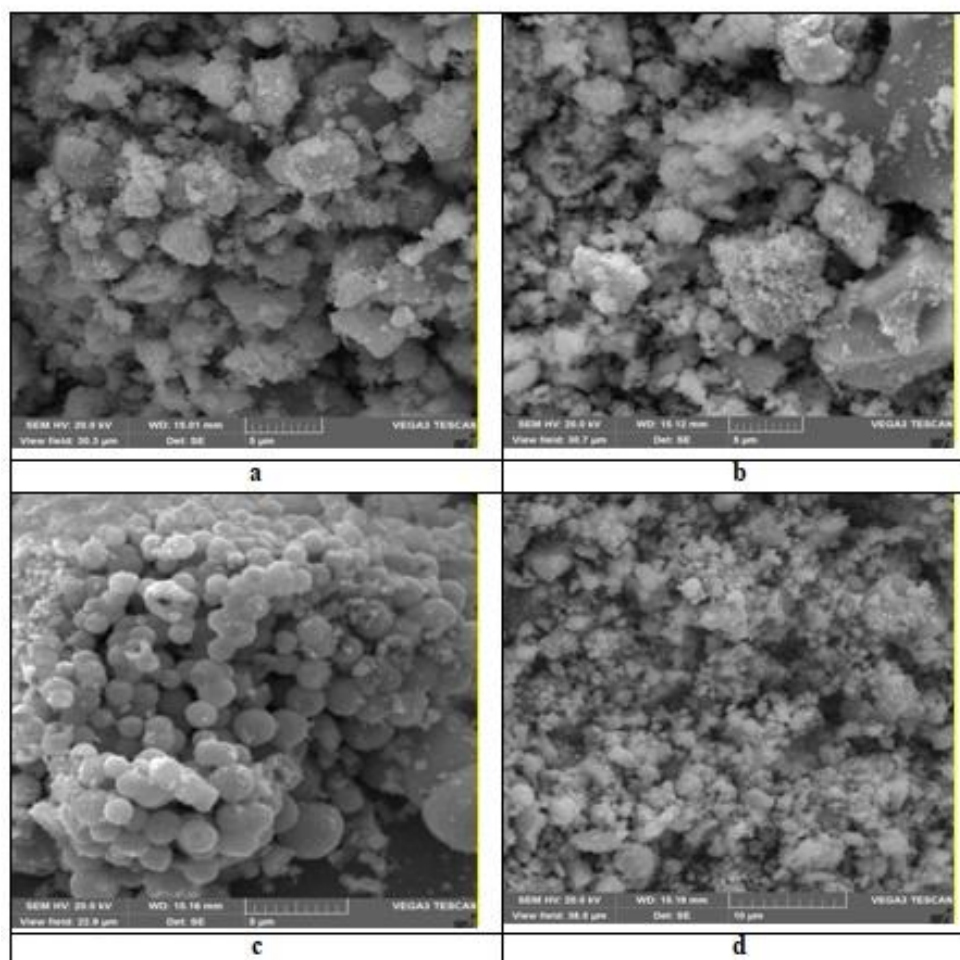
**Влияние соотношения Mo:Fe на содержание свободного h-MoO<sub>3</sub> и площадь поверхности молибдата железа**

Атомное соотношение Mo:Fe	Общее содержание MoO <sub>3</sub> , %	Содержание свободного MoO <sub>3</sub> , %		Удельная поверхности, м <sup>2</sup> /г	
		T <sub>пр</sub> =200°C	T <sub>пр</sub> =400°C	T <sub>пр</sub> =200°C	T <sub>пр</sub> =400°C
1,5	72,8	0	0	9,6	8
1,8	76,28	0	0	12,7	8,3
2,1	78,96	19,8	2,5	13	9,5
2,3	80,43	23,6	6,9	10,8	9
2,5	81,5	27,4	11,7	5,7	6,2

Увеличение температуры обработки с 200°C до 400°C способствует росту доли связанного оксида молибдена. Снижение концентрации свободного h-MoO<sub>3</sub> связано с увеличением концентрации твердого раствора. Таким образом, несмотря на образование кристаллического молибдата железа, в условиях механической активации, конечный продукт необходимо прокалить при температуре не менее 400°C для более полного связывания h-MoO<sub>3</sub> в твердый раствор. Кроме того полная дегидратация оксида железа, который возможно образуется на стадии механической активации, также способствует более полному взаимодей-

ствию с h-MoO<sub>3</sub>, но уже на стадии термической обработки.

