

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ
ЛЬВОВСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

На правах рукописи

Г Л А Д И И
Сергей Любомирович

УДК 661.732.2:541.121.127.122:
543.544:547.291'26.

ПОЛУЧЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ ГИДРОЛИЗОМ МЕТИЛФОРМАТА

Специальность 05.17.04 - технология продуктов тяжелого
(или основного) органического синтеза

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Л Ъ В О В 1992

Работа выполнена в Бориславском НИИ "Синтез"

Научные руководители : кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
Паздерский Ю.А.;
академик РАН,
доктор химических наук,
профессор Моисеев И.И.
Официальные оппоненты : доктор химических наук,
профессор Левуш С.С.;
кандидат химических наук,
доцент Литвинцев И.Ю.


Ведущая организация - Московский институт тонкой химической техно-
логии имени М.В.Ломоносова, г.Москва.

Защита состоится " " ноября 1992 года в часов на заседании
специализированного совета Д 068.36.03 при Львовском политехни-
ческом институте (290013, г.Львов, пл.Св.Ера 3/4, корп.8, ауд.339).

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке
института (ул.Профессорская, 1).

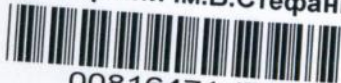
Автореферат разослан " " октября 1992 года.

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат химических наук, доцент

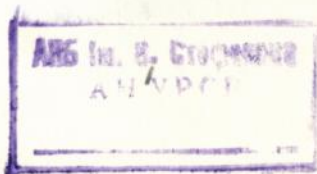


В.Л.Старчевский

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00816471 (R)



ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Возросший за последние десятилетия интерес к химии C_1 обусловлен прежде всего необходимостью поиска новых долгосрочных источников сырья для основного органического синтеза. К многочисленным продуктам промышленности основного органического синтеза, производство которых в последние годы перестраивается на рельсы химии C_1 , относится и муравьиная кислота. Современный способ ее получения из оксида углерода и воды через метилформиат весьма привлекателен с экологической точки зрения и способен удовлетворить потребности экономики и сельского хозяйства в дешевой муравьиной кислоте.

К началу данной работы в литературе отсутствовали сведения, позволяющие провести сравнительный анализ различных вариантов технологических схем, оценить производительность аппаратуры, решить задачу оптимизации процесса. Неблагоприятное для промышленной реализации химической равновесие гидролиза метилформиата, высокие потери муравьиной кислоты при ее выделении, образование азеотропа муравьиной кислоты с водой – все это значительно усложняет промышленную реализацию процесса и предопределяет высокую капитало- и энергоемкость технологии. Создание крупнотоннажного производства муравьиной кислоты в условиях роста цен на сырьевые и энергетические ресурсы обуславливает необходимость совершенствования его технологии.

Работа выполнена в соответствии с тематическими планами Минхимнефтепрома СССР (№ гос. регистрации 02808900853, IIII295I08I3).

Цель работы. Совершенствование технологии получения муравьиной кислоты гидролизом метилформиата на основе изучения химического равновесия в системе метилформиат-вода-метанол-муравьиная кислота, гетерофазного равновесия в системе вода-муравьиная кислота-дибутилформамид, а также исследования основных закономерностей автокаталитического гидролиза метилформиата.

Научная новизна. Детально изучен автокаталитический гидролиз метилформиата в разбавленных водных растворах и при соотношениях вода:эфир, близких к стехиометрическому, установлена зависимость эффективной константы скорости гидролиза от температуры и состава реакционной среды; изучено химическое равновесие в системе метилформиат-вода-метанол-муравьиная кислота, общим интерполяционным

уравнением описана концентрационная константа равновесия; определена стандартная энергия Гиббса образования метилформиата; изучено гетерофазное равновесие в системе вода-муравьиная кислота-дибутилформамид, составлена диаграмма равновесного состояния фаз, определена температурная зависимость коэффициента распределения муравьиной кислоты между фазами, оценена энергия образования солевого ассоциата муравьиной кислоты и дибутилформамида.

