



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111225873 A

(43)申请公布日 2020.06.02

(21)申请号 201880067043.8

(22)申请日 2018.11.16

(30)优先权数据

2017-223142 2017.11.20 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.04.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2018/042559 2018.11.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02019/098347 JA 2019.05.23

(71)申请人 株式会社德山

地址 日本山口县

(72)发明人 弘田贤次 荻原克弥

(74)专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理有限公司 11728

代理人 刘金峰

(51)Int.Cl.

C01B 33/107(2006.01)

B01J 8/24(2006.01)

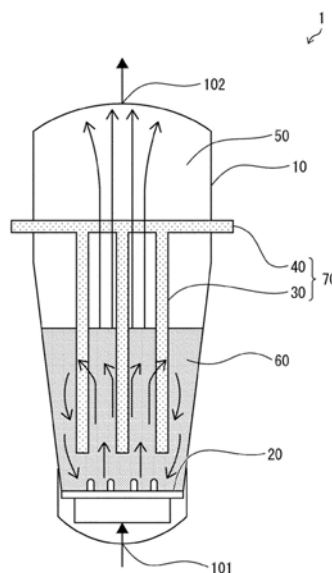
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

反应装置以及三氯硅烷的制造方法

(57)摘要

本发明的目的在于防止反应装置的集管(40)中的应力腐蚀开裂。本发明提供一种用于金属硅粉与氯化氢气体反应而生成三氯硅烷的反应装置,所述反应装置具备冷却器(70),所述冷却器包含多个热介质管(30)和集管(40),所述多个热介质管设置在反应装置内部的流化床(60)内,所述集管设置在反应装置内部的自由空域部(50),所述集管由耐腐蚀性材料构成。



1. 一种反应装置,其用于使金属硅粉与氯化氢气体反应而生成三氯硅烷,其特征在于,所述反应装置具备冷却器,所述冷却器包含多个热介质管和与该热介质管连结的集管,所述多个热介质管设置在反应装置内部的流化床内,所述集管设置在反应装置内部的自由空域部,所述集管由耐腐蚀性材料构成。
2. 根据权利要求1所述的反应装置,其特征在于,所述耐腐蚀性材料至少包含铬、镍以及铁。
3. 一种三氯硅烷的制造方法,其特征在于,具有使用根据权利要求1或2所述的反应装置制造三氯硅烷的工序。

## 反应装置以及三氯硅烷的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及反应装置以及三氯硅烷的制造方法。

### 背景技术

[0002] 作为生产三氯硅烷的方法之一,可列举出流化床式反应装置。通过使作为三氯硅烷的原料的金属硅粉与氯化氢气体在流化床式反应装置的流化床内反应而生成三氯硅烷。设置有用于在三氯硅烷的生成反应时降低流化床式反应装置中的温度的部件。然而,由于金属硅粉是极硬的物质,所以存在所述部件中与流化床接触的部分的磨损的问题。为了解决该问题,例如,在专利文献1中公开了一种技术,其中在与金属硅粉(换言之,流化床)接触的的部分的表面上设置防止磨损单元。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本国公开专利公报“特开2011-184243号公报”

### 发明内容

[0006] 发明要解决的问题

[0007] 然而,为了防止对流化床式反应装置的损伤,仅考虑在三氯硅烷的制造时可以想到的与流化床接触的部分的磨损导致的损伤是不够的。即,本发明人们独立地发现,如后述那样,如果在不与金属硅粉接触的部分(特别是集管(header))中进行腐蚀,并且在集管的腐蚀进行的状态下继续制造三氯硅烷,则在由于三氯硅烷的生成反应而导致反应装置内的温度上升时,会对腐蚀的部位施加热应力,从而会在该腐蚀的部位产生开裂。

