

AN ADAPTIVE MODEL OF THE NON-STATIONARY PROCESS OF THE CATALYTIC ISOMERIZATION OF DICHLOROBUTENES

G. G. ARUNYANTS, G. T. MARTIROSSIAN, V. A. KOSTANDIAN,
V. A. IVANOV and G. G. MARJANIAN

The results of a mathematical model construction of the catalytic isomerization process of dichlorobutenes in a "reactor-boiler" system have been presented.

It has been proved to belong to the quasi-stationary class by means of experimental research results in changes in character during its permanent functioning. The algorithm for the determination of the quasi-stationary interval and that of the mathematical model adaptation by means of results obtained by measuring the temperature profile along the height of the rectification column have been proposed.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. В. В. Кафаров, В. П. Мешалкин, В. Л. Перов, Математические основы автоматизированного проектирования химических производств. Методология проектирования и теория разработки оптимальных технологических схем, Изд. «Химия», М., 1979, стр. 320.
2. И. В. Анисимов, В. И. Бодров, В. Б. Покровский, Математическое моделирование и оптимизация ректификационных установок, Изд. «Химия», М., 1975, стр. 216.
3. Г. Т. Мартиросян, А. Ц. Малхасян, Э. М. Асатрян, Н. Л. Саакян, В. А. Костандян, Г. Г. Марджанян, Г. Г. Арунянц, Арм. хим., 37, 81 (1984).
4. Н. С. Бахвалов, Численные методы (анализ, алгебра, обыкновенные дифференциальные уравнения), Изд. «Наука», М., 1975, стр. 632.

Армянский химический журнал т. 37, № 11, стр. 690—694 (1984 г.)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.73+546.86+546.16.

ИЗОТЕРМИЧЕСКАЯ РАСТВОРИМОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF + H}_2\text{O)}$ ПРИ 25°C

А. А. ШАХНАЗАРЯН, Г. Р. МХИТАРЯН, Р. Т. МКРТЧЯН и Г. С. ПАНОСЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 7 IX 1983

Методом растворимости изучена система $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF + H}_2\text{O)}$ при 25°. Показано, что в результате взаимодействия фторидов кобальта и сурьмы (III) в 2% растворе плавиковой кислоты образуется соединение $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Максимальная растворимость фторида кобальта достигает 14,2%. Установлены концентрационные области существования $\text{CoF}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SbF_3 . Проведены рентгенографическое и термографическое исследования $\text{CoF}_2\cdot 2\text{SbF}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Рис. 4, табл. 2, библиограф. ссылок 6.

В литературе имеются многочисленные данные, посвященные синтезу фторантимонатов щелочных элементов и их систематическому исследованию [1, 2]. Однако сведения о взаимодействии фторидов пере-

ходных элементов и сурьмы (III) очень ограничены. В работе [3] описан синтез тетрафторантимонатов некоторых металлов в среде плавиковой кислоты при нагревании. Данные по систематическому исследованию фторидов кобальта и сурьмы (III) отсутствуют.

В настоящей работе методом изотермической растворимости в 2% растворе плавиковой кислоты изучено взаимодействие фторидов кобальта и сурьмы (III). В качестве исходных веществ использовали фториды кобальта и сурьмы (III), синтезированные растворением карбоната кобальта и окиси сурьмы в плавиковой кислоте с последующим испарением избытка кислоты. Составы воздушно-сухих проб синтезированных соединений соответствуют формулам $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ и SbF_3 . Смеси готовили таким образом, чтобы содержание фторида сурьмы (III) в равновесных растворах увеличивалось от пробы к пробе.

Таблица 1

Растворимость в системе $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF + H}_2\text{O)}$ при 25°. $\text{HF}=2$ масс. %

Состав жидкой фазы, масс. %		Состав донной фазы, масс. %		Состав соединений
CoF_2	SbF_3	CoF_2	SbF_3	
1,6	—	—	—	$\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
3,2	6,1	52,8	0,8	"
5,5	15,6	50,1	2,5	"
6,6	19,1	48,6	3,6	"
7,8	22,9	50,6	3,7	"
9,4	31,6	48,1	5,8	"
9,8	35,5	50,5	5,6	"
10,7	41,6	49,6	7,5	"
12,1	47,3	47,9	9,8	"
14,2	51,3	28,5	44,4	$\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10,0	59,6	16,3	62,9	$\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
8,6	63,2	15,6	63,8	"
6,9	67,9	16,1	64,0	"
6,1	70,5	15,2	65,1	"
4,9	75,1	8,9	77,2	$\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{SbF}_3$
—	83,2	—	—	SbF_3

В некоторых опытах из-за высокой растворимости применяли метод изотермического испарения до образования твердой фазы. Твердые и жидкие фазы после установления равновесия анализировали на содержание в них кобальта—комплексометрически [4], сурьмы (III)—броматометрически [5], фтора—методом отгонки [6]. Экспериментальные данные, полученные при исследовании растворимости в системе $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—(HF+H}_2\text{O)}$, сведены в табл. 1 и изображены на рис. 1.

