

## Получение формальдегида на новой каталитической системе

Ирина Н. Шумкова	<sup>1</sup>	<a href="mailto:daminova-i@mail.ru">daminova-i@mail.ru</a>
Татьяна С. Линькова	<sup>2</sup>	<a href="mailto:tatiana-linkova@yandex.ru">tatiana-linkova@yandex.ru</a>
Дмитрий Н. Земский	<sup>3</sup>	<a href="mailto:79172546004@yandex.ru">79172546004@yandex.ru</a>
Оксана В. Хабибрахманова	<sup>4</sup>	<a href="mailto:oksanazarova-77@mail.ru">oksanazarova-77@mail.ru</a>

<sup>1</sup> Нижнекамский химико-технологический институт, пр-т Строителей, 47, г. Нижнекамск, Республика Татарстан, 723570, Россия

<sup>2</sup> Самарский государственный технический университет, ул. Миронова, 5, Самарская область, г. Новокуйбышевск, 446200, Россия

**Реферат.** Формальдегид находит широкое применение во многих областях промышленности. Увеличение потребности в формальдегиде привели к росту научных исследований, цель которых – получить наибольший выход продукта (формальдегида) при минимальных затратах на сырьё, катализатор и его регенерацию, энергоносители и т.д. На промышленных установках по получению формальдегида окислительным дегидрированием метанола на катализаторе «серебро на пемзе» температура процесса поддерживается на уровне 600 °С. В работе исследован процесс получения формальдегида окислением метанола кислородом воздуха с при совмещении катализаторов «серебро» и «серебро на пемзе» в интервале температур 250–450 °С. Результаты показали возможность практического применения совмещенного катализатора. Химико-технологически показатели процесса с использованием опытного катализатора немного ниже производственных показателей, однако, температура опытного процесса в 2 раза ниже – это позволит не только сократить энергетические затраты, но и увеличить срок службы катализатора и затраты на его регенерацию.

**Ключевые слова:** формальдегид, окисление, дегидрирование, серебро на пемзе, катализатор дегидрирования, катализатор окисления

## Obtaining formaldehyde on a new catalytic system

Irina N.Shumkova	<sup>1</sup>	<a href="mailto:daminova-i@mail.ru">daminova-i@mail.ru</a>
Tat'yana S. Linkova	<sup>2</sup>	<a href="mailto:tatiana-linkova@yandex.ru">tatiana-linkova@yandex.ru</a>
Dmitrii N. Zemskii	<sup>3</sup>	<a href="mailto:79172546004@yandex.ru">79172546004@yandex.ru</a>
Oksana V. Khabibrakhmanova	<sup>4</sup>	<a href="mailto:oksanazarova-77@mail.ru">oksanazarova-77@mail.ru</a>

<sup>1</sup> Nizhnekamsk chemical-technological Institute, Stroiteley, Av., 47 Republic of Tatarstan, Nizhnekams, 723570, Russia

<sup>2</sup> Branch Federal State Budget Educational Institution Higher Education Samara Technological University, Mironova, Av.,5, Samara Region, Novokuybyshevsk, 44620, Russia

**Summary.** Formaldehyde is widely used in many fields of industry. The increase in the need for formaldehyde led to an increase in scientific research, the purpose of which is to obtain the greatest yield of the product (formaldehyde) with minimal costs for raw materials, catalyst and its regeneration, energy carriers, etc. At industrial plants for the production of formaldehyde by oxidative dehydrogenation of methanol on the silver on pumice catalyst, the process temperature is maintained at 600 °C. The process of obtaining formaldehyde by oxidation of methanol with air oxygen at the combination of catalysts "silver" and "silver on pumice" in the temperature range of 250–450 °C is investigated. The results showed the possibility of practical application of the combined catalyst. Chemical and technological parameters of the process with the use of a new catalyst are slightly lower than production indicators, however, the temperature of the pilot process is 2 times lower - this will reduce not only the energy costs, but also increase the life of the catalyst and the cost of its regeneration.

**Keywords:** formaldehyde, oxidation, dehydrogenation, silver on pumice, dehydrogenation catalyst, oxidation catalyst

### Введение

Формальдегид, как продукт окисления спиртов, находит широкое применение во многих областях промышленности и хозяйства. Основная часть формальдегида идёт на изготовление полимеров – реактопластов (фенолформальдегидные, карбамидформальдегидные и меламиноформальдегидные смолы), которые применяют для получения пластических масс, синтетических клеев, лаков, герметиков, пресс-композиций с различными наполнителями, древесно-волоконистых и древесно-стружечных плит, пропиточных и заливочных композиций. Формальдегид также широко используется в промышленном органическом синтезе (пентаэритрит, триметилолпропан), в медицине, фармакологии, строительстве, деревообрабатывающей промышленности, текстиле, бытовой химии [1–5].