[0008] 因此,本发明的一个实施方式的目的,在于防止由于反应装置的集管中的应力导致的腐蚀开裂(在下文中,称为应力腐蚀开裂)。

[0009] 用于解决问题的方法

[0010] 为了解决上述问题,本发明人们深入研究结果发现,不与金属硅粉接触的集管由耐腐蚀性材料构成,从而防止应力腐蚀开裂。即,本发明包含以下结构。

[0011] 一种用于使金属硅粉与氯化氢气体反应而生成三氯硅烷的反应装置,其特征在于,所述反应装置具备冷却器,所述冷却器包含多个热介质管和与该热介质管连结的集管,所述多个热介质管设置在反应装置内部的流化床内,所述集管设置在反应装置内部的自由空域(freeboard)部,所述集管由耐腐蚀性材料构成。

[0012] 发明效果

[0013] 根据本发明,能够防止反应装置的集管中的应力腐蚀开裂。

### 附图说明

[0014] 图1是表示本发明的一实施方式涉及的流化床式反应装置的内部构造的概略图。

## 具体实施方式

[0015] 以下将详细说明本发明的实施方式。另外,除非本说明书中另有规定,表示数值范围的“A~B”是指“A以上(包含A且比A大)B以下(包含B且比B小)”。

[0016] [1. 本发明的概略说明]

[0017] 在制造三氯硅烷的流化床式反应装置中,通过从该反应装置的下部供给的原料气体(氯化氢气体)而使金属硅粉流动而形成流化床。此时,为了进行三氯硅烷的生成反应时的温度控制,所述反应装置具备冷却器,其包含多个热介质管 and 与该热介质管连接的集管。并且,在反应装置内设置的冷却器的热介质管存在于流化床的内部,并在热介质管的表面与金属硅粉接触。因此,关于热介质管,通常,本领域技术人员特别担心与流化床接触的部分的磨损。然而,本发明人们独自进行了深入研究,并且新发现了在流化床式反应装置内部中,除了由与流化床的金属硅粉的接触引起的磨损外,还出现了以下问题。即,本发明人们得到如下发现:(i) 在定期检查等中打开流化床式反应装置时,由空气中的水分而产生盐酸环境;(ii) 由于产生的盐酸环境,腐蚀不在流化床中与金属硅粉接触的部分、而在不与金属硅粉接触的部分(特别是集管)进行。如果在集管的腐蚀进行的状态下继续制造三氯硅烷,则在由三氯硅烷的生成反应而导致反应装置内的温度上升时,由于对腐蚀的部位施加热应力,从而腐蚀的部位会发生应力腐蚀开裂。

[0018] 因此,本发明人们发现,通过由耐腐蚀性材料构成集管,能够防止由上述现象导致的集管中的应力腐蚀开裂。

[0019] [2. 三氯硅烷的制造方法和反应装置]

[0020] 本发明的一实施方式涉及的反应装置是用于使金属硅粉与氯化氢气体反应而生成三氯硅烷的反应装置,其特征在于:所述反应装置具有冷却器,所述冷却器包含多个热介质管与该热介质管连接的集管,所述多个热介质管设置在反应装置内部的流化床内,所述集管设置在反应装置内部的自由空域部,所述集管由耐腐蚀性材料构成。此外,本发明的一实施方式涉及三氯硅烷的制造方法的特征在于,具有使用所述反应装置制造三氯硅烷的工序。

[0021] 以下,对三氯硅烷的制造方法以及反应装置的概要进行说明。三氯硅烷( $\text{SiHCl}_3$ )能够通过使金属硅粉与氯化氢( $\text{HCl}$ )反应而制造。此外,三氯硅烷能够使用流化床式反应装置1制造。

[0022] 图1是表示流化床式反应装置1的内部构造的示意图。流化床式反应装置1具备反应容器10、分散盘20、以及冷却器70。在流化床式反应装置1中,向反应容器10的内部供给金属硅粉,从形成在反应容器10的底部的气体供给口101向反应容器10的内部供给与金属硅粉反应的氯化氢气体。分散盘20设置在反应容器10的气体供给口101之上,使向反应容器10的内部供给的氯化氢气体分散。

