

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МОЛИБДАТОВ ХРОМА (III) НА ОСНОВЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

А.А. Батанов, Р.Н. Румянцев, В.А. Горянская, А.А. Ильин,
А.П. Ильин

Ивановский государственный химико-технологический университет
Кафедра технологии неорганических веществ

Проведен анализ влияния прекурсоров (оксид молибдена (VI) и парамолибдат аммония) на физико-химические и каталитические свойства синтезированных образцов молибдатов хрома (III). Исследован фазовый состав и удельная поверхность данных образцов. Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, синхронного термического анализов, газовой хроматографии изучен процесс механохимического синтеза молибдатов хрома. Установлено, что в зависимости от источника молибдена, образуется молибдат хрома (III) различной структуры. Показана каталитическая активность и селективность молибдатов хрома (III) в реакции окислительного дегидрирования метанола. Установлены побочные продукты, образующиеся в ходе данной реакции. Степень конверсии для всех образцов составила более 80 %. Показано, что селективность молибдата хрома (III), полученного с использованием парамолибдата аммония значительно превосходит данный показатель у образца, полученного из оксида молибдена (VI), и достигает ~80%.

Ключевые слова: *формальдегид, молибдат хрома (III), окислительное дегидрирование метанола, механохимическая активация*

Формальдегид является самым простым и наиболее важным альдегидом с мировым потреблением более 42 млн. тонн [1]. Он широко используется в различных областях органического синтеза, а также в качестве дезинфицирующего и дезинсекционного средства. В больших количествах формальдегид применяют для производства феноло-, карбамидо- и меламиноформальдегидных полимеров, в качестве полупродукта в синтезах изопрена, пентаэритрита, гексаметилентетрамина (уротропина). Также он используется в производстве клеящих материалов, антисептиков, в многочисленных синтезах, лежащих в основе производства химических волокон, многоатомных спиртов, красителей, взрывчатых веществ, фармацевтических препаратов [2].

В настоящее время существует два промышленных процесса получения формальдегида: превращение метанола в формальдегид, то

есть дегидрирование обогащенной метанолом воздушной смеси на серебряном катализаторе и прямое окисление обедненной метанолом воздушной смеси на железо-молибденовом катализаторе [3]. В первом случае, процесс проводят на оксидном катализаторе на основе Ag, при использовании которого при температуре от 500 до 600 °С и атмосферном давлении выход формальдегида составляет 89% [4]. Процесс же на железо-молибденовом катализаторе, который представляет собой молибдат железа с избытком MoO_3 , проводится при более низких температурах (не более 400 °С) и с более высоким выходом формальдегида 95% [5].

Вообще, катализаторы для окисления и дегидрирования метанола можно разделить на две группы: 1) оксидные катализаторы, например, оксидные железо-молибденовые, в некоторых случаях с присадками окислов других металлов (магния, марганца, кадмия); 2) металлическая медь или серебро в виде металлической сетки или осажденные на инертном высокопористом носителе (например, на пемзе).

При использовании оксидных катализаторов температуру процесса поддерживают в пределах 300 – 400 °С; образующийся при этом формалин содержит небольшие количества метилового спирта (около 1%). Выход формальдегида на оксидных катализаторах высокий – достигает 90% и более [6].

Полученные в работе [7] каталитические данные показали, что окисление метанола на железо-хром-молибденовых катализаторах протекает с высокой скоростью и селективностью, которые соизмеримы с промышленными железо-молибденовыми катализаторами. К тому же железо-хром-молибденовые катализаторы обладают большей стабильностью, поэтому они имеют более высокий срок службы.

В [8] описывается способ получения катализатора окисления метанола в формальдегид, заключающийся во взаимодействии солей $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_3$ с образованием гидрогеля молибдата железа $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Который затем промывают умягченной водой, фильтруют, сушат, измельчают, таблетуют с добавлением угля и прокаливают при температуре 670 °К.

Недостатком данного способа является низкая технологичность процесса, обусловленная большим количеством технологических операций и требующейся очистки сточных вод.