Практическая ценность работы. На основании полученных данных проанализированы энергетические затраты на получение муравьиной кислоты при использовании различных технологических схем, базирующихся на обычной ректификации, экстракции и экстрактивной дистилляции. Даны рекомендации по выбору оптимальных условий осуществления гидролиза для всех рассмотренных технологических схем. Определены оптимальные соотношения эфир:вода в процессе получения муравьиной кислоты гидролизом метилформиата и получены данные, позволяющие оптимизировать объем реактора гидролиза. Усовершенствован аналитический контроль процесса гидролиза внедрением быстрой, высокочувствительной методики хроматографического анализа. Методика включена в технологический регламент строящегося производства муравьиной кислоты мощностью 40 тыс. тонн/год в Саратовском ПО "Нитрон".

Апробация работы. Результаты работы доложены на Всесоюзном совещании по сорбентам для хроматографии (Косив, 1986 г.), Всесоюзной конференции "Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул" (Москва, 1987 г.), XIV Всесоюзной научно-технической конференции по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений (Львов, 1988 г.), IV Всесоюзной конференции молодых ученых по физической химии (Москва, 1990 г.).

Автор защищает:

- кинетические закономерности автокаталитического гидролиза метилформиата в разбавленных водных растворах и при соотношениях эфир:вода, близких к стехиометрическому;
- данные по химическому равновесию в системе метилформиат-вода-метанол-муравьиная кислота;
- результаты исследования гетерофазного равновесия в системе вода-муравьиная кислота-дибутилформамид;
- результаты оценки энергетических затрат на выделение товарной муравьиной кислоты при использовании различных технологических схем.

Публикации. По результатам исследований опубликовано 8 работ, в том числе получены два авторских свидетельства на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, списка цитируемой литературы и приложения. Диссертация изложена на 132 страницах, содержит 28 таблиц, 25 рисунков. Список цитируемой литературы состоит из 142 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

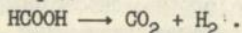
В первой главе диссертации рассмотрены современные способы производства муравьиной кислоты. Отмечено, что рост ее потребления, увеличение цен на нефтяное сырье, а также проблемы экологии обуславливают перспективность нового метода получения муравьиной кислоты из оксида углерода и воды через метилформиат. Выделен ряд проблем (низкая конверсия исходного эфира, значительные потери муравьиной кислоты при ее выделении, наличие азеотропа в системе вода-муравьиная кислота), которые затрудняют реализацию процесса. Сделан критический анализ патентной литературы, касающийся технологических решений процесса получения муравьиной кислоты гидролизом метилформиата. Рассмотрены литературные сведения о химическом равновесии и кинетике гидролиза метилформиата, уделено внимание различным методам выделения муравьиной кислоты из водных растворов. Сделан вывод о необходимости обстоятельного изучения физико-химических основ процесса. Сформулированы цель и задачи исследований.

Во второй главе приведены характеристики используемых веществ и методы их очистки, описаны методики экспериментов и методы обработки полученных результатов.

Объектами исследований служили четырехкомпонентная система, содержащая метилформиат, воду, метанол и муравьиную кислоту, а также водные растворы муравьиной кислоты.

Наиболее приемлемым методом анализа исследуемых объектов является газовая хроматография. Вместе с тем, хроматографическое определение муравьиной кислоты затруднено в силу ее высокой полярности и способности к образованию водородных связей. Поэтому были проведены дополнительные исследования с целью разработки надежной и чувствительной методики определения муравьиной кислоты. Решить проблему анализа смесей, содержащих муравьиную кислоту, позволила разработанная нами методика, которая базируется на способности муравьи-

ной кислоты селективно разлагаться на металлических катализаторах с образованием диоксида углерода:



Количество муравьиной кислоты в пробе при этом можно определить по количеству образовавшегося СО_2 . В качестве катализатора разложения муравьиной кислоты использовали палладий, нанесенный в количестве 0.1–1.0% на полисорб-1 или силикагель КСКГ. Предложенная методика позволяет значительно увеличить чувствительность определения муравьиной кислоты (табл. I). Предел обнаружения муравьиной кислоты в водном растворе при величине пробы 1 мкл снизился от 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-5}$ масс. долей. Время одного анализа сокращается в 1,5–2 раза.

