



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103253676 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 201310169960. 6

(22) 申请日 2013. 05. 10

(73) 专利权人 河北工业大学

地址 300401 天津市北辰区双口镇西平道  
5340 号

(72) 发明人 吕建华 刘继东 陈红燕 李征

(74) 专利代理机构 天津翰林知识产权代理事务  
所(普通合伙) 12210

代理人 李济群

(51) Int. Cl.

C01B 33/107(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 103086380 A, 2013. 05. 08, 参见说明书第  
7-17 段, 图 1.

CN 102516036 A, 2012. 06. 27, 参见说明书第  
8-16 段, 图 1.

CN 102068829 A, 2011. 05. 25, 参见说明书全  
文.

US 2010150809 A1, 2010. 06. 17, 参见说明书  
全文.

WO 2012013123 A1, 2012. 02. 02, 参见说明书  
全文.

审查员 吴莹莹

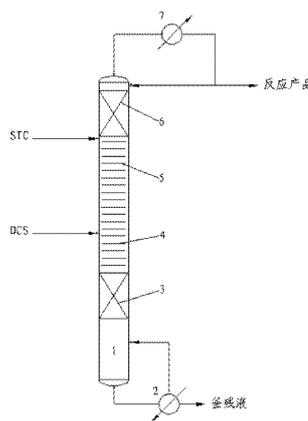
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

一种三氯氢硅的制备方法

(57) 摘要

本发明公开一种三氯氢硅的制备方法, 该制  
备方法采用以下设备和工艺: 该生产设备主要由  
耦合塔、再沸器和冷凝器构成, 所述耦合塔由汽  
提段、汽提反应段、吸收反应段和精馏段构成; 在  
汽提反应段和吸收反应段内安装新型微分反应精  
馏装置, 汽提段和精馏段内安装塔内件, 塔内件  
是塔板或者填料; 三氯氢硅制备工艺为: 原料二  
氯二氢硅从汽提反应段和吸收反应段之间进入  
塔内, 原料四氯化硅从吸收反应段和精馏段之  
间进入塔内; 实现三氯氢硅与四氯化硅的分离;  
在微分反应精馏装置的作用下, 实现三氯氢硅  
的合成, 并将三氯氢硅与反应物分离到气相当  
中, 从吸收反应段得到的富含三氯氢硅的气相  
最后进入精馏段; 实现对三氯氢硅的提纯。



CN 103253676 B

1. 一种三氯氢硅的制备方法,该制备方法采用以下设备和工艺:

该生产设备主要由耦合塔、再沸器和冷凝器构成,所述耦合塔由汽提段、汽提反应段、吸收反应段和精馏段构成;在汽提反应段和吸收反应段内安装微分催化反应精馏塔板,汽提段和精馏段内安装塔内件,塔内件是塔板或者填料;

三氯氢硅制备工艺为:原料二氯二氢硅从汽提反应段和吸收反应段之间进入塔内,原料四氯化硅从吸收反应段和精馏段之间进入塔内;进到塔内的二氯二氢硅马上就会发生部分汽化,没汽化的二氯二氢硅向下进入汽提反应段和汽提段上升来的四氯化硅发生反应,由于温度较高,反应得到的三氯氢硅会和二氯二氢硅一起被汽化,实现三氯氢硅与四氯化硅的分离,从而提高转化率;汽化二氯二氢硅直接进入了吸收反应段,由于在气相当中没有催化剂,所以必须将气相中的二氯二氢硅吸收到液相中才能反应,从上部进入吸收反应段的四氯化硅就起到吸收剂的作用,将气相当中的二氯二氢硅吸收到四氯化硅中,在微分反应精馏装置的作用下,实现三氯氢硅的合成,并将三氯氢硅与反应物分离到气相当中,从吸收反应段得到的富含三氯氢硅的气相最后进入精馏段;进入精馏段的气相,在塔顶回流的作用下,实现对三氯氢硅的提纯;塔下部汽提段的作用是将汽提反应段没有汽化脱除的三氯氢硅进一步脱除到气相,使得塔釜间歇排出的釜残液不含有三氯氢硅;再沸器提供汽提段气相回流,冷凝器提供精馏段的液相回流;