Для цитирования

Шумкова И.Н., Линькова Т.С., Земский Д.Н., Хабибрахманова О.В. Получение формальдегида на новой каталитической системе // Вестник ВГУИТ. 2018. Т. 80. № 2. С. 275–282. doi:10.20914/2310-1202-2018-2-275-282

Формальдегид – это яд, который является чрезвычайно опасным веществом. Обладает токсичностью, негативно воздействует на генетический материал, репродуктивные органы, дыхательные пути, глаза, кожные покровы. Оказывает сильное действие на центральную нервную систему. Смертельная доза 40% водного раствора формальдегида составляет 10–50 г. Приём внутрь 60–90 мл является смертельным. Симптомы отравления: бледность, упадок сил, бессознательное состояние, депрессия, затруднённое дыхание, головная боль, нередко судороги по ночам [6–10].

Промышленно освоенные способы получения формальдегида:

1) Окислительное дегидрирование метанола на серебряном катализаторе;

For citation

Shumkova I.N., Linkova T.S., Zemsky D.N., Khabibrakhmanova O.V. Obtaining formaldehyde on a new catalytic system. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of VSUET]. 2018. vol. 80. no. 2. pp. 275–282. (in Russian). doi:10.20914/2310-1202-2018-2-275-282

- 2) Окислительное дегидрирование метанола на окисдных катализаторах;
- 3) Окисление метанола в формальдегид;
- 4) Дегидрирование метанола в формальдегид;
- 5) Окисление природного газа и низших парафинов.

Процесс окислительной конверсии метанола в формальдегид известен уже несколько десятков лет и до сегодняшнего дня успешно используется в промышленности [2].

На промышленных установках по получению формальдегида из метанола чаще всего используют трегерные (нанесенные) серебряные катализаторы [11].

Наиболее широкое применение в качестве носителя получила пемза [2]. Пемза – механически нестойкое вещество и в процессе длительной эксплуатации (4 месяца) может подвергаться частичному разрушению. В результате чего массовая доля потерь катализатора «серебро, нанесенное на пемзу» составляет 8 – 10% и, таким образом, автоматически исключается из дальнейшего использования, так как подлежит переработке с целью утилизации серебра. Всего пемзосеребряный катализатор выдерживает 3–4 цикла регенерации, после чего его из-за низкой активности и селективности заменяют на новый свежий катализатор [12]. В связи с этим необходим новый способ применения серебра в качестве катализатора, дающий минимальные потери драгоценного металла и выдерживающий большее число регенерации с сохранением высоких показателей процесса

Существует достаточно большое количество предложенных катализаторов, которые могли бы быть использованы для получения формальдегида. Исследования по получению формальдегида широко велись еще с прошлого века, однако, во многих из них имеются недостатки, такие как: небольшой срок службы катализатора, который работает в области низких степеней превращения с низкой производительностью; невысокий выход формальдегида; невысокие химико-технологические параметры процесса [13–15].

Увеличение потребности в формальдегиде привели к росту научных исследований, цель которых – получить наибольший выход продукта (формальдегида) при минимальными затратах на сырье, катализатор и его регенерацию, энергоносители и т. д. Одним из примеров является способ превращения метанола в формальдегид на серебряных композициях за счет использования циклической подачи кислорода в реакционное пространство, с одной стороны, и организации посткаталитического пространства, с другой, в котором реализуются цепные превращения [16].

Изучив современные методы регенерации серебряного катализатора, можно сделать вывод, что все большую популярность приобретают способы использования новых катализаторов на основе старых, в результате которых показатели процесса увеличиваются или остаются неизменными, а затраты на регенерацию катализатора уменьшаются.

Возможно, при одновременном использовании в качестве катализатора «серебро на пемзе» и «чистое серебро» показатели процесса увеличатся, а потери драгоценного металла при утилизации «серебра на пемзе» уменьшатся.

На промышленных установках по получению формальдегида окислительным дегидрированием метанола на катализаторе «серебро на пемзе» температура процесса поддерживается на уровне 600 °С, при этом конверсия метанола составляет около 70%, селективность образования формальдегида – около 87%.

В настоящей работе поставлена задача практическим путем определить принципиальную возможность использования совмещенного катализатора «серебро на пемзе» и «чистое серебро» при более низких температурах.

### Материалы и методы

Для проведения реакции использовали технический метанол марки ОКП 24 2111 (ГОСТ 2222-95) [17], кислород воздуха и воду [18] (для уменьшения выхода побочных продуктов), а в качестве инертного растворителя – азот (ГОСТ 9293-74) [19].

Схема установки окисления представлена на рисунке 1.

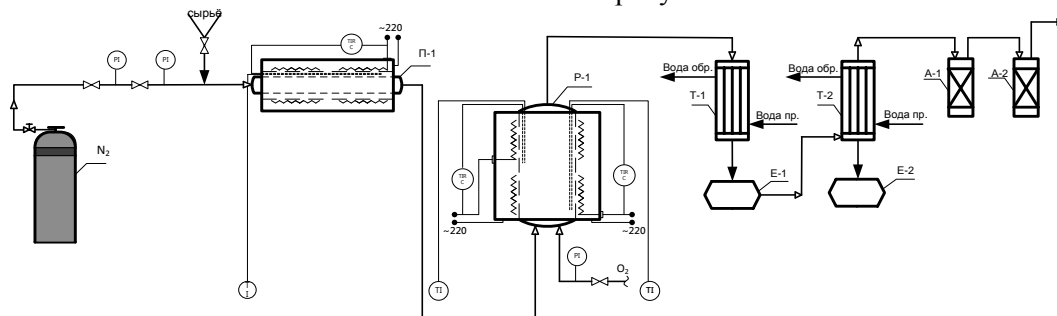


Рисунок 1. Схема получения формальдегида окислительной конверсией метилового спирта, П-1 – испаритель; P-1 – реактор окисления; T-1, T-2 – прямые холодильники; E-1, E-2 – приемники; A-1, A-2 – абсорберы