Известен способ получения катализатора окисления метанола в формальдегид на основе оксидов железа, молибдена и хрома, включающий смешение металлического железа, молибдата аммония и оксида хрома в уксусной кислоте в количествах, обеспечивающих атомарное отношение $\text{Fe} : \text{Cr} + \text{Fe} = 0.5 \div 0.95$ и $\text{Mo} : \text{Fe} + \text{Cr} = 2,5 \div 3$ при нагревании до 60 ÷ 90 °С и перемешивании до образования пасты с

последующей термической обработкой при $500 \div 550$ °С с получением катализатора состава Fe_x-1Cr_xMo $1 \div 2,5 \div 3$, где $x = 0,05 \div 0,5$ [9].

Недостатком данного способа является недостаточно высокая активность катализатора.

В статье [10] предложен синтез молибдата хрома (III) твердофазным методом на основе системы $Cr_2(SO_4)_3-Na_2CO_3-MoO_3$, в которой исходная смесь реагентов при термической обработке может преобразовываться в тройные взаимные системы обмена (Na, Cr//CO₃, SO₄) и вытеснения (Na(Cr)CO₃(SO₄)-MoO₃).

В данной статье изучены термодинамические параметры указанных реакций и показано, что процессы, связанные с синтезом $Cr_2(MoO_4)_3$, характеризуются значительной отрицательной энергией Гиббса. Особую роль в этом отношении играет взаимодействие $Cr_2(SO_4)_3$ с Na_2CO_3 , в результате которого образуется термодинамически весьма нестабильная фаза - переходное состояние $Cr_2(CO_3)_3$ - донор высокодефектного Cr_2O_3 . Последний интенсивно реагирует с термически активированным MoO_3 , образуя молибдат хрома (III). Синтез $Cr_2(MoO_4)_3$ осуществляли термической обработкой стехиометрической смеси реагентов заданной массы при 600 °С (точность ± 10 °С) в течение 1,5 - 2,0 ч с последующим выщелачиванием и выделением препарата $Cr_2(MoO_4)_3$.

Целью данной работы являлось исследование влияния исходных веществ на фазовый состав синтезируемых молибдатов хрома (III), а также изучение их каталитических свойств в реакции окислительного дегидрирования метанола.

Экспериментальная часть

Молибдата хрома (III) был получен путем механической активации двух смесей реагентов: MoO_3 , CrO_3 и CrO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ в течении 60 мин. С последующей термообработкой полученной смеси при температуре 400 °С.

Для получения образцов использовались следующие реактивы: оксид молибдена (VI) MoO_3 , ТУ 6-09-4471-77, оксид хрома (VI) CrO_3 , ГОСТ 3776-78 и аммоний молибденовокислый $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, ГОСТ 3765-78. Механохимическую активацию смесей CrO_3 , MoO_3 и $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, CrO_3 проводили в ролик-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 с частотой колебаний 930 мин^{-1} . В качестве мелющих тел использовались ролик и кольцо из химически стойкой стали марки ШХ15. Диаметр размольной камеры 110 мм, масса мелющих тел 1100 гр. Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $CuK\alpha$ -излучения ($\lambda=0,15406$ нм, Ni-

фильтр). Идентификацию кристаллических фаз на рентгенограммах проводили с использованием кристаллографических баз данных Minicryst и PDF-4.

Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота на приборе СОРБИ-MS. Термогравиметрический анализ продуктов МХА осуществляли на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter со скоростью нагрева образцов в воздухе 5 °С/мин.

Методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с рКа в интервале от 1,3 до 14,2 изучено распределение донорно-акцепторных центров на поверхности синтезированных молибдатов хрома (III). На фотоколориметре КФК-2МП измеряли оптические плотности исходных растворов индикаторов (D_0). Затем приготавливали суспензии катализаторов в этих растворах и измеряли их оптические плотности (D_1) после установления адсорбционного равновесия и отделения раствора от осадка декантацией или центрифугированием. Чтобы учесть влияния на оптическую плотность изменения рН при контакте образца с раствором, приготавливали суспензию катализаторов в дистиллированной воде, через 30 мин отделяли осадок, добавляли раствор индикатора и измеряли оптическую плотность (D_2). Содержание активных центров (q_{pKa} , моль/г) с данным значением рКа рассчитывали по формуле [11]:

$$q_{pKa} = \frac{C_{ind} \cdot V_{ind}}{D_0} \cdot \left(\left| \frac{D_0 - D_1}{m_1} \right| \pm \left| \frac{D_0 - D_2}{m_2} \right| \right)$$

где C_{ind} и V_{ind} — концентрация и объем раствора индикатора, m_1 и m_2 — масса навески катализатора при измерении D_1 и D_2 ; знак «-» соответствует однонаправленному изменению D_1 и D_2 относительно D_0 , а знак «+» — разнонаправленному.