制备方法的条件为:操作压力 0.1-0.4MPa;操作温度为 10-130℃;操作回流比为 1.0-3.0;二氯二氢硅与四氯化硅摩尔比为 1-1:1.2;

该制备方法采用的塔结构型式自上而下是:3m 高效规整填料+20 层微分催化反应精馏塔板+10 层微分催化反应精馏塔板+3m 高效规整填料;

塔顶组成 m%:三氯氢硅 80%,二氯二氢硅 0.5%,四氯化硅 19.5%;

塔底组成 m%:四氯化硅 98%,其它 2%。

2. 一种三氯氢硅的制备方法,该制备方法采用以下设备和工艺:

该生产设备主要由耦合塔、再沸器和冷凝器构成,所述耦合塔由汽提段、汽提反应段、吸收反应段和精馏段构成;在汽提反应段和吸收反应段内安装微分催化反应精馏塔板,汽提段和精馏段内安装塔内件,塔内件是塔板或者填料;

三氯氢硅制备工艺为:原料二氯二氢硅从汽提反应段和吸收反应段之间进入塔内,原料四氯化硅从吸收反应段和精馏段之间进入塔内;进到塔内的二氯二氢硅马上就会发生部分汽化,没汽化的二氯二氢硅向下进入汽提反应段和汽提段上升来的四氯化硅发生反应,由于温度较高,反应得到的三氯氢硅会和二氯二氢硅一起被汽化,实现三氯氢硅与四氯化硅的分离,从而提高转化率;汽化二氯二氢硅直接进入了吸收反应段,由于在气相当中没有催化剂,所以必须将气相中的二氯二氢硅吸收到液相中才能反应,从上部进入吸收反应段的四氯化硅就起到吸收剂的作用,将气相当中的二氯二氢硅吸收到四氯化硅中,在微分反应精馏装置的作用下,实现三氯氢硅的合成,并将三氯氢硅与反应物分离到气相当中,从吸收反应段得到的富含三氯氢硅的气相最后进入精馏段;进入精馏段的气相,在塔顶回流的作用下,实现对三氯氢硅的提纯;塔下部汽提段的作用是将汽提反应段没有汽化脱除的三氯氢硅进一步脱除到气相,使得塔釜间歇排出的釜残液不含有三氯氢硅;再沸器提供汽提段气相回流,冷凝器提供精馏段的液相回流;

制备方法的条件为:操作压力 0.1-0.4MPa;操作温度为 10-130℃;操作回流比为

1. 0-3. 0 ;二氯二氢硅与四氯化硅摩尔比为 1-1:1. 2 ;

该制备方法采用的塔结构型式自上而下是 :10 层塔板 +35 层微分催化反应精馏塔板 +10 层微分催化反应精馏塔板 +15 层塔板 ;

塔顶组成 m% :三氯氢硅 97. 5% ,二氯二氢硅 0. 5% ,四氯化硅 2% ;

塔底组成 m% :四氯化硅 98% ,其它 2% 。

3. 一种三氯氢硅的制备方法,该制备方法采用以下设备和工艺 :

该生产设备主要由耦合塔、再沸器和冷凝器构成,所述耦合塔由汽提段、汽提反应段、吸收反应段和精馏段构成 ;在汽提反应段和吸收反应段内安装微分催化反应精馏塔板,汽提段和精馏段内安装塔内件,塔内件是塔板或者填料 ;

三氯氢硅制备工艺为 :原料二氯二氢硅从汽提反应段和吸收反应段之间进入塔内,原料四氯化硅从吸收反应段和精馏段之间进入塔内 ;进到塔内的二氯二氢硅马上就会发生部分汽化,没汽化的二氯二氢硅向下进入汽提反应段和汽提段上升来的四氯化硅发生反应,由于温度较高,反应得到的三氯氢硅会和二氯二氢硅一起被汽化,实现三氯氢硅与四氯化硅的分离,从而提高转化率 ;汽化二氯二氢硅直接进入了吸收反应段,由于在气相中没有催化剂,所以必须将气相中的二氯二氢硅吸收到液相中才能反应,从上部进入吸收反应段的四氯化硅就起到吸收剂的作用,将气相当中的二氯二氢硅吸收到四氯化硅中,在微分反应精馏装置的作用下,实现三氯氢硅的合成,并将三氯氢硅与反应物分离到气相当中,从吸收反应段得到的富含三氯氢硅的气相最后进入精馏段 ;进入精馏段的气相,在塔顶回流的作用下,实现对三氯氢硅的提纯 ;塔下部汽提段的作用是将汽提反应段没有汽化脱除的三氯氢硅进一步脱除到气相,使得塔釜间歇排出的釜残液不含有三氯氢硅 ;再沸器提供汽提段气相回流,冷凝器提供精馏段的液相回流 ;