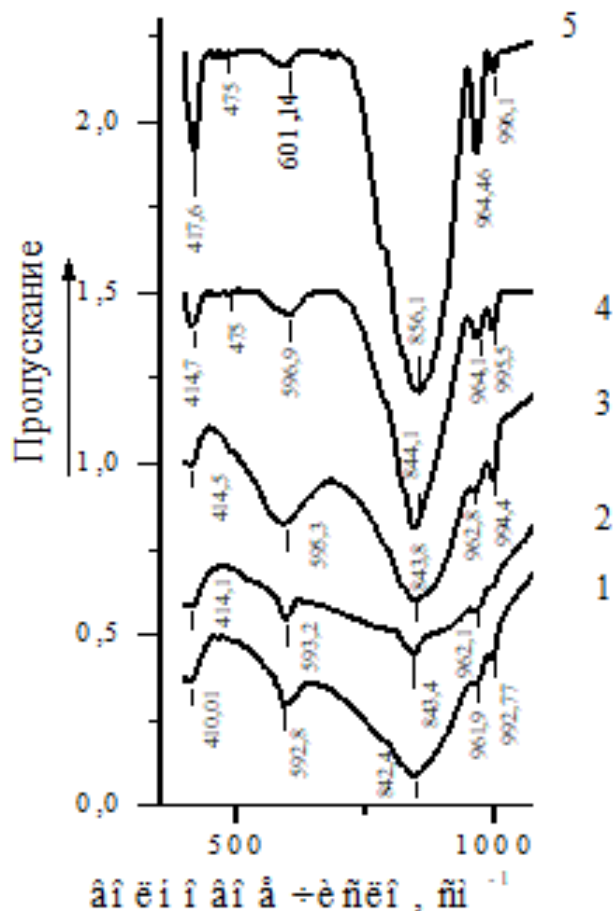
При изменении фазового состава, а также атомного соотношения Mo:Fe изменяется не только форма частиц, но и дисперсная структура. Как показывают результаты сканирующей микроскопии увеличение соотношения Mo:Fe в катализаторе приводит к увеличению размеров агрегатов. При соотношении Mo:Fe = 1,8 частицы имеют форму шестигранника, а при увеличении соотношения до 2,3 становятся сферическими. Кроме того на фотографиях отчетливо различима фаза свободного оксида молибдена.



**Рис. 4** Результаты сканирующей электронной микроскопии  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$   
 Температура прокаливания образцов:  $400^\circ\text{C}$ ;  
 Атомное соотношение Mo-Fe : a-1,8; b-2,1; c-2,3; d-2,5

Инфракрасные спектры нормального молибдата железа ( $\text{Mo}:\text{Fe}=1,5$ ) и молибдата с избытком  $\text{MoO}_3$  (до 32,5%), приведённые на рис.5, отличаются сдвигом полосы  $842\text{ см}^{-1}$  до  $856\text{ см}^{-1}$ , отвечающей внутренним валентным колебаниям тетраэдра  $\text{MoO}_4$ . Кроме того, в этом спектре наблюдаются полосы в области 500-600,  $1060\text{ см}^{-1}$ . Отмеченное смещение, по-видимому, свидетельствует о наличии в структуре молибдата с избытком молибдена тетраэдров  $\text{MoO}_4$  с более ко-

роткими связями, что нехарактерно для нормального молибдата железа. Полосы поглощения в области  $500\text{-}600\text{ см}^{-1}$  соответствуют Mo-O в октаэдре  $\text{MoO}_6$ . Отнести эту полосу к индивидуальной фазе  $\text{MoO}_3$  нельзя, поскольку отсутствует более характерная для  $\text{MoO}_3$  полоса  $990\text{ см}^{-1}$ . Полоса  $475\text{ см}^{-1}$  для молибдатов железа, содержащих свободную фазу h- $\text{MoO}_3$ , характеризует деформационные колебания Mo-O-Mo, которые говорят о наличии в структуре связи  $\text{MoO}_4\text{-MoO}_6$ .