Figure 1. Scheme of formaldehyde production by oxidative conversion of methyl alcohol, P-1- evaporator; P-1-oxidation reactor; T-1, T-2-direct refrigerators; E-1, E-2 – receivers; A-1, A-2 – absorbers

Установка состоит из испарителя П-1, реактора Р-1, холодильников Т-1, Т-2, емкостей Е-1, Е-2, абсорберов А-1, А-2. В качестве инертного разбавителя используется азот, который в систему подается из баллона через расходомер, регулируемый зажимом. После смешения сырья с инертным газом масса направляется в кварцевый испаритель П-1, который состоит из двух частей: внутренней трубки для испарения и внешней рубашки. В средней части испарителя расположена обмотка, соединенная с латером для подачи и регулирования тепла. В зазоре между трубкой и рубашкой помещается термопара, соединенная с прибором, который показывает температуру в испарителе. Для устранения тепловых потерь испаритель обматывают асбестовой нитью и стеклотканью. Азот и пары сырья поступают из испарителя П-1 в нижнюю часть реактора окисления Р-1, где имеется боковой отвод для подачи кислорода воздуха посредством компрессора и пузырькового расходомера.

Кварцевый реактор Р-1 состоит из двух зон: нижней, предназначенной для смешения и подогрева реакционной массы до заданной температуры, и верхней, где располагается слой катализатора, насадки и проходит реакция окисления. В качестве катализатора используется серебро, нанесенное на пемзу, чистое серебро, медь, в качестве насадки – измельченное кварцевое стекло. Имеется две термопары: одна из них измеряет температуру верха реактора, а вторая – низа реактора. Для устранения тепловых потерь реактор обмотан асбестовой нитью и стеклотканью.

Реактор Р-1 соединяется с холодильником Т-1 через угловой переходник. Внутренняя трубка холодильника Т-1 загружается цилиндрической стеклянной насадкой. Пары продукта после конденсации стекают в приемник Е-1. После холодильника Т-1 расположен холодильник Т-2 для дополнительной конденсации паров в приемник Е-2. Далее уносимые пары поступают последовательно в абсорберы А-1 и А-2, наполненные водой и щелочью для лучшего улавливания газообразных продуктов. В течение процесса приемники и абсорберы охлаждаются льдом для снижения потерь продукта.

Активными центрами катализатора дегидрирования являются поверхностные оксиды серебра, на которых сорбируются метанол и кислород. В процессе хемосорбции кислорода осуществляется перенос заряда с атомов серебра на адсорбированный кислород, и поверхность заряжается отрицательно [2].

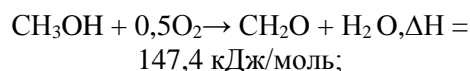
В качестве катализатора используется серебро, нанесенное на пемзу (далее по тексту – промышленный катализатор); серебро на пемзе и чистое серебро (5:1 об. доли) (далее по тексту – опытный катализатор), в качестве насадки – измельченное кварцевое стекло.

В промышленности окислительную конверсию метанола в формальдегид на металлических катализаторах проводят в интервале температур 500–700 °С, мольное соотношение кислорода поддерживают на уровне 0,30–0,33 моль. В настоящей работе проведены реакции при пяти температурах от 250 до 450 °С с шагом в 50 °С при соотношении  $O_2:CH_3OH = 0,35 : 1$  и при мольных соотношениях  $O_2:CH_3OH = (0,15; 0,25; 0,35; 0,45) : 1$  с температурой 300 °С.

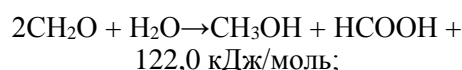
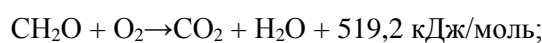
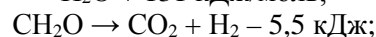
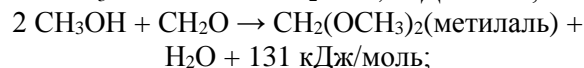
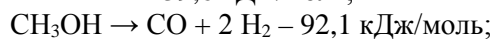
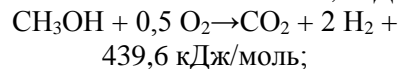
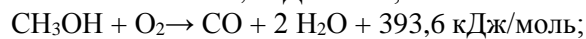
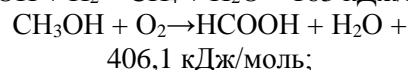
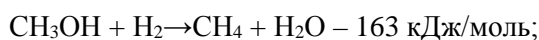
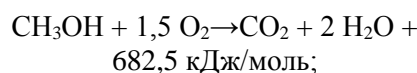
Определение количественного содержания формальдегида в смеси продуктов окисления метанола провели по методу титрования; хроматографическим методом определили концентрацию веществ в анализируемой смеси (на основании которых были определены конверсия и селективность окисления метанола).