制备方法的条件为 :操作压力 0. 1-0. 4MPa ;操作温度为 10-130 °C ;操作回流比为 1. 0-3. 0 ;二氯二氢硅与四氯化硅摩尔比为 1-1:1. 2 ;

该制备方法采用的塔结构型式自上而下是 :10 层塔板 +35 层微分催化反应精馏塔板 +10 层微分催化反应精馏塔板 +15 层塔板 ;

塔顶组成 m% :三氯氢硅 97. 0% ,二氯二氢硅 1. 0% ,四氯化硅 2% ;

塔底组成 m% :四氯化硅 98% ,其它 2% 。

## 一种三氯氢硅的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及从冶金级多晶硅提纯至太阳能级多晶硅生产过程中副产品二氯二氢硅反歧化转化工艺技术,具体为一种三氯氢硅的制备方法。该方法是利用一种新型的微分反应精馏设备实现精馏、吸收、反应与汽提过程的耦合,将二氯二氢硅反歧化转化为三氯氢硅的制备方法。

### 背景技术

[0002] 在多晶硅产品生产中,改良西门子法由于工艺成熟而被广泛采用。此工艺以三氯氢硅为原料,在还原炉内通过氢还原而得到多晶硅产品。但是在三氯氢硅的合成和还原工段,会生成四氯化硅和二氯二氢硅等氯硅烷副产品,这严重影响了产品收率和生产成本。目前,对于四氯化硅可以采用冷氢化技术使其转化为三氯氢硅,但同时也会生成一部分二氯二氢硅。对于二氯二氢硅,虽然国际上已有以其为原料制备多晶硅的技术,但是其技术难度和生产成本都较高。所以大多数企业采用固定床反应器,利用反歧化技术原理,实现二氯二氢硅与四氯化硅的反歧化反应,使其转化为三氯氢硅,但是为了将二氯二氢硅尽可能转化完全,采用了四氯化硅过量反应,使得反应器出口浓度三氯氢硅只有 10% 左右,这直接导致后续分离能耗较高。

[0003] 中国专利 CN101955187A 公开了一种利用反歧化反应通过反应精馏制三氯氢硅方法和设备。该发明通过三塔工艺流程,可以实现二氯二氢硅和四氯化硅转化为三氯氢硅,而且理论转化率可以达到 100%,但是其发明中却没有公开能耗和第一反应精馏塔塔底出口三氯氢硅浓度及实现的产品单程转化率,只是笼统的说通过物料的分离与再循环理论反应转化率可以达到 100%。另外,目的产物三氯氢硅沸点介于二氯二氢硅和四氯化硅之间,而且此反应为液相反应,所以在采用单一反应精馏技术转化时,一次转化很难实现反应物的高转化率,只能通过后续分离使过量未反应物循环的方法实现转化率的提高。

[0004] 中国专利 CN102516036A 公开了一种微分反应蒸馏设备,通过该设备实现了 MTBE 催化蒸馏合成。该发明实现了塔板微分化,催化单元与传质单元交错排列,避免了催化反应与分离传质过程分区进行,提高了反应转化率和分离效率。另外该发明还实现了一种微分化的催化剂装填方式,实现了固定床反应器的微分化。由于该技术为最新发明,对其实验研究较少,其缺点未见报道。

### 发明内容

[0005] 针对现有二氯二氢硅固定床转化技术不足,本发明拟解决的技术问题是,提供一种三氯氢硅的制备方法,该制备方法利用微分催化反应精馏塔板,采用集成设计方法,将吸收、反应、精馏和汽提四个过程耦合在同一个塔器设备内,实现二氯二氢硅与四氯化硅高转化率与耦合塔的节能高效运行。