**Рис.5. ИК-спектры молибдатов железа**

**Атомное соотношение Mo:Fe: 1 – 1,5; 2 – 1,8; 3 – 2,1; 4 – 2,3; 5 – 2,5;**

**Температура прокаливания образцов 400°С**

Таким образом, из спектроскопических и структурных данных можно заключить, что избыток триоксида молибдена взаимодействует с молибдатом железа, внедряясь в определенные положения кристаллической решетки. О наличии в этом случае твёрдого раствора внедрения свидетельствует и экспериментальные данные дифрактограмм.

Результаты синхронного термического анализа показывают, что процесс прокаливания молибдата железа сопровождается значительными потерями массы вплоть до температуры 500°С. Причем увеличение содержания триоксида мо-

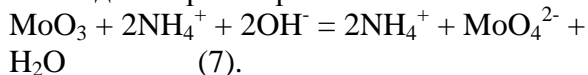
либдена в образцах приводит к смещению ТГ-кривой в область более высоких температур. Если для стехиометрического молибдата железа потери массы заканчиваются при температуре 250°С, то при увеличении соотношения Mo:Fe до 2,5 значительные потери массы наблюдаются вплоть до температуры 500°С. Кроме того процесс прокаливания сопровождается двумя эндотермическими эффектами в области температур 20 – 250°С, обусловленными удалением физически адсорбированной влаги и разложением гидрооксида железа, образование которого воз-



можно при механической активации  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом на кривой ДТА наблюдаются только тепловые эффекты разложения рентгеноаморфной фазы гетита  $\text{FeOOH}$  до  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Следует отметить, что в образцах содержащих свободную фазу  $h\text{-MoO}_3$ , т.е при соотношении  $\text{Mo:Fe} \geq 2,1$  наблюдается третий тепловой эффект – экзотермический при температуре  $475^\circ\text{C}$ . Этот эффект обусловлен перекристаллизацией оксида молибдена из гексагональной в орторомбическую сингонию. Незначительные потери массы в данной области температур обусловлены удалением воды, которая играет роль своего рода стабилизатора метастабильной фазы  $h\text{-MoO}_3$ .

В работе [16] был предложен метод количественного анализа содержания оксида молибдена в катализаторе. Причем данный метод позволяет оценить содержание свободного оксида молибдена, связанного в твердый раствор и в молибдат. Так, в процессе растворения ЖМК аммиачными растворами протекает реакция взаимодействия оксида молибдена с раствором аммиака:



Анализ результатов потенциометрического титрования раствором  $\text{NH}_4\text{OH}$  свидетельствует о наличии 3 этапов взаимодействия катализатора с раствором аммиака. Первый этап (I) – характеризует растворение свободного оксида молибдена. Второй (II) – обусловлен растворением  $\text{MoO}_3$ , находящегося в катализаторе в виде твердого раствора  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 1,2\text{MoO}_3$ . Третий этап (III) – связан с извлечением оксида молибдена из  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ .

Таким образом, в работе впервые показана возможность получения кристаллического молибдата железа путем механохимической обработки смеси  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{MoO}_4$ . Причем полу-

ченные молибдаты железа с различным атомным соотношением  $\text{Mo:Fe}$  не нуждаются в высокотемпературной обработке, что значительно сокращает и удешевляет технологический процесс. По своим физико-химическим характеристикам таким как площадь удельной поверхности, пористости, размеру и форме частиц синтезированный  $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{MoO}_3$  не только не уступает, но и превосходит свои аналоги, полученные промышленным методом соосаждения из солей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Bowker M., Holroyd R., House M., Bracey R., Bamroongwongdee C., Shannon M., Carley A., The Selective Oxidation of Methanol on Iron Molybdate Catalysts. // Top Catal. 2008. Vol. 48. P. 158 – 165
2. Bowker M., Holroyd R., Elliot A., Morral P., Allouchy A., Toerncrona A. The selective oxidation of methanol to formaldehyde on iron molybdate catalysts and on component oxides. // Catalysis Letters. 2002. Vol. 83. № 3 – 4. P. 165 – 176.
3. Popov B. I., Shkuratova L. N., Pankratiev Yu. D., Turkov V. M. Activity, selectivity and oxygen binding energy on stationary surfaces of iron- and chromium-molybdenum catalysts in methanol oxidation. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1975. Vol. 3. № 2. P. 209 – 214.
4. Estévez Sánchez A.M., Fernández A., Tena and M.C., Moreno M. Oxidation of methanol to formaldehyde on iron-molybdenum oxide catalysts, with and without chromium as a promoter. // Reaction Kinetics and Catalysis Letters. 1989. Vol. 38. №1. P. 193 – 198.
5. Söderhjelm E., House M.P., Cruise N., Holmberg J., Bowker M., Bovin J.O. Andersson A. On the Synergy Effect in  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Catalysts for Methanol Oxidation to Formaldehyde. // Top Catal. 2008. Vol. 50. P. 145 – 155.
6. Beale A.M., Jacques S.D.M., Sacaliuc-Parvalescu E., O'Brien M.G., Barnes P., Weckhuysen B.M. An iron molybdate catalyst for methanol to formaldehyde conversion prepared by a hydrothermal method and it's characterization. // Applied Catalysis A-general. year Vol. 363. Iss. 1 – 2. P. 143 – 152.
7. Боресков Г.К., Коловертнов Г.Д., Кефели Л.М., Плясова Л.М. [и др.] Изучение окисного железомолибденового катализатора окисления метанола в формальдегид. II. Фазовый состав и