Каталитическую активность образцов испытывали в реакции окислительного дегидрирования метанола на установке высокого давления проточного типа ПКУ-2 при атмосферном давлении при следующих условиях: исходная газовая смесь: 0,1 об.% - CH_3OH , O_2 - 99,0 об.%; фракция катализатора 0,3-0,6 мм; масса навески катализатора - 0,1 г; температура: 250-400 °С.

Результаты и их обсуждение

На СЭМ изображениях (рис. 1) механоактивированной и прокаленной смеси CrO_3 - MoO_3 видно, что частицы молибдата хрома (III) состоят из неупорядоченных сростков кристаллов удлиненной формы размером 6,8 - 34,8 мкм. Частицы молибдата хрома (III) (рис. 2),

полученные механохимической активации смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_3$, имеют форму ромбододекаэдра с размерами 2,4 - 3,8 мкм. Также видно из полученных микрофотографий с разрешением 10 мкм (б), что данный образец состоит из агломератов меньшего размера.

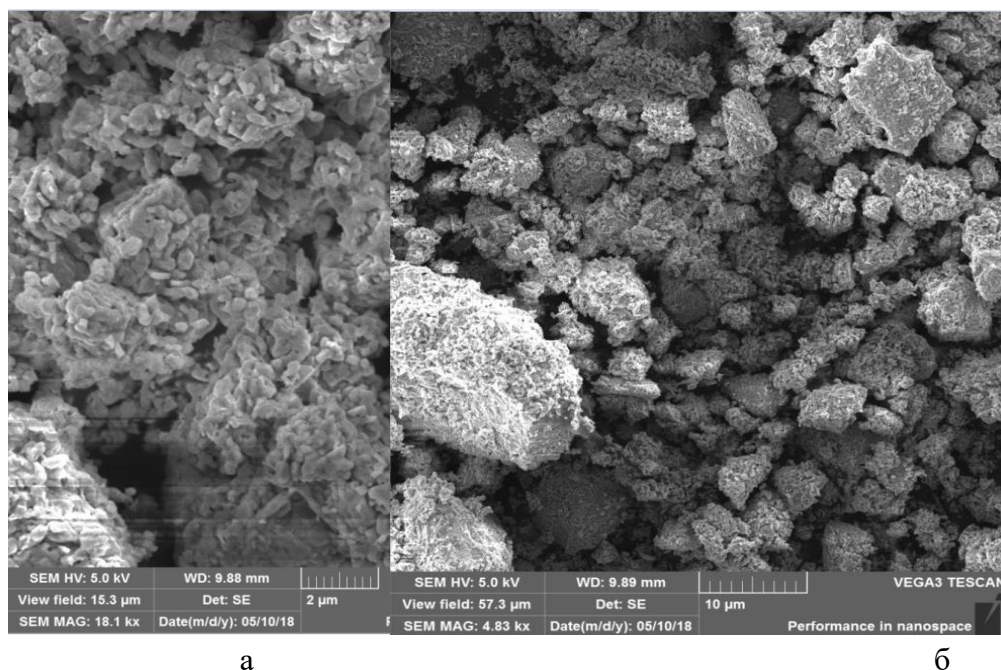
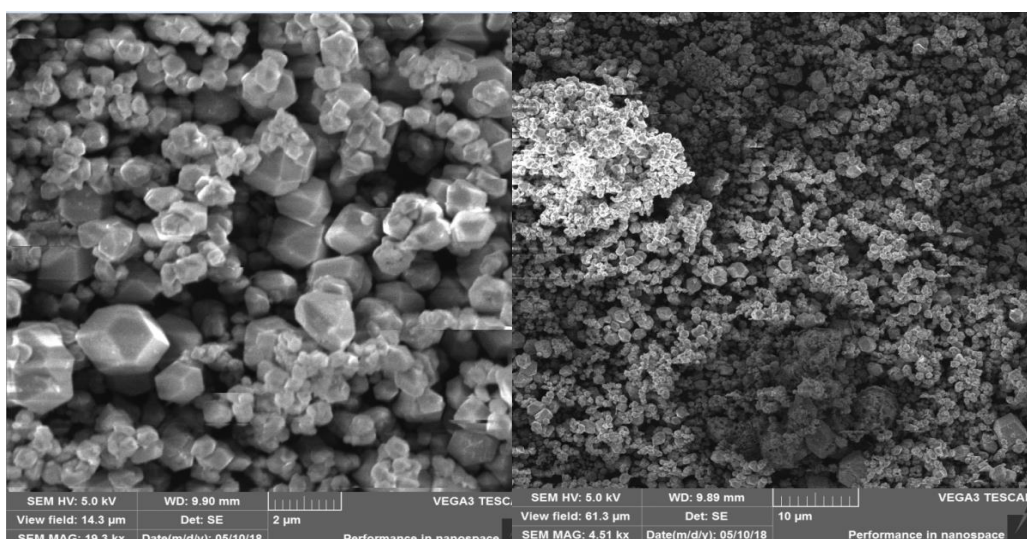