[0006] 本发明解决所述技术问题的技术方案是,设计一种三氯氢硅的制备方法,该制备方法,该制备方法采用以下设备和工艺:

[0007] 该生产设备主要由耦合塔、再沸器和冷凝器构成,所述耦合塔由汽提段、汽提反应段、吸收反应段和精馏段构成;在汽提反应段和吸收反应段内安装微分催化反应精馏塔板,汽提段和精馏段内安装塔内件,塔内件是塔板或者填料;

[0008] 三氯氢硅制备工艺为:原料二氯二氢硅从汽提反应段和吸收反应段之间进入塔内,原料四氯化硅从吸收反应段和精馏段之间进入塔内;进到塔内的二氯二氢硅马上就会发生部分汽化,没汽化的二氯二氢硅向下进入汽提反应段和汽提段上升来的四氯化硅发生反应,由于温度较高,反应得到的三氯氢硅会和二氯二氢硅一起被汽化,实现三氯氢硅与四氯化硅的分离,从而提高转化率;汽化二氯二氢硅直接进入了吸收反应段,由于在气相中没有催化剂,所以必须将气相中的二氯二氢硅吸收到液相中才能反应,从上部进入吸收反应段的四氯化硅就起到吸收剂的作用,将气相中的二氯二氢硅吸收到四氯化硅中,在微分反应精馏装置的作用下,实现三氯氢硅的合成,并将三氯氢硅与反应物分离到气相中,从吸收反应段得到的富含三氯氢硅的气相最后进入精馏段;进入精馏段的气相,在塔顶回流的作用下,实现对三氯氢硅的提纯,在塔顶得到浓度较高的三氯氢硅产品;塔下部汽提段的作用是将汽提反应段没有汽化脱除的三氯氢硅进一步脱除到气相,使得塔釜间歇排出的釜残液不含有三氯氢硅。

[0009] 本发明制备方法的条件为:操作压力 0.1-0.4MPa;操作温度为 10-130℃;操作回流比为 1.0-3.0;二氯二氢硅与四氯化硅摩尔比为 1-1:1.2。

[0010] 与现有技术相比,本发明制备方法因为利用微分催化反应精馏塔板(新型微分反应精馏装置),实现了微分化反应、吸收、精馏和汽提过程的耦合,并且只在一个耦合塔内完成,实现了二氯二氢硅和四氯化硅的高反应转化率,因而具有工艺路线短,操作能耗低,反应效率高等特点。

## 附图说明

[0011] 图 1 是本发明三氯氢硅制备方法一种实施例的生产设备和工艺过程示意图。

## 具体实施方式

[0012] 下面结合实施例及其附图进一步描述本发明。

[0013] 本发明设计的三氯氢硅制备方法(简称制备方法,参见图 1),该制备方法采用以下生产设备和工艺:

[0014] 该生产设备主要由耦合塔 1、再沸器 2 和冷凝器 7 构成。所述的耦合塔 1 由汽提段 3、汽提反应段 4、吸收反应段 5 和精馏段 6 构成;在汽提反应段 4 和吸收反应段 5 内安装微分催化反应精馏塔板,汽提段 3 和精馏段 6 内安装塔内件,塔内件可以是塔板或者填料。

[0015] 三氯氢硅(TCS)制备工艺为:原料二氯二氢硅(DCS)从汽提反应段 4 和吸收反应段 5 之间进入塔内,原料四氯化硅(STC)从吸收反应段 5 和精馏段 6 之间进入塔内。进到塔内的二氯二氢硅马上就会发生部分汽化,没汽化的二氯二氢硅向下进入汽提反应段 4 和汽提段 3 上升来的四氯化硅(STC)发生反应,由于温度较高,反应得到的三氯氢硅会和二氯二氢硅一起被汽化,实现三氯氢硅与四氯化硅的分离,从而提高转化率;汽化二氯二氢硅直接进入了吸收反应段 5,由于在气相中没有催化剂,所以必须将气相中的二氯二氢硅吸收到液相中才能反应,从上部进入吸收反应段 5 的四氯化硅就起到吸收剂的作用,将气相当