природа каталитически активного компонента. // Кинетика и катализ. 1966. Т. 7. № 1. С. 144 – 150.

8. Fei X.U., Yuhai H.U., Dong L., Chen Y. Surface interactions of  $\text{MoO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system. // Chinese Science Bulletin. 2000. Vol. 45. № 3. P. 214 – 219.

9. Radev D.D., Blaskov V., Klissurski D., Mitov I., Toncva A. Effect of the mechanical activation of the reagents on the solid phase synthesis of iron (III) molybdate. // Journal of Alloys and Compounds. 1997. Vol. 256. P. 108 – 111.

10. Il'in A. A., Smirnov N. N., Rumyantsev R. N., Ivanova T. V., Il'in A. P. Mechanochemical synthesis of zinc oxides with the use of liquid and gaseous media // Russian Journal of Applied Chemistry. 2015. V.10. №87. P.1412-1416.

11. Il'in, A.P., Smirnov, N.N., Il'in, A.A. Mechanochemical synthesis of calcium and copper ferrite catalysts for medium-temperature carbon monoxide conversion // Kinetics and Catalysis. 2006. V. 47. № 6. P. 929-934.

12. Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Жуков А.Б., Ильин А.П. Синтез и каталитические свойства молибдата калия в реакции парциального окисления метанола в формальдегид. // Изв. Вузов. Хи-

мия и химическая технология, 2012. Т. 55. № 7. С. 54 – 57.

13. Rumyantsev R. N., Il'in A. A., Il'in A. P., Pazukhin I. V. Influence of mechanical activation of molybdenum oxide on its catalytic activity in the reaction of the partial oxidation of methanol // Theoretical and Experimental Chemistry 2011. V. 47. №1. P 41-44.

14. Ильин А.П., Кунин А.В., Ильин А.А. Производство азотной кислоты: учебное пособие // Иван. гос. хим.-технол. ун-т.– Иваново. 2011.– 269 С.

15. K. Wieczorek-Ciurowa and A. J. Kozak. The thermal decomposition of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 58. 1999. P. 647-651.

16. Babichev I. V., Il'in A. A., Rumyantsev R. N., and A. P. Il'in. Recovery of  $\text{MoO}_3$  from spent catalysts of partial oxidation of methanol to formaldehyde // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. Vol. 87. №. 3. P. 265–269

*Рукопись поступила в редакцию 09.04.2019г.*

#### STUDY OF THE SYNTHESIS OF IRON MOLYBDATE IN THE PROCESS OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION

K.K. Dao, A.A. Il'in, A.P. Il'in

Using the methods of X-ray phase, X-ray diffraction, thermal synchronous analysis and IR spectroscopy, the process of mechanochemical interaction in a mixture of iron nitrate and molybdic acid was studied for the first time. It is established that the interaction between the components of the activated mixture begins at the initial moment of activation, which leads to the formation of crystalline iron molybdate. It is shown that an increase in the atomic ratio in comparison with the stoichiometric one leads to the formation of a solid solution, a distortion of the crystal lattice, an increase in the surface area, and a change in the shape and size of the particles.

