

Engineering and Consulting PFA Alexander Gadetskiy»

<https://makston-engineering.ru/>

MASTER

Discipline: PROCESS: aromatic chromium compounds, sandwich chromium compounds, chromium-containing liquid Barkhos pyrolytic chromium carbide, bis(aren)chrome sandwich compounds of chromium

Name: Alexander.gadetskiy@inbox.lv

Sign.

Date: 12.02.2017

Date: 22.04.2023



Исходные данные для проектирования на процессы получения: бис-ареновых соединений хрома, как полуфабрикатов для пиролитического карбида хрома.



Содержание

1. Введение и хронология. Патентование. Технологические и иные ограничения по организации производства
2. Технологическая схема и параметры синтеза бис-ареновых соединений хрома, как полуфабрикатов для пиролитического карбида хрома
3. Аппаратурное оформление и параметры процесса получения и нанесения пиролитического карбида хрома из хроморганических жидкостей
4. Технические условия на сырье и материалы. Рецептуры для подготовки поверхностей для нанесения пиролитического карбида хрома
5. Операционные затраты на процесс получения хроморганической жидкости и пиролитического карбида хрома
6. Заключение и выводы

Приложения.

1. Приложение 1. MSDS. Ди-бензолхром.
2. Приложение 2. MSDS. Ди-этилбензолхром.

1. Введение и хронология. Патентование. Технологические и иные ограничения по организации производства.

Пиролитические покрытия из карбида хрома, получаемые на металлических или керамических поверхностях за счет вакуумного напыления с последующим термическим разложением органических соединений хрома (ХОЖ) и в частности бис(арен)хромовых сэндвичевых соединений, исследовались американскими и немецкими специалистами начиная с 1952 года.

Впервые сэндвич-структура была изучена К. Цейсом в 1952-1955 годах в это же время Г. Фишером был предложен удобный способ получения этих соединений с помощью ароматического углеводорода, хлористого алюминия, алюминиевой пыли и хлорида хрома (III).

В 1956 году Л. Хайн изучил реакционную способность бис(арен)хромовых комплексов в том числе и реакции термического распада в вакууме, но в конце 60-х работы были прекращены. Причиной явились сложности при создании технологии разложения ХОЖ, так как получаемый продукт наряду с целевым карбидом хрома содержал растворенный углерод и вкрапления сажи, то есть постоянство состава карбид хромового покрытия достигалось с трудом. Возможно, что это было обусловлено не качественным аппаратурным оформлением процесса вакуумного напыления, но скорее

всего не постоянством состава получаемых полуфабрикатов: бис(бензол)хрома, бис(толуол)хрома, бис(этилбензол)хрома и т.д.

Парадоксально, но в тот же период, когда работы были свернуты за границей они активно развернулись в СССР при участии металлооргаников горьковской школы Г.А. Разуваева, Г.Г. Петухова, Г.А. Домрачева, Б.Г. Грибова, Ю.А. Сорокина. Итогом научных разработок явилось создание в 1975 году промышленного производства "хромовой жидкости М1" на основе бис(этилбензол)хрома, которая получила торговое название «Бархос».

Производство было организовано в цехе №99 на заводе «Капролактам» в г. Дзержинске Нижегородской (Горьковской) области. Статус установки и цеха оставался опытно-промышленным, но объем выпускаемой ХОЖ «Бархос» достигал 2000 кг в год.

С 1976 по 1992 год более 95% выпускаемой продукции использовалось для получения низкоомного покрытия на керамической подложке в производстве прецизионных резисторов отличающихся высокой стабильностью при эксплуатации и выпускаемых на Горьковском заводе "Орбита" и Северодонецком филиале «Одесского завода сопротивлений». Не более 5% от выпуска, расходовалась для защитных покрытий деталей и механизмов, в том числе и для атомной промышленности.

В 1994 году на базе цеха №65 завода «Капролактам» было организовано получение пиролитического карбида хрома из ХОЖ «Бархос» и его нанесению на различные поверхности. Проектная мощность установки, при односменном графике работы, составляла 4000 м²/год с толщиной слоя до 1 мкм.

Генеральным проектировщиком и разработчиком аппаратного оформления выступал Дзержинский НИИ Химмаш. Технический проект и рабочие чертежи № 292-654.00.00.000.

Ведущей организацией по выпуску оборудования для получения пиролитического карбида хрома также являлся Дзержинский НИИ Химмаш, который разработал более 3-х десятков различных установок по нанесению карбида хрома на изделия различной конфигурации под.

До 2003 года завод «Капролактам» выступал и как производитель ХОЖ «Бархос», и как потребитель части выпускаемой продукции для собственного производства пиролитического карбида хрома.

С 2003 по 2005 годы производство пиролитического карбида хрома сокращалось и в итоге было закрыто. В 2007 году на заводе «Капролактам» было остановлено и производство ХОЖ «Бархос».