中的二氯二氢硅吸收到四氯化硅中,在微分反应精馏装置的作用下,实现三氯氢硅的合成,并将三氯氢硅与反应物分离到气相当中,从吸收反应段 5 得到的富含三氯氢硅的气相最后进入精馏段。进入精馏段的气相,在塔顶回流的作用下,实现对三氯氢硅的提纯。塔下部汽提段 3 的作用是将汽提反应段 4 没有汽化脱除的三氯氢硅进一步脱除到气相,使得塔釜间歇排出的釜残液不含有三氯氢硅。再沸器 2 提供汽提段 3 气相回流,冷凝器 7 提供精馏段 6 的液相回流。

[0016] 本发明合成过程的操作条件为:操作压力 0.1-0.4MPa;操作温度为 10-130℃;操作回流比为 1.0-3.0;二氯二氢硅与四氯化硅摩尔比为 1-1:1.2。

[0017] 本发明所涉及的化学反应主要是:  $\text{DCS} + \text{STC} \xrightarrow{\text{催化剂}} 2\text{TCS}$ 。

[0018] 本发明生产工艺原理和过程是:由上一工段送来的二氯二氢硅原料,从汽提反应段 4 和吸收反应段 5 之间进入塔内;由于塔内温度较高,进到塔内的二氯二氢硅马上发生部分汽化,汽化的二氯二氢硅直接进入了吸收反应段 5,另一原料四氯化硅则从吸收反应段 5 和精馏段 6 之间进入塔内;由于其沸点较高,会直接进入反应吸收段 5,作为吸收剂吸收气相中的二氯二氢硅 DCS,在液相中与催化剂接触反应生成三氯氢硅,在微分反应精馏设备的作用下,实现三氯氢硅的合成,并将三氯氢硅与反应物分离到气相当中;从吸收反应段 5 得到的富含三氯氢硅的气相最后进入精馏段 6;进入精馏段的气相,在冷凝器 7 提供的塔顶液相回流作用下,实现对三氯氢硅的提纯,在塔顶即得到浓度较高的三氯氢硅产品。

[0019] 没有汽化的二氯二氢硅则直接向下进入汽提反应段 4,它会与汽提段 3 上升气中的四氯化硅发生反应,而且由于此段温度较高,反应得到的三氯氢硅会和二氯二氢硅一起被汽化,并转移到气相当中,实现三氯氢硅与四氯化硅的分离,从而提高转化率。另外,塔下部汽提段 3 在塔底再沸器 2 提供的上升蒸汽的作用下,可将汽提反应段没有汽化脱除的三氯氢硅进一步脱除到气相,最后塔釜得到不含有三氯氢硅和二氯二氢硅的釜液,富含四氯化硅和杂质的釜残液间歇排出耦合塔外。

[0020] 以下是本发明的具体实施例。所述的实施例仅是用于具体描述本发明,而不是限制本申请的权利要求。

[0021] 实施例 1

[0022] 二氯二氢硅(DCS)与四氯化硅(STC)的摩尔比例:1:1.2;

[0023] 催化反应精馏塔操作压力:0.15MPa;

[0024] 操作温度:10-85℃;

[0025] 塔结构型式自上而下是:3m 高效规整填料(精馏段)+20 层微分催化反应精馏塔板(吸收反应段)+10 层微分催化反应精馏塔板(汽提反应段)+3m 高效规整填料(汽提段);

[0026] 塔顶组成(m%):三氯氢硅(TCS):80%,二氯二氢硅(DCS):0.5%,四氯化硅(STC):19.5%;

[0027] 塔底组成(m%):三氯氢硅(TCS):0.0%,二氯二氢硅(DCS):0.0%,四氯化硅(STC):98%,其它 2%。

[0028] 实施例 2

[0029] 二氯二氢硅(DCS)与四氯化硅(STC)摩尔比例:1:1.05;

[0030] 催化反应精馏塔操作压力:0.2MPa;

[0031] 操作温度 :50-105℃ ;