Таблица I.

Основные хроматографические характеристики компонентов реакционной смеси при использовании различных методик анализа: без разложения НСООН / с разложением НСООН . Не – $70 \text{ см}^3/\text{мин}$.

Компонент	τ_r	Н	К	ν
Сорбент полисорб-1; температура 393К.				
Диоксид углерода	-/22	-/27.1		-/1.60
Вода	39	15.3	-/3.00	1.75
Метанол	67	12.8	2.61	1.11
Метилформиат	114	12.7	4.42	1.43
Муравьиная кислота	168/-	10.9/-	6.33/-	1.83/-
Сорбент ПЭГ 35тнс.; программа от 373 до 423 К (10 К/мин)/изотермический режим 343К.				
Диоксид углерода	-/27	-/3.96		-/1.06
Метилформиат	24/46	3.47/3.18	-/3.27	3.00/1.58
Метанол	34/78	1.91/2.20	2.44/3.47	1.86/1.38
Вода	59/180	2.19/6.60	4.12/4.17	1.03/0.14
Муравьиная кислота	237/-	0.50/-	15.6/-	2.41/-

τ_r – время удерживания, с;

Н – высота, эквивалентная теоретической тарелке, мм;

К – критерий разделения;

ν – коэффициент асимметрии хроматографического пика.

При изучении химического равновесия гидролиза метилформиата использовали стальные ампулы, футерованные тефлоном. Ампулы заполнялись смесью воды и метилформиата, взятых в определенном соотношении, и термостатировали при заданной температуре. По результатам определения равновесного состава вычисляли концентрационную константу химического равновесия.

Кинетику автокаталитического гидролиза метилформиата изучали в разбавленной водной среде, а также при соотношении реагентов, близком к стехиометрическому.

Исследование гетерофазного равновесия в системе вода-муравьиная кислота-дибутилформамид проводили в стеклянном термостатированном реакторе с магнитной мешалкой. Коэффициенты распределения муравьиной кислоты рассчитывали исходя из полученных значений равновесных составов органической и водной фаз.

Третья глава посвящена изучению химического равновесия в системе метилформиат-вода-метанол-муравьиная кислота.

Концентрационная константа химического равновесия (K_N) является функцией температуры и состава реакционной среды. С уменьшением содержания эфира в исходной смеси величина K_N возрастает, причем, по мере разбавления исходного раствора водой, рост K_N становится более существенным (рис.1). Температурная зависимость концентрационной константы (рис.2) указывает на то, что гидролиз метилформиата - слабозндотермический процесс (изменение энтальпии составляет около 4,0 кДж/моль). В области исследованных температур (293-423К) для исходных содержаний метилформиата (N_0) от 0,05 до 0,70 мольных долей зависимость K_N от состава среды и температуры описывается интерполяционным уравнением:

$$-\ln K_N = (4.9 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0.469) \cdot N_0 + 3.647 \cdot \exp(-2.74 \cdot 10^{-3} \cdot T) \quad (1).$$

Полученная нами зависимость состава системы метилформиат-вода-метанол-муравьиная кислота от температуры позволила оценить величину стандартной энергии Гиббса образования метилформиата в конденсированном состоянии, которая составляет -280 кДж/моль.

Конверсия эфира в большей степени определяется содержанием воды в системе, чем температурой. Однако увеличение конверсии за счет введения в систему избытка воды приводит к дополнительным энерго-

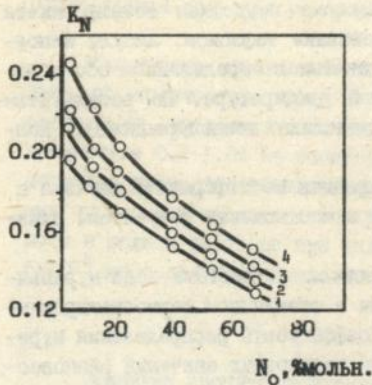


Рис.1. Зависимость K_N от мольного содержания метилформата в исходной смеси. Температура, К: 1-293, 2-303, 3-313, 4-328.