[0023] 流化床式反应装置1使反应容器10的内部的金属硅粉通过氯化氢气体流动并同时反应(以下,将发生该反应的部位称为流化床60)。从反应容器10的出口102取出通过金属硅粉与氯化氢气体之间的反应而生成的三氯硅烷。冷却器70由多个热介质管30与集管40构成。热介质管30沿上下方向(与重力平行的方向)设置。集管40位于作为反应容器10的上部空间的自由空域部50。

[0024] 热介质管30是使热介质流通的管。集管40是与多个热介质管30连结的管(即,向多

个热介质管30分支的管)。集管40使热介质在热介质管30中分配以及循环。集管40与反应容器10的外部连通,从而能够向反应容器10内的热介质管30供给热介质。热介质在冷却器70的内部流通,从而除去流化床60内因金属硅粉与氯化氢气体的反应产生的反应热。

[0025] 另外,关于直到流化床式反应装置1为止的金属硅粉以及氯化氢气体的流动,记载在例如日本国公开专利公报“特开2011-184242号公报”中,所以根据需要援引该记载,省略说明。此外,关于从流化床式反应装置1取出三氯硅烷后的三氯硅烷的流动,记载在例如日本国公开专利公报“特开2015-089859号公报”中,因此根据需要援引该记载,省略说明。

[0026] 在本说明书中,“金属硅粉”意指包含冶金金属硅、硅铁或多晶硅等金属状态的硅元素的固体物质,可以使用任何已知物质而没有任何限制。此外,这些金属硅粉中可以包含铁化合物等的杂质,并且对其成分以及含量没有特别限制。这种金属硅粉通常,以平均粒径为150~350 $\mu\text{m}$ 左右的细粉末的形态使用。

[0027] 作为用于上述反应的氯化氢,能够使用各种工业上能够得到的氯化氢。

[0028] 上述反应中使用的流化床式反应装置1能够使用已知的装置而没有任何限制。通过使用流化床式反应装置,连续地供给金属硅粉以及氯化氢,能够制造三氯硅烷。金属硅粉以及氯化氢的供给量没有特别限制,只要可以以能够形成流化床的流量的速度供给金属硅粉以及氯化氢即可。

[0029] 关于反应容器10所具有的形状(换言之,反应容器10所具有的侧壁的形状)没有特别限制。例如、反应容器10中包围流化床60的侧壁可以是与反应容器10的高度方向垂直的切面的截面积为恒定的形状(未图示),也可以是朝向上方变大的锥形形状(图1)。例如,在从气体供给口至流化床的上表面的高度的至少80%以上的范围内,侧壁可以为与反应容器的高度方向正交的切面的截面积朝向上方增大的锥形。从能够降低侵蚀的风险并且能够防止局部温度升高的观点来看,反应容器10中包围流化床60的侧壁的形状优选为锥形。

[0030] 考虑反应装置的材料或能力等来适当地确定上述反应中的反应温度,但通常设定在200~500 $^{\circ}\text{C}$ 、特别是250~400 $^{\circ}\text{C}$ 的范围。

[0031] [3.冷却器]

[0032] 如上所述,冷却器70包含热介质管30和集管40。关于冷却器70,下面进一步说明。

[0033] 如图1所示,多个热介质管30可以彼此平行配置。热介质管30的根数能够根据反应容器的大小适当地决定,但是例如可以为20~60根。此外,热介质管30可以是双管。

[0034] 所述热介质没有特别限定,只要可以以期望的冷却速度冷却所述反应热即可,例如,可列举出氮气、水、空气等。从减小热介质管30的直径的观点来看,在热介质为液体的情况下,热介质的沸点优选为300 $^{\circ}\text{C}$ 以上。