Рис.1. Микрофотографии продуктов термической обработки механоактивированной смеси $\text{CrO}_3-\text{MoO}_3$. Размер линии масштабирования: а – 2 мкм; б – 10 мкм



а

б

Рис.2. Микрофотографии продуктов термической обработки механоактивированной смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CrO}_3$. Размер линии масштабирования: а – 2 мкм; б – 10 мкм

Данные метода синхронного термического анализа (рис. 3) показывают, что процесс разложения механоактивированной смеси $\text{CrO}_3 - \text{MoO}_3$ сопровождается тремя эндотермическими эффектами и одним экзотермическим эффектом. Первый эндотермический тепловой эффект, связанный с удалением адсорбированной влаги и CO_2 , протекает при температурах до 100°C .

Второй эндотермический эффект обусловлен разложением хромовой кислоты, протекающим в интервале температур $190\text{--}210^\circ\text{C}$:

Третий эндотермический тепловой эффект, лежащий в области температур $210\text{--}460^\circ\text{C}$, связан с образованием молибдата хрома.

Экзотермический тепловой эффект, лежащий в области температур $500\text{--}750^\circ\text{C}$, очевидно, обусловлен процессом спекания молибдата хрома.

Данные дифференциального термического анализа механоактивированной смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CrO}_3$ показывают, что процесс прокаливания данной смеси сопровождается двумя эндотермическими и одним экзотермическим эффектом (рис. 4).

Первый эндотермический тепловой эффект вызван удалением адсорбированной влаги и CO_2 , происходящим в области температур $30\text{--}120^\circ\text{C}$.

Второй тепловой эффект связан с протекающим в области температур $200\text{--}480^\circ\text{C}$ процессом получения молибдата хрома.

Третий тепловой эффект, лежащий в области температур 500–800 °С, обусловлен спеканием молибдата хрома.

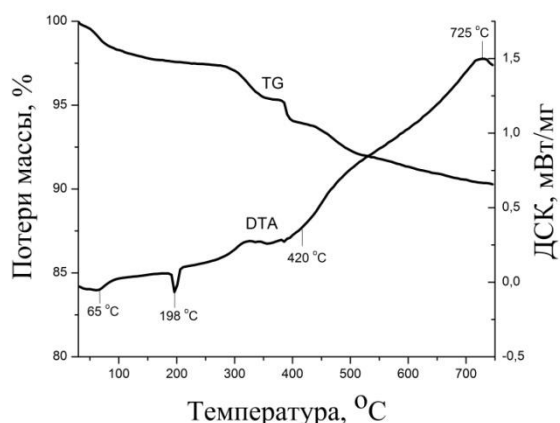


Рис.3. Термограмма продуктов механоактивированной смеси $\text{CrO}_3 - \text{MoO}_3$