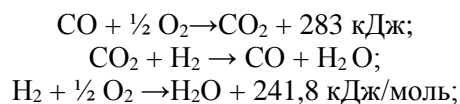
### Результаты и обсуждение

Окислительное дегидрирование метанола заключается в совмещении процесса окисления и дегидрирования метанола:



Кроме превращения в целевой продукт возможно образование множества побочных веществ, таких как муравьиная кислота, метилаль, метан, углекислый газ, угарный газ, вода, водород.



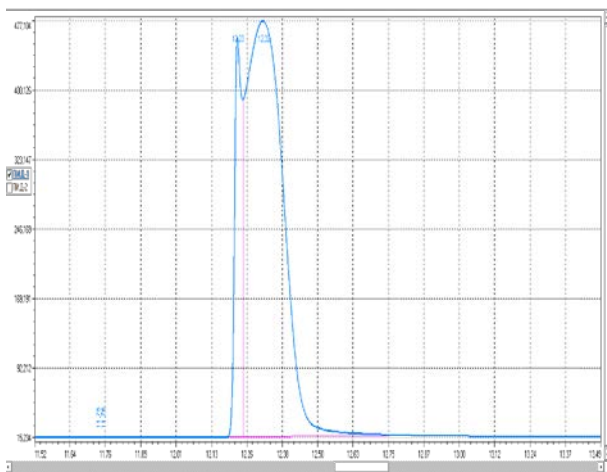


Вследствие побочных реакций суммарный тепловой эффект процесса значительно выше, чем тепловой эффект окисления метилового спирта по первой реакции.

Хроматографический метод позволяет определить концентрацию веществ в анализируемой смеси, на основании этого мы определим конверсию и, впоследствии, селективность смеси продуктов окисления метанола.

С помощью газового хроматографа «Кристалл люкс 4000 М» были сняты хроматограммы исходных веществ, целевого продукта, продуктовой смеси каждого эксперимента. Однако стоит иметь в виду тот факт, что хроматограф имеет пламенно-ионизационный детектор, который не определяет содержание таких веществ как кислород, азот, вода, оксид углерода, водород, которые также содержатся в продукте реакции, поэтому значения конверсии и селективности определяются приближенно.

Для начала необходимо определить принадлежность веществ к соответствующим пикам на хроматограмме продукта окисления метанола. Хроматограмма исходного метанола (рисунок 2) имеет своеобразный двухгорбный пик:

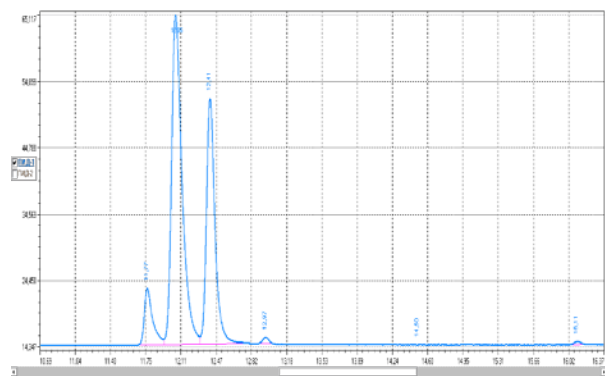


Время, мин Time, min.	Площадь, мв×мин Area, mv×min	Площадь, % Area, %
12,22	12,80	15,79
12,32	68,70	84,20

Рисунок 2. Хроматограмма метанола

Figure 2. Chromatogram of methanol

Была снята хроматограмма формалина (рисунок 3), на ней вышло 3 пика, предполагаем, что средний пик отвечает формальдегиду, так как площадь этого пика, следовательно, и содержание, максимально, остальные – полимеры формальдегида.



Время, мин Time, min.	Площадь, мв×мин Area, mv×min	Площадь, % Area, %
11,77	0,84	7,74
12,06	6,14	56,73
12,41	3,69	34,05

Рисунок 3. Хроматограмма формалина

Figure 3. Chromatogram of formalin

На хроматограмме процесса окисления (рисунок 4) первый пик отвечает формальдегиду, второй – непревращенному сырью, третий и четвертый – побочным продуктам, предположительно муравьиной кислоте и диметилформальду (метилалю).

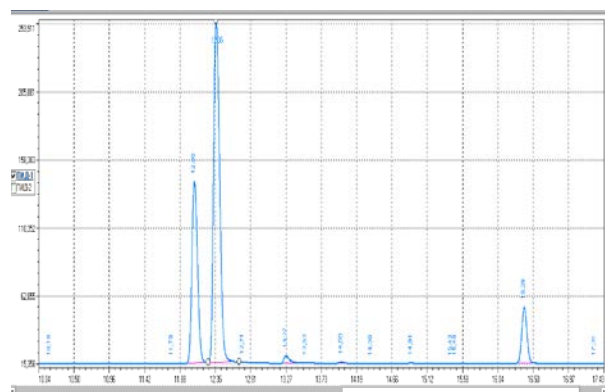


Рисунок 4. Хроматограмма окисления метанола на катализаторе «серебро на пемзе»

Figure 4. Chromatogram of methanol oxidation on the catalyst «silver on pumice»

Изучив хроматограммы всех опытов, были рассчитаны конверсии и селективности процесса.