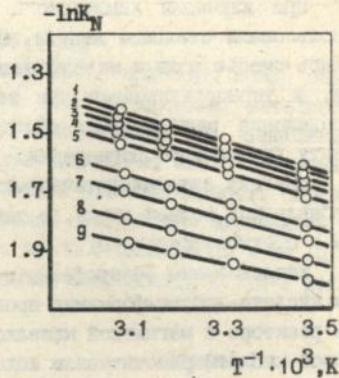


Рис.2. Температурная зависимость K_N в координатах Аррениуса. N_0 , мольн.доли, %: 1-1.15, 2-1.80, 3-2.89, 4-4.69, 5-8.99, 6-24.4, 7-32.4, 8-47.9, 9-65.8.

Таблица 2.

Константа равновесия (K_N), равновесная конверсия эфира (X_N) и количество рециркулируемой воды ($R(H_2O)$, кг/кг товарной $HCOON$) при наличии органических экстрагентов. Температура 293К, мольное соотношение эфир:вода:экстрагент = 1:1:1.

Основание	K_N	X_N	$R(H_2O)$
-	0.142	27.4	1.0
циклогексанон	0.313	35.9	0.68
N-формилморфолин	0.335	37.3	0.63
дипропилформамид	0.631	44.3	0.47
дибутилформамид	0.722	45.9	0.44

затратам на ее выделение. Степень превращения исходных веществ повышается при введении в реакционную среду органических оснований (табл.2), что позволяет существенно снизить количество воды, рециркулирующей в системе в условиях технологического процесса.

В четвертой главе изложены результаты исследования кинетики гидролиза метилформиата в условиях автокатализа. Зависимость скорости реакции от концентрации муравьиной кислоты носит нелинейный характер; в то же время скорость гидролиза линейно коррелирует с активностью протонов (рис.3). В разбавленных водных растворах эффективная константа скорости гидролиза ($M^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$), вычисленная из интегральной формы кинетического уравнения второго порядка, описывается уравнением:

$$K_{\text{ef}}^* = K_p^* \cdot a_{H^+} \quad (2)$$

где $K_p^* = (85.5 \pm 0.4) \cdot \exp((-3192 \pm 12)/T)$, $M^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

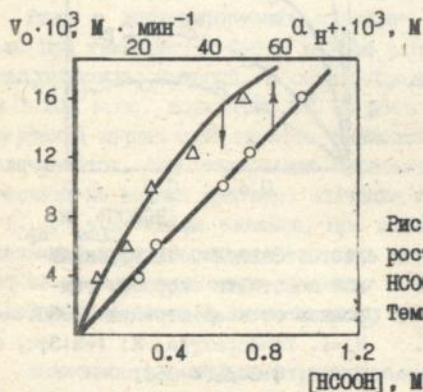


Рис.3. Зависимость начальной скорости гидролиза V_0 от концентрации $НСООН$ и активности протонов a_{H^+} . Температура 323К.

С увеличением концентрации метилформиата величина эффективной константы скорости снижается (рис.4). При стехиометрическом соотношении воды и эфира зависимость K_{ef}^* от концентрации муравьиной кислоты проходит через максимум, положение которого с ростом температуры смещается в сторону меньших концентраций муравьиной кислоты (рис.5).

Полученные значения эффективной константы скорости гидролиза в области температур 313–363К описываются эмпирическим уравнением:

$$k_{\text{ef}} = \frac{K_1 \cdot [\text{НСООН}]^{n_1}}{F + [\text{НСООН}]^{n_2}} \quad (3),$$

где $K_1 = (0.0483 \pm 0.0004) \cdot \exp((-2072 \pm 8.2)/T)$;

$n_1 = (1.679 \pm 0.005) \cdot 10^{20} \cdot T(-8.098 \pm 0.003)$;

$n_2 = (3.654 \pm 0.007) \cdot 10^{21} \cdot T(-8.398 \pm 0.004)$;

$F = 2.74 \cdot 167.7^{[\text{НСООН}]} \cdot (16.25 - [\text{НСООСН}_3]_0)^{-3.883} \cdot [\text{НСООН}] - 0.7796$.