[0032] 塔结构型式自上而下是 :10 层塔板(精馏段)+35 层微分催化反应精馏塔板(吸收反应段)+10 层微分催化反应精馏塔板(汽提反应段)+15 层塔板(汽提段);

[0033] 塔顶组成(m%):三氯氢硅(TCS):97.5%,二氯二氢硅(DCS):0.5%,四氯化硅(STC):2%;

[0034] 塔底组成(m%):三氯氢硅(TCS):0.0%,二氯二氢硅(DCS):0.0%,四氯化硅(STC):98%,其它:2%。

[0035] 实施例 3

[0036] 二氯二氢硅(DCS)与四氯化硅(STC)摩尔比例 :1 :1 ;

[0037] 催化反应精馏塔操作压力 :0.4MPa ;

[0038] 操作温度 :60-115℃ ;

[0039] 塔结构型式自上而下是 :10 层塔板(精馏段)+35 层微分催化反应精馏塔板(吸收反应段)+10 层微分催化反应精馏塔板(汽提反应段)+15 层塔板(汽提段);

[0040] 塔顶组成(m%):三氯氢硅(TCS):97.0%,二氯二氢硅(DCS):1.0%,四氯化硅(STC):2%;

[0041] 塔底组成(m%):三氯氢硅(TCS):0.0%,二氯二氢硅(DCS):0.0%,四氯化硅(STC):98%,其它:2%。

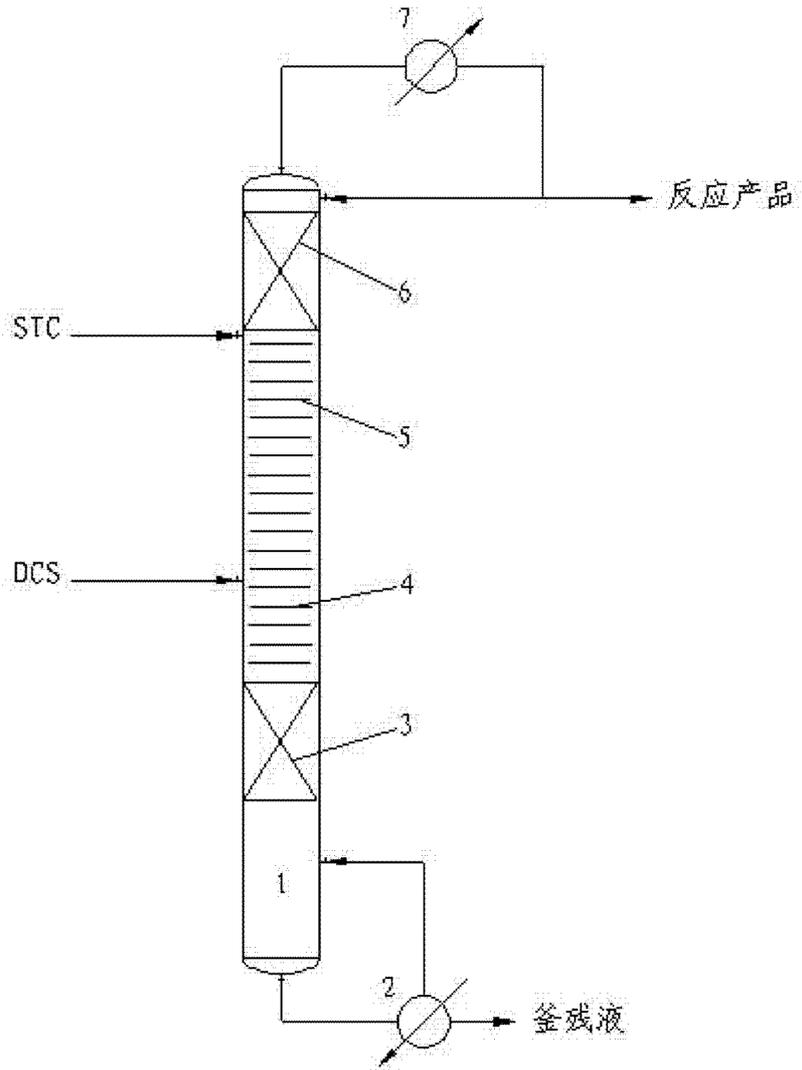


图 1