Исследование процесса синтеза формальдегида на промышленном и опытном катализаторах показало, что выход формальдегида с использованием промышленного катализатора плавно растет с повышением температуры (рисунок 5). При использовании опытном катализатора выход целевого продукта растет до 300 °С и достигает максимального значения, а затем резко снижается. Предположительно, выход целевого продукта на опытном катализаторе снижается с очень высокой скоростью из-за значительного развития образования побочных веществ.

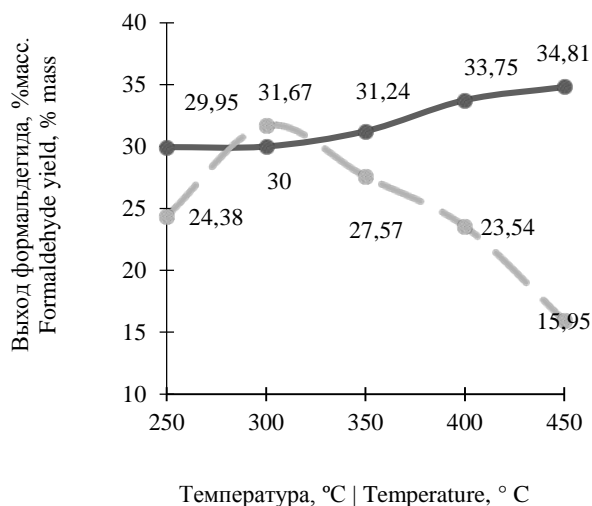


Рисунок 5. Зависимость выхода формальдегида от температуры; -- катализатор промышленный, — катализатор опытный

Figure 5. The dependence of the yield of formaldehyde from the temperature; -- catalyst-industrial; — catalyst-experienced

Конверсия сырья с повышением температуры возрастает. На промышленном катализаторе конверсия метанола плавно растет с увеличением температуры (рисунок 6). В случае с опытным катализатором конверсия растет до температуры 400 °С, а затем резко снижается. Возможно, это происходит из-за зауглероживания серебряного катализатора.

Высокие показатели опытного катализатора свидетельствуют о том, что он обладает наибольшей способностью к окислительному дегидрированию.

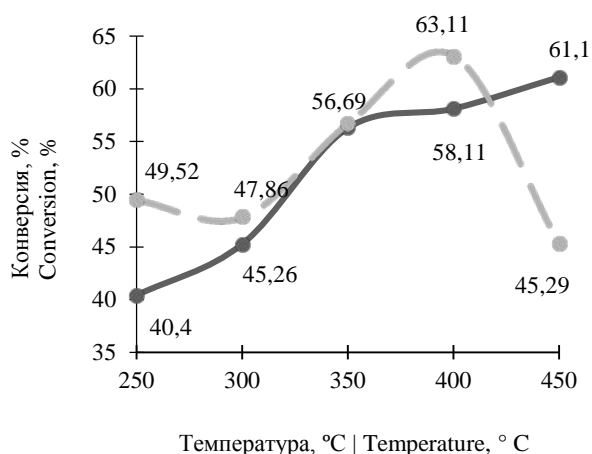


Рисунок 6. Зависимость конверсии метанола от температуры процесса; -- катализатор промышленный, — катализатор опытный

Figure 6. Dependence of methanol conversion on process temperature; -- catalyst-industrial; — catalyst-experienced

Селективность процесса снижается с повышением температуры (рисунок 7). Наибольшее значение селективности опытного катализатора зафиксировано при температуре 300 °С. Скорее всего, с ростом температуры на опытном катализаторе значительно увеличивается доля протекания побочных реакций.

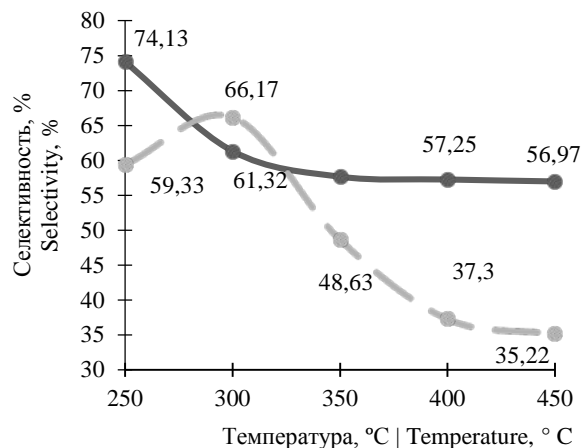


Рисунок 7. Зависимости селективности образования формальдегида от температуры процесса; -- катализатор промышленный, — катализатор опытный

Figure 7. Based on the selectivity of the formation of formaldehyde from the process temperature; -- catalyst-industrial; — catalyst-experienced