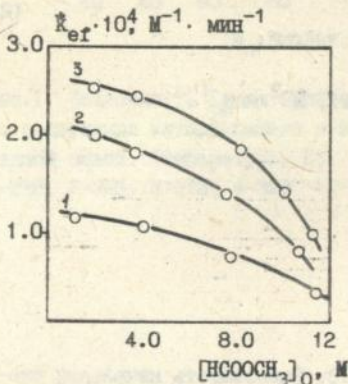


Рис.4. Зависимость эффективной константы скорости гидролиза от начальной концентрации НСООСН_3 . $[\text{НСООН}]$, М: 1–0.2, 2–0.4, 3–0.6. $T = 323\text{К}$.

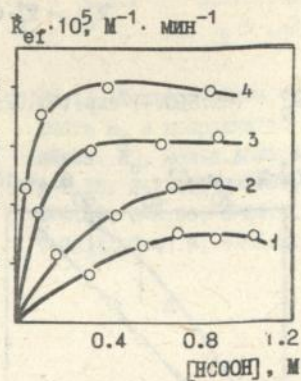


Рис.5. Зависимость эффективной константы скорости гидролиза от концентрации НСООН . $N_0 = 1$. Температура, К: 1–313, 2–323, 3–343, 4–363.

Полученные нами результаты по кинетике автокаталитического гидролиза метилформиата при соотношениях эфир:вода близких к стехиометрическому и данные по равновесию в системе метилформиат-вода-муравьиная кислота-метанол позволили рассчитать объемы реакторов идеального перемешивания (РИП) и вытеснения (РИВ), а также их каскадов заданной мощности по муравьиной кислоте (табл.3).

Таблица 3.

Реакционный объем заданной производительности по HCOOH (15 моль/мин.) при различной компоновке узла гидролиза $N_0=0.40$, $T=373K$, $X_N=0.91$.

Тип реакционного узла	Реакционный объем, м ³
РИП	9.1
Каскад: 2 РИП	5.2
Каскад: 3 РИП ($X_N=0.10, 0.56$)	3.7
Каскад: РИП ($X_N=0.10$) - РИВ	2.4
РИВ	1.9

Пятая глава посвящена изучению гетерофазного равновесия в системе вода-муравьиная кислота-дибутилформамид. Последний рассматривается как один из наиболее перспективных экстрагентов для концентрирования муравьиной кислоты из водных растворов.

Вода и дибутилформамид обладают низкой взаимной растворимостью. При температуре 293 K в воде растворяется до 0.40% масс. дибутилформамида, который, в свою очередь, может содержать не более, чем 5.20% масс. воды (рис.6). С ростом температуры и увеличением содержания муравьиной кислоты взаимная растворимость фаз медленно увеличивается. При содержании муравьиной кислоты до 40% масс. (в пересчете на водный раствор) значения коэффициента распределения $K_D = C_{орг}/C_{водн}$ больше единицы. При дальнейшем увеличении содержания муравьиной кислоты большая ее часть переходит в водный раствор. Повышение температуры также приводит к уменьшению K_D . Изотермы распределения муравьиной кислоты между фазами имеют S-образный характер (рис.7).

Зависимость коэффициента распределения от содержания муравьиной кислоты в исходном водном растворе описывается эмпирическим уравнением общего вида:

$$K_D = A \cdot C^n \quad (4),$$

где A и n - эмпирические коэффициенты, зависящие от температуры (табл.4).