Key words: iron molybdate, iron-molybdenum catalyst, mechanochemical synthesis

## References

1. Bowker M., Holroyd R., House M., Bracey R., Bamroongwongdee C., Shannon M., Carley A. The Selective Oxidation of Methanol on Iron Molybdate Catalysts. // *Top Catal.* 2008. Vol. 48. P. 158 – 165.
2. Bowker M., Holroyd R., Elliot A., Morral P., Allouchy A., Toerncrona A. The selective oxidation of methanol to formaldehyde on iron molybdate catalysts and on component oxides. // *Catalysis Letters.* 2002. Vol. 83. № 3 – 4. P. 165 – 176.
3. Popov B. I., Shkuratova L. N., Pankratiev Yu. D., Turkov V. M. Activity, selectivity and oxygen binding energy on stationary surfaces of iron- and chromium-molybdenum catalysts in methanol oxidation. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* 1975. Vol. 3. № 2. P. 209 – 214.
4. Estévez Sánchez A.M., Fernández A., Tena and M.C., Moreno M. Oxidation of methanol to formaldehyde on iron-molybdenum oxide catalysts, with and without chromium as a promoter. // *Reaction Kinetics and Catalysis Letters.* 1989. Vol. 38. №1. P. 193 – 198.
5. Söderhjelm E., House M.P., Cruise N., Holmberg J., Bowker M., Bovin J.O. Andersson A. On the Synergy Effect in  $\text{MoO}_3\text{-Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$  Catalysts for Methanol Oxidation to Formaldehyde. // *Top Catal.* 2008. Vol. 50. P. 145 – 155.
6. Beale A.M., Jacques S.D.M., Sacaliuc-Parvalescu E., O'Brien M.G., Barnes P., Weckhuysen B.M. An iron molybdate catalyst for methanol to formaldehyde conversion prepared by a hydrothermal method and its characterization. // *Applied Catalysis A-general.* year Vol. 363. Iss. 1 – 2. P. 143 – 152.
7. Borekov G.K., Kolovertnov G.D., Kefeli L.M., Plyasova L.M. [i dr.] Izucheniye okisnogo zhelezomolibdenovogo katalizatora okisleniya metanola v formal'degid. II. Fazovyy sostav i priroda kataliticheski aktivnogo komponenta. // *Kinetika i kataliz.* 1966. T. 7. № 1. C. 144 – 150.
8. Fei X.U., Yuhai H.U., Dong L., Chen Y. Surface interactions of  $\text{MoO}_3/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system. // *Chinese Science Bulletin.* 2000. Vol. 45. № 3. P. 214 – 219.
9. Radev D.D., Blaskov V., Klissurski D., Mitov I., Toncva A. Effect of the mechanical activation of the reagents on the solid phase synthesis of iron (III) molybdate. // *Journal of Alloys and Compounds.* 1997. Vol. 256. P. 108 – 111.
10. Il'in A. A., Smirnov N. N., Rumyantsev R. N., Ivanova T. V., Il'in A. P. Mechanochemical synthesis of zinc oxides with the use of liquid and gaseous media // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2015. V.10. №87. P.1412-1416.
11. Il'in, A.P., Smirnov, N.N., Il'in, A.A. Mechanochemical synthesis of calcium and copper ferrite catalysts for medium-temperature carbon monoxide conversion // *Kinetics and Catalysis.* 2006. V. 47. № 6, P. 929-934.
12. Rumyantsev R.N., Il'in A.A., Il'in A.P. Sintez i kataliticheskiye svoystva molibdata kaliya v reaktsii partial'nogo okisleniya metanola v formal'degid. // *Izv. Vuzov. Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya.* 2012. T. 55. № 7. C. 54 – 57.
13. Rumyantsev R. N., Il'in A. A., Il'in A. P. Influence of mechanical activation of molybdenum oxide on its catalytic activity in the reaction of the partial oxidation of methanol // *Theoretical and Experimental Chemistry* 2011. V. 47. №1. P 41-44.
14. Il'in A. P., Kunin A.V., Il'in A. A. Production of nitric acid // *ISUCT – Ivanovo.* 2011.– 269 P.
15. K. Wieczorek-Ciurowa and A. J. Kozak. The thermal decomposition of  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* Vol. 58. 1999. P. 647-651.
16. Babichev I. V., Il'in A. A., Rumyantsev R. N., and A. P. Il'in. Recovery of  $\text{MoO}_3$  from spent catalysts of partial oxidation of methanol to formaldehyde // *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2014. Vol. 87. №. 3. P. 265–269.