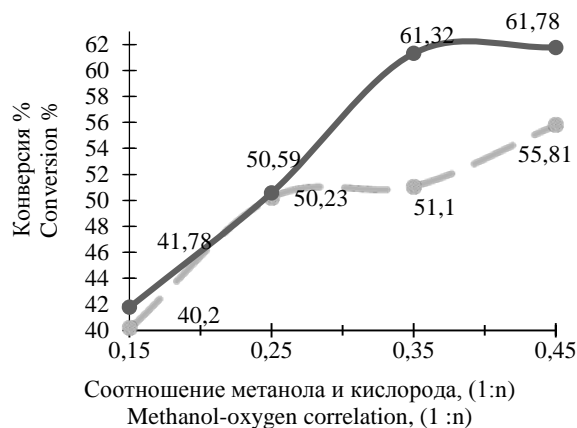


Рисунок 8. Зависимость конверсии метанола от мольного соотношения подачи исходного сырья при t = 300 °С; -- катализатор промышленный, — катализатор опытный

Figure 8. The dependence of the methanol conversion from the molar ratio of the supply of raw materials at 300; -- catalyst-industrial; — catalyst-experienced

При использовании опытного катализатора наилучшие значения принимает селективность, а при использовании промышленного — конверсия метанола.

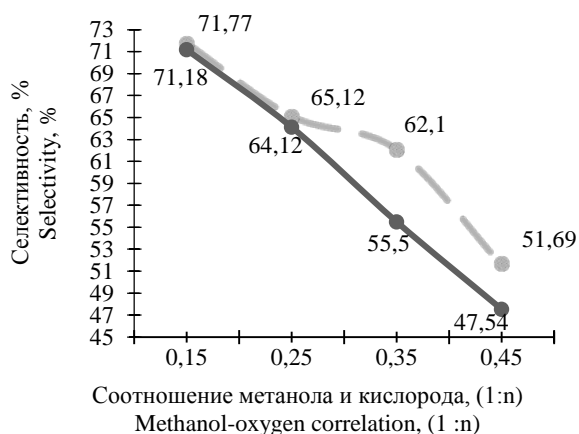


Рисунок 9. Зависимость селективности от мольного соотношения подачи исходного сырья при  $t = 300$ ; — — катализатор промышленный, — катализатор опытный

Figure 9. Dependence of selectivity on the molar feed ratio at  $300^{\circ}\text{C}$ ; — — catalyst-industrial; — catalyst-experienced

С увеличением количества подаваемого кислорода конверсия метанола возрастает (рисунок 8), а селективность снижается (рисунок 9) при использовании промышленного и опытного катализаторов. Это говорит об увеличении роста числа побочных реакций на обоих катализаторах.

### Заключение

В работе исследован процесс получения формальдегида окислением метанола кислородом

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Перспективы // The Chemical Journal. 2016. № 24.
- 2 Огородников С.К. Формальдегид. Л.: Химия, 1984. 280 с.
- 3 Тюкавкина Н.А., Бауков Ю.И. Биоорганическая химия. М.: Медицина, 1985. 190 с.
- 4 Грушова Е.И., Юсевич А.И., Куис О.В. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Лабораторный практикум: учеб. пособие для студентов по специальности «Химическая технология органических веществ, материалов и изделий». Минск: БГТУ, 2011. 141 с.
- 5 Фенолоальдегидные смолы. Российский энциклопедический словарь. М.: «Большая российская энциклопедия», 2000. С. 1963.
- 6 ГОСТ 4598–86 Плиты древесноволокнистые. Технические условия.
- 7 Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения. М.: Асс. "Пожнаука", 2004. 713 с.
- 8 Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315–03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования».

воздуха с применением промышленного (серебро на пемзе) и опытного (совмещенный «серебро на пемзе» и «чистое серебро» 5:1 об. доли) катализаторов при различных температурах, с помощью метода определения альдегидных группировок изучена зависимость конверсий от количества подаваемого окислителя при фиксированной температуре.

Использование опытного катализатора при температуре  $300^{\circ}\text{C}$  и при мольном  $\text{O}_2:\text{CH}_3\text{OH} = 0,15:1$  дает лучшие результаты химико-технологические показатели процесса, чем при использовании при тех же условиях промышленного катализатора.

Результаты показали возможность практического применения совмещенного катализатора «серебро на пемзе» и «чистое серебро».

Химико-технологически показатели процесса с использованием опытного катализатора немного ниже производственных показателей, однако, температура опытного процесса в 2 раза ниже – это позволит не только сократить энергетические затраты, но и увеличить срок службы катализатора и затраты на его регенерацию. Также при меньших температурах процесса в атмосферу выделяются намного меньше вредных веществ, то есть процесс окислительного дегидрирования метанола становится экологичным, менее опасным не только для человека, но и всего окружающего его мира.

- 9 Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.1338–03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест».

- 10 Гигиенические нормативы ГН 2.2.5.1313–03. «Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны»

- 11 Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. М.: Наука: МАИК «Наука / Интерпериодика», 2002. 696 с.

- 12 Бутенко А.Н., Отводенко С.Э., Русинов А.И., Савенков А.С. Исследование серебряных катализаторов получения формальдегида, нанесенных на алюмосиликатный носитель // Научные журналы НТУ «ХПИ»: Интегрированные технологии и энергосбережение. 2004. № 4.