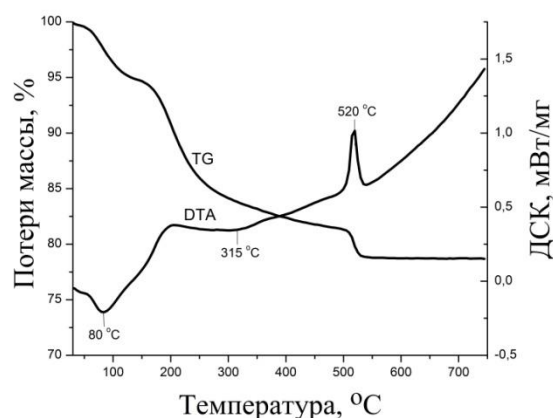


Рис.4. Термограмма продуктов механоактивированной смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CrO}_3$

Согласно результатам рентгенофазового анализа механохимическая активация в вибрационной мельнице смеси CrO_3 и MoO_3 в течение 60 мин и дальнейшее ее прокаливании приводят к образованию моноклинного молибдата хрома ($\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$) (рис. 5). При механохимической активации порошка $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CrO_3 и дальнейшем прокаливании получившейся смеси, данные рентгенограммы показывают наличие в образце фазы орторомбического молибдата хрома ($\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$) (рис. 6).

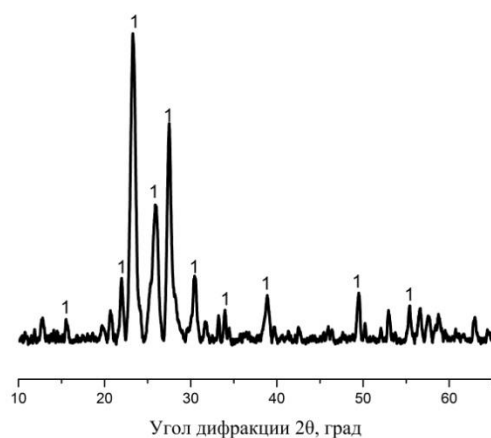


Рис.5. Рентгенограмма продуктов механоактивированной смеси CrO_3 - MoO_3 .

1 - $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ моноклинный

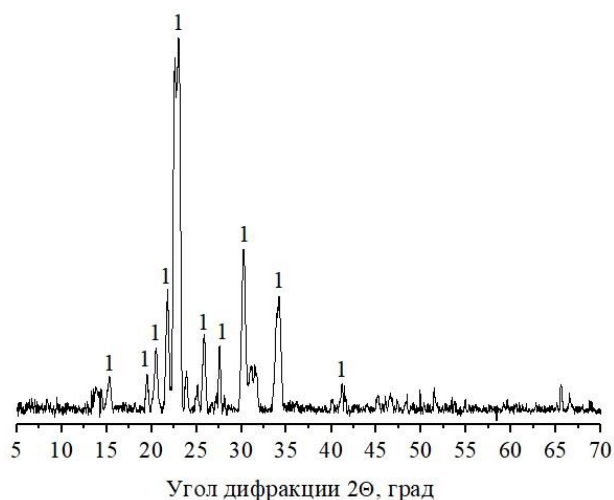


Рис.6. Рентгенограмма продуктов механоактивированной смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - CrO_3 .

1 - $\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$ орторомбический

Данные метода низкотемпературной десорбции азота (БЭТ) показали, что образец, синтезированный из смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ - CrO_3 , имеет большую площадь поверхности - $3,6 \text{ м}^2/\text{г}$, по сравнению с образцом, полученным из смеси CrO_3 - MoO_3 - $1,3 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из полученных концентраций поверхностно-активных центров молибдатов хрома, представленных в таблице 1, следует, что

концентрация кислотных центров на поверхности обоих образцов немного выше концентрации основных центров.

Как видно из рис. 7, на поверхности механоактивированной и прокаленной при 400°C смеси $\text{CrO}_3\text{-MoO}_3$ в большей степени присутствуют Льюисовские кислотные центры. Концентрация слабых кислотных ($\text{pK}_a = 6\text{-}7$) и основных центров ($\text{pK}_a = 7\text{-}8$) превышает аналогичные концентрации для образца, приготовленного из смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O} - \text{CrO}_3$. Это объясняет большую степень конверсии метанола на образце из смеси $\text{CrO}_3\text{-MoO}_3$, вследствие того, что реакция парциального окисления метанола до формальдегида протекает на слабо-кислотных и слабо-основных центрах катализатора, т.е. поверхностно-активных центрах, являющихся кислотами Бренстеда и Льюиса [12,13].