[0035] 所述集管40由耐腐蚀性材料构成。根据上述方案,能够防止所述集管40的应力腐蚀开裂。因此,能够提供一种生产三氯硅烷的方法,该方法可以连续地进行三氯硅烷的生成反应,而不必担心冷却器70的集管中的应力腐蚀开裂。在本说明书中,“耐腐蚀性材料”意味着,通过JIS G0576“不锈钢的应力腐蚀开裂试验方法”或者JIS Z2291“金属材料的高温气体腐蚀试验方法”,认为与不锈钢相比,在应力腐蚀开裂方面优异的材料,或者在高温中的抗氧化性极其优异的材料。此外,在本说明书中,部件为“由耐腐蚀性材料构成”是指,包含部件上涂覆有耐腐蚀性材料的情形、部件由耐腐蚀性材料锻造或铸造的情形等。

[0036] 所述耐腐蚀性材料优选至少包含镍,并且更优选至少包含铬、镍以及铁。根据上述

方案,冷却器70(换言之,集管40)显示出更优秀的耐腐蚀性。

[0037] 以下例示相对于耐腐蚀性材料100重量%的各元素的含量。铬的含量优选为10~25重量%,更优选为14~23重量%。镍的含量优选为50~80重量%,更优选为55~76重量%。铁的含量优选为2~10重量%,更优选为3~8重量%。所述铬、所述镍、所述铁可使用工业上能够得到的材料。

[0038] 所述耐腐蚀性材料可以由所述铬、所述镍以及所述铁构成,或者也可以包含上述以外的元素。例如,作为上述以外的元素,可列举出钼和钨。相对于上述耐腐蚀性材料100重量%的钼的含量优选为0~20重量%,更优选为5~17重量%。钨的含量优选0~5重量%、更加优选为0~4重量%。

[0039] 此外,作为上述以外的元素,例如可列举出钒、碳、钴、铌、钽、铜等。在所述耐腐蚀性材料包含这些元素的情况下,只要在集管40能够实现优异的耐腐蚀性的范围内,这些元素的混合比是任意的。作为这些元素,可以使用工业上能够获得的元素。

[0040] 作为这种耐腐蚀材料的具体示例,可列举出哈氏合金C276、哈氏合金C22、因康镍合金625和因康镍合金600等。首先,从耐腐蚀性的观点出发,耐腐蚀性材料更优选为哈氏合金C22。另外,哈氏合金C276包含约57重量%的镍、约16重量%的铬、约16重量%的钼、约2.5重量%的钴、约5.0重量%的铁、约4.0重量%的钨、约0.01重量%的碳。此外,哈氏合金C22包含约56重量%的镍、约22重量%的铬、约13重量%的钼、约2.5重量%的钴、约3.0重量%的铁、约3.0重量%的钨、约0.01重量%的碳。此外,因康镍合金625包含约61重量%的镍、约22重量%的铬、约9重量%的钼、约4.2重量%的铁、约0.01重量%的碳。此外,因康镍合金600包含约76重量%的镍、约15重量%的铬、约7.6重量%的铁、约0.2重量%的铜、约0.02重量%的碳。

[0041] 关于构成热介质管30的材质无特别限定,但在考虑铸造工序的情况下,优选热介质管30具有与集管40相同的材质(换言之,耐腐蚀性材料)。通过包含上述特征,能够通过简易的工序得到冷却器70。

[0042] 本发明不限于上述实施方式,在权利要求所示的范围内可以进行各种修改,并且通过适当地组合在不同实施方式中分别公开的技术手段而获得的实施方式也包括在本发明的技术范围内。

[0043] <总结>

[0044] [1]一种用于使金属硅粉与氯化氢气体反应而生成三氯硅烷的反应装置,其特征在于,所述反应装置具备冷却器,所述冷却器包含多个热介质管和与该热介质管连结的集管,所述多个热介质管设置在反应装置内部的流化床内,所述集管设置在反应装置内部的自由空域部,所述集管由耐腐蚀性材料构成。

[0045] [2]一种反应装置,其特征在于,所述耐腐蚀性材料至少包含铬、镍和铁。

[0046] [3]一种三氯硅烷的制造方法,其特征在于,具有使用[1]或者[2]中记载的反应装置制造三氯硅烷的工序。

[0047] 实施例

[0048] 以下,关于本发明的方法示出实施例以进一步具体地说明,但本发明不限于这些实施例。

[0049] (实施例1)