- 13 Ruterana P., Buffat P.A., Prairie M., Renken A. The structure of the  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  catalyst for water free dehydrogenation of methanol to formaldehyde // Helvetica Physica Acta. 1989. №62. P. 227–230.

- 14 Патент РФ № 3719055 Способ получения формальдегида, 1988.

- 15 Meyer A., Renken A. New catalysts for the dehydrogenation of methanol to water-free formaldehyde // Proc. 9th Int. Congr. Catal. 1988. V.4. P.1898–1905

- 16 Усачев Н.Я., Круковский И.М., Канаев С.А. Неокислительное дегидрирование метанола в формальдегид // Нефтехимия. 2004. Т.44. С. 411
- 17.ГОСТ 6709–72 Вода дистиллированная. Технические условия. М.: ФГУП Стандартиформ, 2010.
- 18ГОСТ 2222–95 Метанол технический. Технические условия. М.: ИПК Издательство стандартов, 2000.
- 19ГОСТ 9293–74 (ИСО 2435–73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2007.
- 20 Лебедев Н.Н., Монаков М.Н., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтезов. М.: Химия, 1984.
- 21 Мухленов И.П. и др. Общая химическая технология (часть 2, Важнейшие химические производства). М.: «Высшая школа», 1984
- 22 Юкельсон И.И. Технология основного органического синтеза. М.: Химия, 1968.
- 23 Usachev N. Ya., Belanova E.P., Kazakov A.V. et al. // Stud. Surf. Sci. Catal. (Zeolites and Mesoporous materials at the dawn of the 21st century). 2001. V.135. P.206.
- 24 Methanol (CAS Reg. No. 67–56–1), Interim Acute Exposure Guideline Levels (AEGs) // EPA, 2005: "Odor: Alcoholic odor; pungent odor when crude; pungent.
- 25 Vale A. «Methanol». Medicine. 2007. № 35 (12). P. 633–4. DOI:10.1016/j.mpmed.2007.09.014
- 10 Gigenicheskie normativy 2.2.5.1313–03 [Hygienic standards GN 2.2.5.1313–03. "Maximum permissible concentrations (MPC) of harmful substances in the air of the working area»]
- 11 Plateau N. Ah. Osnovy khimii i tekhnologii monomerov [Fundamentals of chemistry and technology of monomers] Moscow, Science: MAIK "Nauka/Interperiodica", 2002. 696 p. (in Russian)
- 12 Butenko A.N., Otvodenko S.C., Rusinov A.I., Savenkov A.S. Study of silver catalysts for the preparation of formaldehyde deposited on the aluminosilicate carrier *Nauchnye zhurnaly NTU* [Scientific journals of NTU "KHPI": Integrated technologies and energy conservation] 2004. no. 4. (in Russian)
- 13 Ruterana P., Buffat P.A., Prairie M., Renken A. The structure of the Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> catalyst for water free dehydrogenation of methanol to formaldehyde. *Helvetica Physica Acta*. 1989. no. 62. pp. 227–230.
- 14 Sposob polucheniya formal'degida [Method for obtaining formaldehyde] Patent RF, no. 3719055, 1988. (in Russian)
- 15 Meyer A., Renken A. New catalysts for the dehydrogenation of methanol to water-free formaldehyde. *Proc. 9th Int. Congr. Catal.* 1988. vol. 4. pp. 1898–1905
- 16 Usachev N.Ya., Krukovski IM, Kanaev S.A. Nonoxidative dehydrogenation of methanol into formaldehyde. *Neftkimiya* [Petrochemistry] 2004. vol. 44. pp. 411 (in Russian)
- 17 GOST 6709–72 Voda distillirovannaya [Distilled Water. Technical conditions] Moscow, Standartinform, 2010 (in Russian)
- 18 GOST 2222–95 Metanol tekhnicheskii [Methanol technical. Technical conditions] Moscow, Publishing house of standards, 2000. (in Russian)
- 19 GOST 9293–74 (ISO 2435–73) azot gazoobraznyi [Nitrogen, gaseous and liquid. Technical conditions] Moscow, Standartinform, 2007. (in Russian)
- 20 Lebedev N.N., Monakov M.N., Shvets V.F. Teoriya tekhnologicheskikh protsessov [Theory of technological processes of basic organic and petrochemical synthesis] Moscow: Chemistry, 1984. (in Russian)
- 21 Mukhlenov I.P. Obshchaya khimicheskaya tekhnologiya [General chemical technology (part 2, the most important chemical production)] Moscow, "Higher school", 1984 (in Russian)
- 22 Yukelson I.I. Tekhnologiy osnovnogo organicheskogo sinteza [Technology of basic organic synthesis] Moscow, Chemistry, 1968. (in Russian)
- 23 Usachev N. Ya., Belanova E.P., Kazakov A.V. et al. Stud. Surf. Sci. Catal. (Zeolites and Mesoporous materials at the dawn of the 21st century). 2001. vol.135. pp. 206 (2001)
- 24 Methanol (CAS Reg. No. 67–56–1), Interim Acute Exposure Guideline Levels (AEGs). EPA, 2005: "Odor: Alcoholic odor; pungent odor when crude; pungent.
- 25 Vale A. «Methanol». Medicine. 2007. no. 35 (12). pp. 633–4. DOI:10.1016/j.mpmed.2007.09.01.