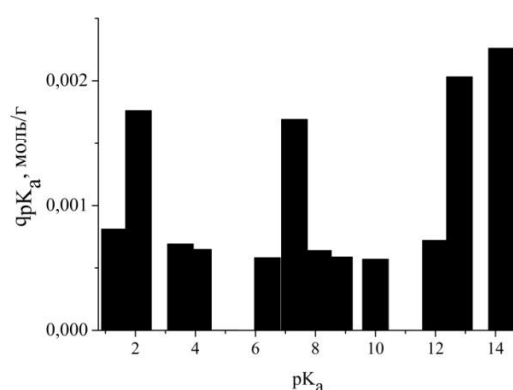


Рис.7. Распределение центров адсорбции на поверхности механоактивированной и прокаленной смеси CrO_3 и MoO_3 .

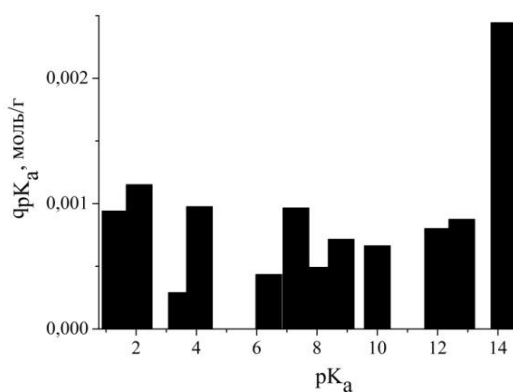


Рис.8. Распределение центров адсорбции на поверхности механоактивированной и прокаленной смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и CrO_3 .

Таблица 1

Концентрация поверхностно-активных центров молибдатов хрома

Исходная смесь	ед/м ² , 10 ²⁰	
	Кислотные центры	Основные центры
CrO ₃ и MoO ₃	313	289
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O и CrO ₃	104	76

Молибдат хрома (III), полученный из смеси CrO₃-MoO₃, проявляет высокую каталитическую активность в области температур 320 - 400 °С. Степень конверсии CH₃OH близка к 100 % при температуре 360 - 375 °С. Молибдат хрома, полученный из смеси (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O-CrO₃ показывает немного меньшую каталитическую активность, но значительно более высокую селективность. Он проявляет наибольшую активность в интервале температур 330 - 360 °С, где степень конверсии метанола достигает ~85 %. Далее происходит ее снижение до ~72 %. По данным хроматографического анализа в продуктах окислительного дегидрирования метанола на исследуемых катализаторах из смеси наряду с основным продуктом (СН₂О) образуется (рис. 10,12) диметилловый эфир, а на образце, полученной из смеси CrO₃-MoO₃, также фиксируется СО. Причем, процесс образования СО начинается только при температуре 330 °С.

Данные о каталитических свойствах, полученных образцов молибдата хрома (III), могут быть использованы при разработке катализаторов окислительного дегидрирования нового поколения.

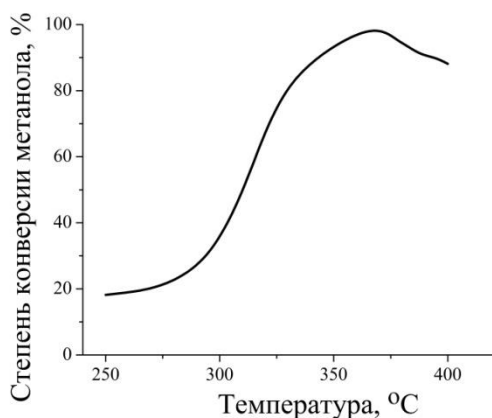


Рис.9. Степень конверсии метанола молибдата хрома из смеси CrO₃-MoO₃ в реакции окислительного дегидрирования метанола