[0050] 通过运行具备由哈氏合金C276构成的热介质管以及集管的流化床式反应装置330天,进行三氯硅烷的制造。

[0051] 之后,使反应停止,打开流化床式反应装置,目视检查热介质管以及集管有无损伤。

[0052] (比较例1)

[0053] 除了使用由不锈钢构成的热介质管以及集管代替由哈氏合金C276构成的热介质管以及集管以外,与实施例1相同地操作,检查热介质管以及集管有无损伤。

[0054] (结果)

[0055] 在实施例1中,在热介质管以及集管上未发现损伤(渗透检测显示痕迹)。另一方面,在比较例1中,在热介质管以及集管上观察到损伤(渗透检测显示痕迹)。

[0056] 工业适用性

[0057] 本发明能够用于流化床式反应装置中的三氯硅烷的制造。

[0058] 附图标记说明

[0059] 1 流化床式反应装置

[0060] 10 反应容器

[0061] 20 分散盘

[0062] 30 热介质管

[0063] 40 集管

[0064] 50 自由空域部

[0065] 60 流化床

[0066] 70 冷却器

[0067] 101 气体供给口

[0068] 102 出口

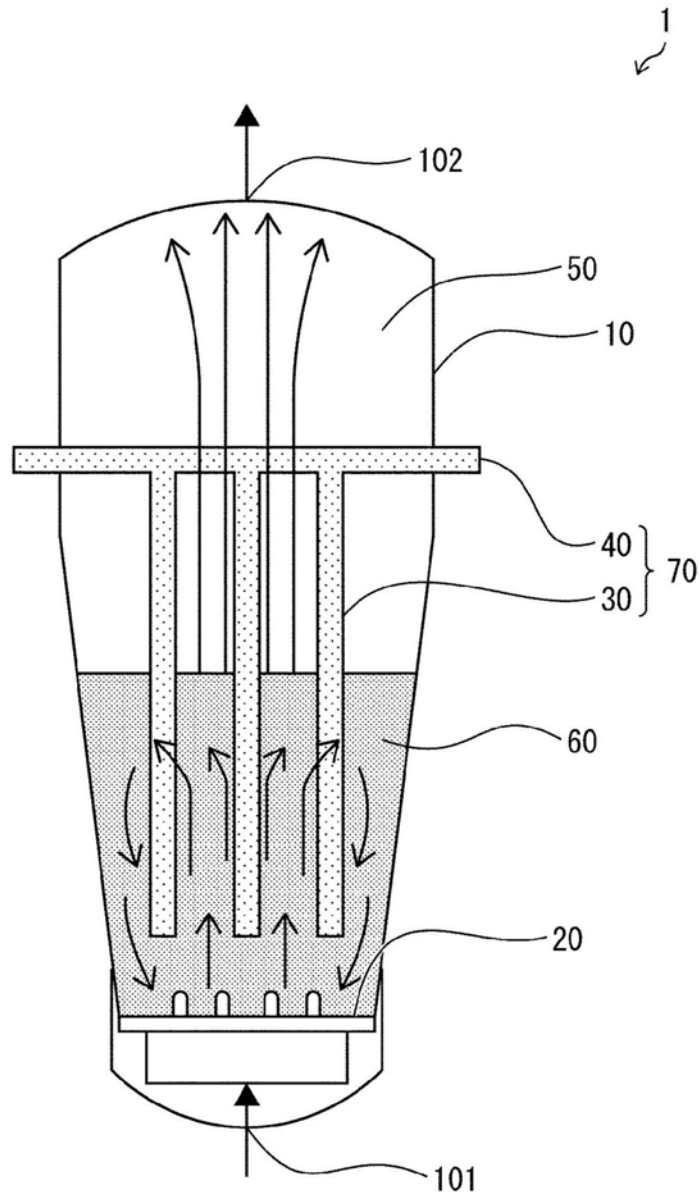


图1