Причина остановки производства имела исключительно конъюнктурный характер, как в отношении не профильности данного бизнеса для компании «Сибур», так и появления ряда компаний, которые выполняли аналогичный круг работ, приведены некоторые из них.

ООО "Пирохром", г. Дзержинск, Нижегородской обл. <http://pkhp.ru>

ООО "Гратон-СК", г. Москва <http://www.graton.su/graton1.html>

ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны» НАН Беларуси <http://sosny.bas-net.by/ru/technologies/chrome>

ЗАО "НПП "Машпром", г. Екатеринбург <http://www.mashprom.ru>

Количество патентов по способам нанесения карбидохромовых покрытий превышает все мыслимые и не мыслимые пределы, но с точки зрения юридической практики в вопросе патентования ни один из них не имеет надежной защиты, так как конструктивно не имеет элементов «ноу-хау», которые бы принципиально отличались от технического проекта и рабочих чертежей выполненных Дзержинского НИИ Химмаша (за № 292-654.00.00.000) для завода «Капролактам».

Аналогичная ситуация складывается с синтезом ХОЖ «Бархос». Имеющиеся патенты якобы закрепляющие авторские права на особенности синтеза, не имеет под собой правовой базы, так как разработчики этого процесса, институт металлоорганической химии Академии наук России (ИМОХАНР) им. Г. А. Разуваева и Дзержинский НИИ Химмаш, отмечали, что «...процесс базируется на хорошо известной реакции Фишера».

Таким образом, синтез органических соединений хрома (ХОЖ) и в частности бис(ареновых) сэндвичевых соединений хрома, а также процессы получения на их основе пиролитического карбида хрома давно и хорошо изучены именно поэтому любая проектная организация, имеющая в своем распоряжении базовые материалы, а также соответствующие навыки и знания имеет право производить их доработку и выпускать проекты под своими титулами.

2. Технологическая схема и параметры синтеза бис-Ареновых соединений хрома, как полуфабриката для пиролитического карбида хрома.

Хроморганическую жидкость «Бархос» получают по реакции Фишера в результате взаимодействия безводного хлорида хрома (III) с этилбензолом в присутствии порошкообразного алюминия и безводного треххлористого алюминия.

В результате реакции образуется смесь, состоящая из: бис(бензол)хрома, бис(этилбензол)хрома с примесями бензола, этилбензола, диэтилбензола и высококипящих ароматических соединений.

Количество примесей, в особенности это относится к высококипящим ароматическим соединениям, отрицательно влияет на качество карбидохромового покрытия, так как увеличивает долю сажи. Наиболее высококачественные покрытия получаются в том случае, если доля бис(арен)хромового соединения превышает 95% масс.

Не является принципиальным будет ли этот бис(арен)хром иметь состав бис(бензол)хром, или бис(толуол)хром, или бис(этилбензол)хром, так разницу в составе можно скорректировать условиями термического разложения до карбида хрома при напылении.

Продукт выпускается на основании технических условий ТУ 6-01-1149-78 или ТУ 2436-020-52470175-2003.

Описание технологии синтеза, материальные балансы и параметры процесса
////////////////////////////////////

3. Аппаратурное оформление и параметры процесса получения и нанесения пиролитического карбида хрома из хроморганических жидкостей.

Пиролитический карбид хрома из ХОЖ «Бархос» может варьировать по составу карбидов в стехиометрическом интервале от Cr_7C_3 до $Cr_{23}C_6$, что определяется составом исходного сырья, а также технологическим условиями термического разложения в вакууме. Механические характеристики, а также области применения пиролитического карбида хрома хорошо известны и отражены в большом количестве публикаций, в том числе и на сайтах, которые приведены выше по тексту. Принципиальным, в отношении качественных характеристик, является:

- пиролитические хромовые покрытия характеризуются высокой твердостью, которая может достигать 16 000 Мпа и практически не изменяется по толщине покрытия
- структура пиролитического хромового покрытия контролируется технологическими параметрами процесса
- значительное влияние на величину микротвёрдости оказывает температура подложки (осаждения), которая ответственна за реализацию термического разложение, как металлоорганики, так и пиролиза примесей
- наилучшие результаты как по величине, так и по структуре покрытия были получены при температуре подложки 450°C и давлении в реакционной камере 650 Па

- в отношении синтеза бис(ареновых)хромовых соединений с целью получения, как можно более узкого спектра качественных характеристик, которые отчетливо коррелируют с качеством получаемого карбидохромового покрытия

- в отношении аппаратного оформления процесса термического разложения бис(ареновых)хромовых соединений в вакууме

- аппаратное оформление, обновлено с учетом современных аналогов, используемых для химического газофазного осаждения при термическом разложении металлоорганических соединений.

6.3 На схеме показаны и иные полуфабрикаты, которые используются для получения карбидов металлов после термического разложения.