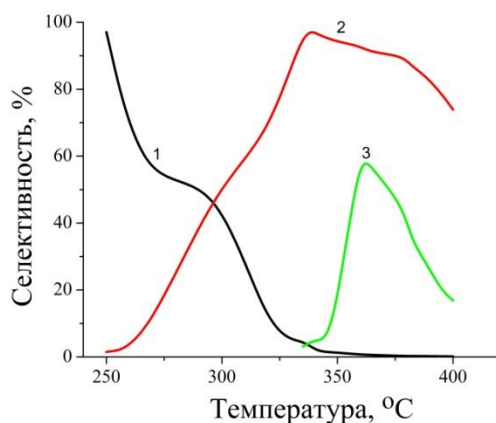


Рис.10. Селективность молибдата хрома из смеси $\text{CrO}_3\text{-MoO}_3$ в реакции окислительного дегидрирования метанола
1 – формальдегид; 2 – диметиловый эфир; 3 – CO

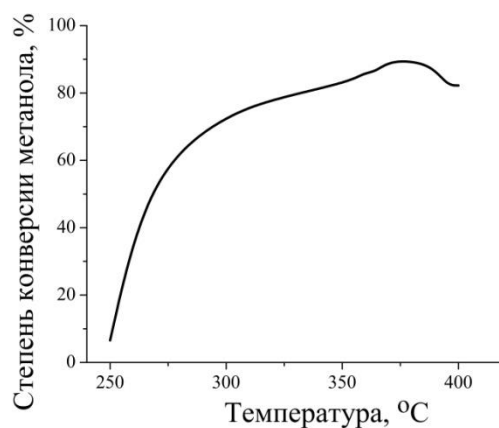


Рис.11. Степень конверсии метанола молибдата хрома (III) из смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O-CrO}_3$ в реакции окислительного дегидрирования метанола

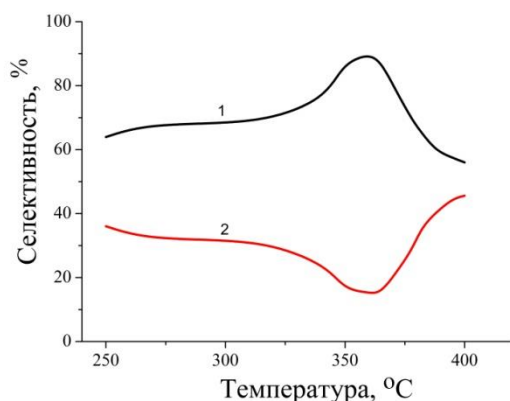


Рис.12. Селективность молибдата хрома (III) из смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_3$ в реакции окислительного дегидрирования метанола 1 – формальдегид; 2 – диметиловый эфир

Выводы

Показана возможность получения молибдата хрома (III) путем механической активации смесей $\text{CrO}_3-\text{MoO}_3$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_3$ с последующей термической обработкой.

Обнаружено, что продуктами реакции из смеси $\text{CrO}_3-\text{MoO}_3$ и $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_3$ являются моноклинный молибдата хрома ($\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$) и орторомбический молибдата хрома ($\text{Cr}_2(\text{MoO}_4)_3$), соответственно. Показана возможность применения полученных молибдатов хрома в качестве катализаторов синтеза формальдегида.

Каталитическая активность образца в реакции окислительного дегидрирования метанола оценивалась по степени конверсии метанола. Для образца, полученного из смеси $\text{CrO}_3-\text{MoO}_3$, максимальная степень конверсии метанола достигается при температуре 360-375 °C и составляет 98 %. Для образца, полученного из смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_3$, аналогичный показатель получается при 400 °C и равняется 89 %. Образец, полученный из смеси $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}-\text{CrO}_3$, оказался гораздо более селективным по отношению к целевому продукту - формальдегиду, чем образец, полученный из смеси $\text{CrO}_3-\text{MoO}_3$. Максимальная селективность данного образца достигается при температуре 400 °C и составляет 93 %.

Теоретическая часть работы выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2020-0010). Практическая часть работы выполнена при поддержке гранта Стипендия Президента РФ СП-3800.2019.1. Тематика НИР согласована с Научным советом РАН по физической химии (№20-03-460-28).. Исследование проведено с использованием ресурсов Центра коллективного пользования научным оборудованием ФГБОУ ВО «ИГХТУ».