Как видно, изотерма растворимости системы состоит из трех ветвей, соответствующих кристаллизации соединений $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, SbF_3 , $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Присутствие фторида сурьмы (III) в растворе повышает растворимость фторида кобальта до 14,2%. Выше 51,3% фто-

рида сурьмы (III) растворимость фторида кобальта падает и кристаллизуется координационное соединение состава $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Все соединения отличаются по внешнему виду: $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ — розовый мелкокристаллический порошок, $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 2) — хорошо оформленные крупные двусонные кристаллы ($N_D = 1,522$, $N_g = 1,527$) темно-красного цвета, конгруэнтно растворимые в воде, SbF_3 — бесцветные кристаллы.

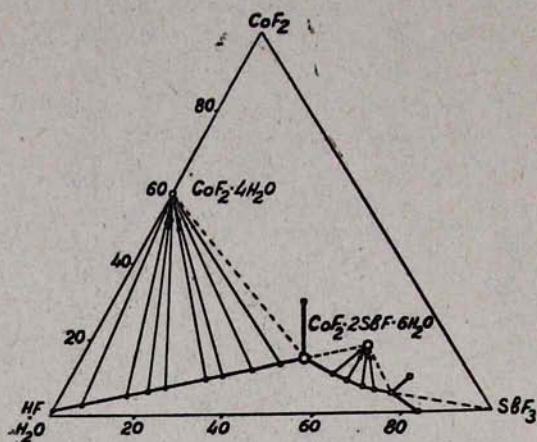


Рис. 1. Диаграмма растворимости в системе $\text{CoF}_2\text{—SbF}_3\text{—}(\text{HF}+\text{H}_2\text{O})$ при 25°C .



Рис. 2. Микрофотография кристаллов $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

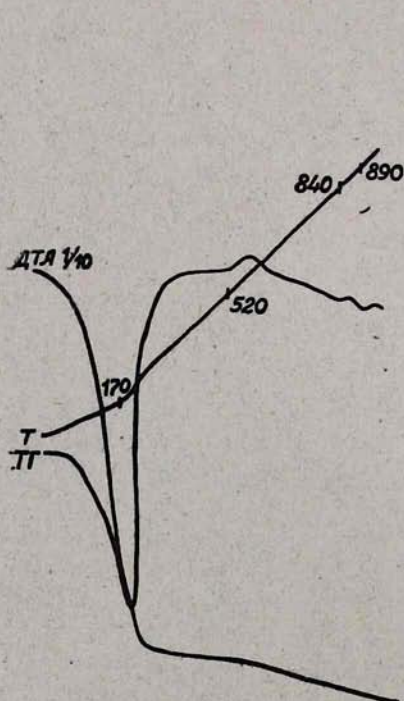


Рис. 3. Дериватограмма $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

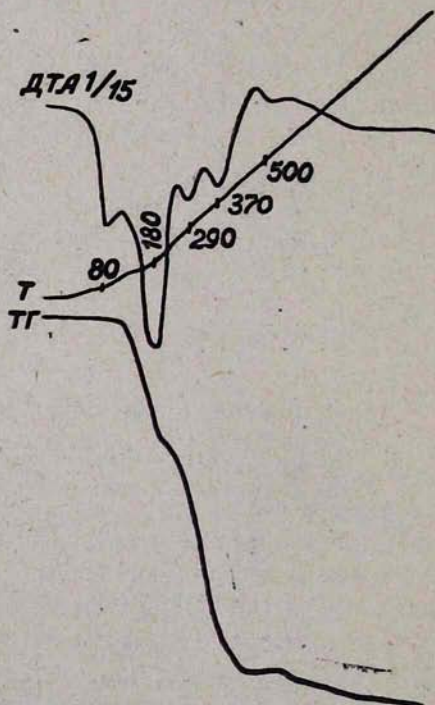


Рис. 4. Дериватограмма $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Проведен химический анализ отжатых под прессом осадков Найдено, масс. %: CoF_2 — 57,16; H_2O — 42,8. Для $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, масс. %: CoF_2 — 57,38; H_2O — 42,62. Найдено, масс. %: CoF_2 — 17,1; SbF_3 — 63,5; H_2O — 19,4. Для $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Вычислено, масс. %: CoF_2 — 17,2; SbF_3 — 63,6; H_2O — 19,2.