#### REFERENCES

- 1 Prospects. The Chemical Journal. 2016. no. 24.
- 2 Ogorodnikov S.K. Formal'degid [Formaldehyde] Leningrad, Chemistry, 1984. 280 p. (in Russian)
- 3 Tyukavkina N.A., Baukov Y.I. Bioorganicheskaya khimiya [Bioorganic chemistry] Moscow, Medicine, 1985, 190 p. (in Russian)
- 4 Grushova E.I., Yusevich A.I., Kuis O.V. Khimicheskaya tekhnologiya organicheskikh veshchestv, materialov [Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. Laboratory workshop: studies. manual for students in the specialty "Chemical technology of organic substances, materials and products"] Minsk, BSTU, 2011. 141 p. (in Russian)
- 5 Fenolal'degidnye smoly [Phenolaldehyde tar. Russian encyclopedic dictionary] Moscow, Great Russian encyclopedia, 2000. pp. 1963. (in Russian)
- 6 GOST 4598–86 Plity drevesnovoloknistye [Fiberboard. Technical conditions] (in Russian)
- 7 Korolchenko A.J., Korolchenko D.A. Pozharozryvoopasnost' veshchestv [Fire and explosion hazard of substances and materials and means of their suppression] Moscow, ACC. "Pozhnauka", 2004. 713 p. (in Russian)
- 8 Gigenicheskie normativy 2.1.5.1315–03 [Hygienic standards GN 2.1.5.1315–03. "Maximum permissible concentrations (MPC) of chemicals in water of water bodies of economic-drinking and cultural-household water use"]
- 9 Gigenicheskie normativy 2.1.6.1338–03 [Hygienic standards GN 2.1.6.1338–03. "Maximum permissible concentrations (MPC) of pollutants in the atmospheric air of populated areas"]

**СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ**

**Ирина Н. Шумкова** магистрант, кафедра химической технологии органических веществ, Нижнекамский химико-технологический институт, пр-т Строителей, 47, Республика Татарстан, г. Нижнекамск, 723570, Россия, daminova-i@mail.ru

**Татьяна С. Линькова** к.т.н., доцент, кафедра химической технологии органических веществ, Нижнекамский химико-технологический институт, пр-т Строителей, 47, Республика Татарстан, г. Нижнекамск, 723570, Россия), tatiana-linkova@yandex.ru

**Дмитрий Н. Земский** к.т.н., директор, заведующий кафедрой, кафедра химической технологии органических веществ, Нижнекамский химико-технологический институт, адрес пр-т Строителей, 47, Республика Татарстан, г. Нижнекамск, 723570, Россия, 79172546004@yandex.ru

**Оксана В. Хабибрахманова** к.х.н., доцент, кафедра химической технологии, Самарский государственный технический университет, ул. Миронова, 5, Самарская область, г. Новокуйбышевск, 446200, Россия, oksanazarova-77@mail.ru

**КРИТЕРИЙ АВТОРСТВА**

**Ирина Н. Шумкова** обзор литературных источников по исследуемой проблеме, провела эксперимент, выполнила расчёты

**Татьяна С. Линькова** написала рукопись, корректировала её до подачи в редакцию и несёт ответственность за плагиат

**Дмитрий Н. Земский** консультация в ходе исследования

**Оксана В. Хабибрахманова** консультация в ходе исследования

**КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ**

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

**ПОСТУПИЛА 01.03.2018**

**ПРИНЯТА В ПЕЧАТЬ 02.04.2018**

**INFORMATION ABOUT AUTHORS**

**Irina N. Shumkova** master student, chemical technology of organic substances department, Nizhnekamsk chemical-technological Institute, Stroiteley, Av., 47 Republic of Tatarstan, Nizhnekams, 723570, Russia, daminova-i@mail.ru

**Tat'yana S. Linkova** Cand. Sci. (Engin.), associate professor, chemical technology of organic substances department, Nizhnekamsk chemical-technological Institute, Stroiteley, Av., 47 Republic of Tatarstan, Nizhnekams, 723570, Russia, tatiana-linkova@yandex.ru

**Dmitrii N. Zemskii** Cand. Sci. (Engin.), director, head of department, chemical technology of organic substances department, Nizhnekamsk chemical-technological Institute, Stroiteley, Av., 47 Republic of Tatarstan, Nizhnekams, 723570, Russia, 79172546004@yandex.ru

**Oksana V. Khabibrakhmanova** Cand. Sci. (Chem.), do-cent, chemical technology department, Samara Technological University, Mironova, Av.,5, Novokuybyshevsk, 44620, Russia, oksanazarova-77@mail.ru

**CONTRIBUTION**

**Irina N. Shumkova** review of the literature on an investigated problem, conducted an experiment, performed computations

**Tat'yana S. Linkova** wrote the manuscript, correct it before filing in editing and is responsible for plagiarism

**Dmitrii N. Zemskii** consultation during the study

**Oksana V. Khabibrakhmanova** consultation during the study

**CONFLICT OF INTEREST**

The authors declare no conflict of interest.

**RECEIVED 3.1.2018**

**ACCEPTED 4.2.2018**