Полученные нами результаты показывают, что экстрагирование муравьиной кислоты из водных растворов посредством дибутилформамида

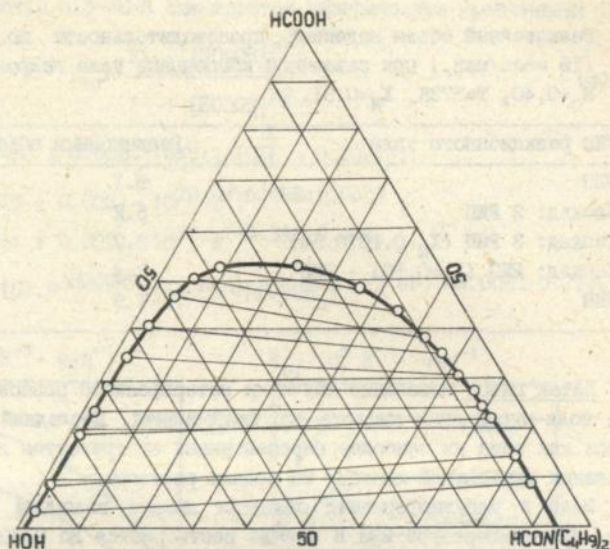


Рис.6. Диаграмма гетерофазного равновесия в системе вода-муравьиная кислота-дибутилформамид. Температура 293 К.

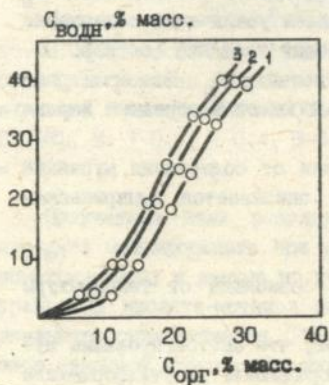


Рис.7. Изотермы распределения муравьиной кислоты между водной и органической фазами. Температура, К 1-293, 2-313, 3-333.

Таблица 4.

Значения эмпирических констант уравнения (4).

Константа	Температура, К		
	293	313	333
A	12.23	9.89	8.08
-n	0.683	0.663	0.646

можно осуществлять с высокой эффективностью при относительно малых расходах экстрагента. В противоточном экстракторе при массовом соотношении 40%-ного водного раствора муравьиной кислоты и чистого дибутилформамида 1:1 для практически полного извлечения кислоты при температуре 333К достаточно шести теоретических ступеней.

В шестой главе рассмотрены различные варианты технологических схем процесса получения муравьиной кислоты гидролизом метилформата.

Наиболее распространенный вариант технологической схемы базируется на проведении гидролиза при небольшом избытке воды ($N_0 = 0.35-0.45$) с последующим выделением и концентрированием муравьиной кислоты посредством обычной ректификации. Согласно второй схеме гидролиз ведут при значительном избытке воды ($N_0 = 0.10-0.30$). Муравьиную кислоту из водного раствора выделяют жидкостной экстракцией, используя в качестве экстрагента гидрофобные органические основания (в частности дибутилформамид), которые образуют с муравьиной кислотой солевой ассоциат умеренной прочности. Извлечение товарной кислоты проводят в отдельной ректификационной колонне. Третий вариант предусматривает ведение гидролиза в присутствии водорастворимых азотистых оснований, например, дипропилформамида или N-формилморфолина, при количествах воды, близких к стехиометрическому. Муравьиную кислоту в данном случае выделяют методом экстрактивной дистилляции.

Полученные нами результаты позволили оценить затраты энергоресурсов, необходимые для получения товарной кислоты (86.5% масс.) при использовании рассмотренных технологических схем (табл.5, рис.8).

Уменьшение количества воды, подаваемой на гидролиз, приводит к снижению затрат пара $P=0.6$ МПа для колонн концентрирования муравьиной кислоты (рис.8). При этом затраты пара $P=0.2$ МПа, а также

охлаждающего рассола на выделение эфира и метанола возрастают. Для схемы с экстракцией затраты пара на концентрирование и выделение товарной кислоты практически не зависят от соотношения исходных реагентов, следовательно, общие энергозатраты будут снижаться с уменьшением исходного количества эфира. В случае экстрактивной дистилляции энергозатраты снижаются за счет уменьшения количества отгоняемой воды, как результата более глубокой степени конверсии. Таким образом, количество отгоняемой воды является определяющим фактором в общей сумме энергозатрат.

Таблица 5.
Затраты основных энергоресурсов (на кг 86.5%-ной HCOOH).