Таблица 2

Данные рентгенофазового анализа соединений SbF_3 , $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

SbF_3		$\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$		$\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
J/J_1	$d, \text{\AA}$	J/J_1	$d, \text{\AA}$	J/J_1	$d, \text{\AA}$
55	3,728	40	9,11	100	4,69
100	3,621	20	6,477	30	4,10
16	3,580	20	5,260	4	3,80
4	3,317	67	4,780	2	3,58
4	2,597	100	4,481	20	3,14
6	2,221	67	4,361	30	2,90
6	2,123	60	4,026	15	2,76
6	2,083	73	3,815	7	2,56
2	2,059	27	3,687	6	2,45
2	2,040	40	3,641	5	2,32
2	2,028	47	3,412	6	2,24
2	1,981	33	3,241	15	2,16
2	1,892	7	3,09	20	2,03
8	1,864	20	2,97	9	1,96
20	1,810	33	2,232	8	1,89
14	1,805	33	2,194	13	1,79
2	1,790	13	2,138	15	1,75
2	1,656	47	2,084	2	1,66
2	1,633	13	2,008	2	1,62
2	1,628			2	1,58
2	1,487			2	1,54
2	1,461			5	1,49
				4	1,42
				4	1,39

Рентгенофазовые исследования указанных соединений, проведенные на дифрактометре ДРОН-2 с фильтром марганец и излучателем железа, подтвердили их индивидуальность (табл. 2). Термографическое исследование выделенных соединений проведено в атмосфере воздуха на дериватографе. Использована платина-платинородиевая термopapa, в качестве эталона взят прокаленный оксид алюминия, скорость нагрева—10 град/мин.

Известно, что фторид сурьмы (III) плавится при 292° и кипит при 319°. На термограмме $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (рис. 3) имеются три эндотермических и один экзотермический эффекты. Первый при 170° соответствует

удалению четырех молекул воды. Экзотермический эффект (520°) соответствует перекристаллизации безводного фторида кобальта. Остальные эффекты связаны с превращением фторида кобальта в его оксид (CoO), что подтверждено химическим анализом. На термограмме $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (рис. 4) имеются пять эндотермических эффектов при $80, 180, 290, 370, 500^\circ$. Первый соответствует растворению соединения в своей кристаллизационной воде. Эффект при 180° соответствует удалению шести молекул воды (сначала двух, затем—четырех) и разложению безводного соединения. Остальные эффекты связаны с удалением фторида сурьмы (III) и пиролизом остатка, который при 950° полностью превращается в оксид кобальта (II)— CoO .

ԻԶՈԹԵՐՄԱԿԱՆ ԼՈՒՍԵԼԻՈՒԹՅՈՒՆԸ $\text{CoF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ ՀԱՄԱԿԱՐԳՈՒՄ 25°-ՈՒՄ

Ա. Հ. ՇԱՀՆԱԶԱՐՅԱՆ, Գ. Ռ. ՄԽԻՏՐԻԱՆ, Ռ. Տ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ և
Գ. Ս. ՓԱՆՈՍՅԱՆ

Հուծելիության մեթոդով ուսումնասիրված է $\text{CoF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ համակարգը 25°-ում : Ցույց է տրված, որ 20% -ոց ֆտորաջրածնական թթվի լուծույթում կորալտի և անտիմոնի ֆտորիդների փոխազդեցության ժամանակ առաջանում է $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ միացությունը: Կորալտի ֆտորիդի առավելագույն լուծելիությունը հասնում է $14,2\%$: Հաստատված են $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ և SbF_3 միացությունների զուլության մարզերը: Կատարված է $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ միացության ռենտգենոգրաֆիական և թերմոգրաֆիական ուսումնասիրությունը:

ISOTHERMAL SOLUBILITY IN $\text{CoF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ SYSTEM AT 25°C

A. A. SHAKHNAZARIAN, G. R. MKHITARIAN, R. T. MKRTCHIAN
and G. C. PANOSSIAN

The system $\text{CoF}_2-\text{SbF}_3-(\text{HF} + \text{H}_2\text{O})$ has been studied by a solubility method at 25°C . It has been shown that the compound $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ is formed during the interaction of cobalt and antimony fluorides in a 20% solution of hydrofluoric acid. The maximum solubility of cobalt fluoride amounts to $14,2\%$. The existence regions for the compounds $\text{CoF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and SbF_3 have been established. Crystallooptical, roentgenographical and thermographical investigations of the compound $\text{CoF}_2 \cdot 2\text{SbF}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ have been carried out.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ю. Я Харитонов, Р. Л. Давидович, В. И. Костин, Л. А. Зеленухова, В. И. Сергиенко, ЖНХ, 17, 1316 (1972).
2. Г. В. Зими́на, Л. А. Садохина, Н. В. Филипова, В. Е. Плющев, ЖНХ, 21, 1619 (1976).
3. R. Muller, C. Dathe, Z. anorg. allgem. chem. B349, 131 (1967).
4. Г. Шварценбах, Г. Флашка, Комплексонометрическое титрование, Изд. «Химия», М., 1970, стр. 243.
5. Н. М. Кольто́ф, Е. Б. Сендел, Количественный анализ, Госхимиздат, Л., 1941, стр. 518.
6. И. В. Тананаев, ЖПХ, 5, 83 (1932).