Список литературы

1. Nikolenko N. V., Kozhevnikov I. V., Kostyniuk A. O., Bayahia H., Kalashnykov, Y. V. // Journal of Saudi Chemical Society. 2018. V. 22. № 3. P. 372–379. DOI: 10.1016/j.jscs.2016.04.002.
2. Whiting G. T., Bartley J. K., Dummer N. F., Hutchings G. J., Taylor S. H. // Applied Catalysis A: General. 2014. V. 485. P. 51–57. DOI: 10.1016/j.apcata.2014.07.029.
3. Ivanov K. I., Dimitrov, D. Y. // Catalysis Today. 2010. V. 154. № 3-4. P. 250–255. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.03.051.
4. Qian M., Liauw M., Emig G. // Applied Catalysis A: General. 2003. V. 238. № 2. P. 211–222. DOI: 10.1016/s0926-860x(02)00340-x.
5. Hellier P., Wells P.P., Gianolio D., Bowker M. VOx/Fe2O3 // Topics in Catalysis. 2017. V. 61. № 5-6. P. 357–364. DOI: 10.1007/s11244-017-0873-2.
6. Kong L., Zhang M., Liu X., Ma F., Wei B., Wumaier K., Gao F. // Chemical Engineering Journal. 2019. DOI: 10.1016/j.cej.2019.01.164.
7. Klissurski D., Rives, V., Pesheva Y., Mitov I., Abadzhieva N. // Catalysis Letters. 1993. V. 18. № 3. P. 265–271. DOI: 10.1007/bf00769446.
8. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. М.: Техника, 2004. 327 с.
9. Мамадиев Р. А., Павлова К. А., Сайфутдинов Т. А., Исхакова Д. Р. // Вестник технологического университета. 2015. Т. 18, № 24.
10. Шурдумов Г. К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 6. С.805-810.
11. Захарова Н.В., Сычев М.М., Корсаков В.Г., Мякин С. В. // Конденсированные среды и межфазные границы: сб. науч. тр./СП, 2011. Т. 13. № 1. С. 56–62.
12. Davydov A. A., Shepot'ko M. L. // Teoretich. I experim.Khimiya.1985. V. 26. № 4.P.474–480.
13. Carbuicchio M. // Journal de physique. 1976. Т. 37. № 12. P. 253–257.

Об авторах:

БАТАНОВ Александр Александрович – аспирант, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», e-mail: AlexBat.93@yandex.ru

РУМЯНЦЕВ Руслан Николаевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», e-mail: rrn@isuct.ru

ГОРЯНСКАЯ Виктория Алексеевна – студентка, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», e-mail: vika_gor79@mail.ru.

ИЛЬИН Александр Александрович – кандидат технических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет», e-mail: ilyin@isuct.ru

ИЛЬИН Александр Павлович –доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» e-mail: ilyinap@isuct.ru.

MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS OF CHROMIUM (III) MOLYBDATES ON THE BASIS OF VARIOUS PRECURSORS

**A.A. Batanov, R.N. Rumyantsev, V.A. Goryanskaya, A.A. Il'in,
A.P. Il'vin**

Ivanovo State University of Chemistry and Technology

The influence of precursors (molybdenum (VI) oxide and ammonium paramolybdate) on the physicochemical and catalytic properties of the synthesized samples of chromium (III) molybdates is analyzed. The phase composition and specific surface of these samples were studied. The process of mechanochemical synthesis of chromium molybdates. studied by methods of X-ray phase, X-ray diffraction, thermal synchronous analysis, gas chromatography. It was demonstrated that depending on the source of molybdenum, chromium (III) molybdate of various structures is formed. The catalytic activity and selectivity of chromium (III) molybdates in the oxidative dehydrogenation of methanol is shown. The by-products formed during this reaction have been identified. The degree of conversion for all samples was more than 80%. It was shown that the selectivity of chromium (III) molybdate obtained using ammonium paramolybdate significantly exceeds that of a sample obtained from molybdenum (VI) oxide and reaches ~ 80%.

Keywords: *formaldehyde, chromium (III) molybdate, oxidative dehydrogenation of methanol, mechanochemical activation*