Технологический вариант	Водяной пар (кг) давлением:		Охлаждающий рассол (м ³)
	0.2 МПа	0.6 МПа	
1. Схема с обычной ректификацией ($N_0=0.45$)	1.8	4.7	0.34
2. Схема с применением жидкость-жидкостной экстракции ($N_0=0.30$)	1.8	1.5	0.34
3. Схема с экстрактивной дистилляцией ($N_0=0.50$)	0.4	1.4	0.06

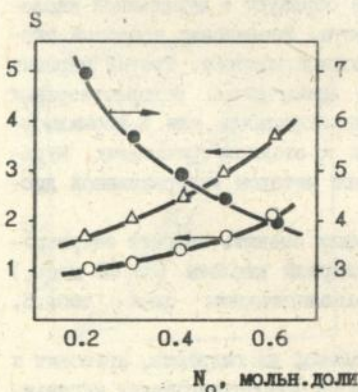


Рис. 8. Зависимость затрат основных энергоресурсов (S, на 1 кг муравьиной кислоты) от исходного содержания эфира. (●) водяной пар 0.6 МПа, кг; (○) водяной пар 0.2 МПа, кг; (Δ) охлаждающий рассол, S·10, м³.

ВЫВОДЫ

1. Усовершенствована технология получения муравьиной кислоты гидролизом метилформиата на основе изучения химического равновесия в системе метилформиат-вода-метанол-муравьиная кислота, гетерофазного равновесия в системе вода-муравьиная кислота-дибутилформамид, а также исследования основных закономерностей автокаталитического гидролиза метилформиата.

2. В области исследуемых температур (293-423 К) при исходном содержании метилформиата от 0.05 до 0.70 мольн. долей зависимость концентрационной константы равновесия гидролиза метилформиата от температуры и состава реакционной среды описывается следующим эмпирическим уравнением

$$-\ln K_N = (4.9 \cdot 10^{-4} \cdot T + 0.469) \cdot N_0 + 3.647 \cdot \exp(-2.74 \cdot 10^{-3} \cdot T),$$

где N_0 - исходное мольное содержание эфира в смеси.

Гидролиз метилформиата является слабо эндотермическим процессом - изменение энтальпии составляет 4.0 кДж/моль, изменение энтропии близкое к нулю. Величина стандартной энергии Гиббса образования метилформиата в конденсированном состоянии в области температур 293-328 К, вычисленная на основании данных о равновесии, составляет -280 кДж/моль.

3. При введении в реакционную систему органических оснований наибольший эффект по сдвигу химического равновесия достигается в случае использования дипропилформамида и дибутилформамида. Значения K_N при этом возрастают от 0.142 до 0.631 и 0.722 соответственно.

4. В разбавленных водных растворах эффективная константа скорости автокаталитического гидролиза метилформиата описывается уравнением

$$k_{ef} = k_p \cdot a_{H^+},$$

где $k_p = (85.56 \pm 0.4) \cdot \exp((-3192 \pm 12)/T)$, $M^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

При содержании метилформиата в реакционной смеси, близком к стехиометрическому, эффективная константа скорости гидролиза в области температур 313-363 К описывается эмпирическим уравнением:

$$k_{ef} = \frac{K1 \cdot [\text{НСООН}]^{n1}}{F + [\text{НСООН}]^{n2}}$$

$$\begin{aligned}
 \text{где } K_1 &= (0.0483 \pm 0.0004) \cdot \exp((-2072 \pm 8.2)/T); \\
 n_1 &= (1.679 \pm 0.005) \cdot 10^{20} \cdot T^{(-8.098 \pm 0.003)}; \\
 n_2 &= (3.654 \pm 0.007) \cdot 10^{21} \cdot T^{(-8.398 \pm 0.004)}; \\
 F &= 2.74 \cdot 167.7^{[\text{HCOOH}]} \cdot (16.25 - [\text{HCOOCH}_3]_0)^{-3.883} \cdot [\text{HCOOH}] - 0.7796.
 \end{aligned}$$

5. Определены значения коэффициентов распределения муравьиной кислоты между водной и органической фазами и их зависимость от температуры и содержания муравьиной кислоты (С) в системе вода-муравьиная кислота-дибутилформамид. Полученные значения эмпирических коэффициентов в уравнении $K_D = A \cdot C^n$ при 313 К составляют 9.89 и -0.663 соответственно. Показано, что в силу слабого влияния температуры на равновесие в системе экстракции муравьиной кислоты дибутилформамидом можно вести при относительно высоких температурах (333-353 К).

6. Разработана методика определения продуктов гидролиза метилформиата, базирующаяся на принципе реакционной газовой хроматографии, позволяющая повысить предел обнаружения муравьиной кислоты в 20 раз (с 10^{-3} до $5 \cdot 10^{-5}$ масс.долей) и сократить время одного анализа в 1.5-2 раза.

7. Проведена оценка энергетических затрат на производство муравьиной кислоты гидролизом метилформиата для различных вариантов технологической схемы. Показано, что оптимальное содержание метилформиата в исходной смеси при выделении муравьиной кислоты обычной ректификацией находится в пределах 0,35-0,45 мольн. долей.

8. Результаты работы использованы при составлении технологического регламента производства муравьиной кислоты для Саратовского ПО "Нитрон". По результатам проведенных работ выданы рекомендации для опытного производства муравьиной кислоты гидролизом метилформиата в Бориславском НИИ "Синтез".

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. А.с.1331262 СССР. МКИ СО1Г 7/18. Способ газохроматографического определения муравьиной кислоты/ М.К.Старчевский, Т.Б.Сенята, П.И.Пасичных, С.Л.Гладий, В.А.Паздерский, И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик, А.Л.Федулак.

2. Гладий С.Л., Старчевский М.К., Паздерский Ю.А. Газохроматографическое определение продуктов гидролиза метилформиата// Заводская лаборатория.- 1986.- № 5.- С.17-18.
3. Гладий С.Л., Старчевский М.К., Паздерский Ю.А. Хроматографические свойства полихрома-I, модифицированного ортофосфорной кислотой// Всес.совещание по сорбентам для хроматографии: Тез.докл.- Москва, 1986.- С.106.
4. Гладий С.Л., Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Моисеев И.И. Химическое равновесие в системе метилформиат - вода - метанол - муравьиная кислота// Ж.прикл.химии.- 1990.- Т.63.- № 1.- С.120-125.
5. Гладий С.Л., Ластовяк Я.В., Старчевский М.К. Солевой эффект, обусловленный добавками галогенидов натрия, в специфическом кислотном катализе// Всес.научн.-техн.конф.по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений: Тез.докл.- Львов, 1988.- Ч.3.- С.12.
6. Гладий С.Л. Кинетика гидролиза метилформиата в условиях автокатализа// Всес.научн.конф. молодых ученых и специалистов по физической химии: Тез.докл.- Москва, 1990.- Т.1.- С.185.
7. Гладий С.Л., Старчевский М.К., Паздерский Ю.А., Старчевский В.Л., Мокрый Е.Н. Гетерофазное равновесие в системе вода - ди-н-бутилформамид - муравьиная кислота.- Львов, 1990.- II С.- Деп.в УкрНИИТИ АН УССР 09.04.90, № 606-Ук 90.
8. А.с.1692516 СССР. МКИ А23К 3/03. Консервант зеленых кормов/ С.Л.Гладий, Я.В.Ластовяк, П.И.Пасичнык, М.К.Старчевский, И.Д.Кушина, Ю.А.Паздерский, И.И.Моисеев, М.Н.Варгафтик.

Подп. к печати 12.10.92. Формат 60x84¹/16
 Бумага типограф. № 2. Офо. печ. Усл.печ. л 7
 Усл.крас.-отт. 1 Учетно-изд. л 095
 Тираж 100 экз. Зак. 128. Бесплатно

ЛПМ 290646 Львов-13, Бандеры, 12

Участок оперативной печати опытного завода ЛПМ
 Львов, ул. Городецкая, 286.

АНБ Ин. В. Стефанья
 АН УРСР

468445

AB 25.914

AB 25.914