



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103449444 B

(45) 授权公告日 2015. 10. 28

(21) 申请号 201310373771. 0

审查员 卫立现

(22) 申请日 2013. 08. 23

(73) 专利权人 中国恩菲工程技术有限公司

地址 100038 北京市海淀区复兴路 12 号

(72) 发明人 万焯 张升学 严大洲 毋克力

肖荣辉 汤传斌 杨永亮

(74) 专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事

务所(普通合伙) 11201

代理人 宋合成

(51) Int. Cl.

C01B 33/04(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 102548628 A , 2012. 07. 04, 权利要求
1-13.

CN 102951646 A , 2013. 03. 06, 权利要求 1.

US 4340574 1982. 07. 20, 权利要求 1-7, 附
图 1-4.

权利要求书3页 说明书14页 附图6页

(54) 发明名称

纯化硅烷的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种纯化硅烷的方法, 该方法包括: 对硅烷进行第二精馏纯化处理, 以便获得经过纯化的硅烷气体和四氯化硅, 其中, 所述硅烷以歧化反应产物的形式提供, 所述第二精馏纯化处理是在低温精馏塔中进行的, 其中所述低温精馏塔中的温度为 $-60 \sim -80$ 摄氏度, 压力为 $0.6 \sim 1.0$ MPa, 回流比为 $5 \sim 20:1$ 。利用该方法能够有效地纯化硅烷, 并且该方法工艺简单、安全、节能环保、成本低, 且经过纯化的硅烷纯度高, 产生的废渣能够再利用。

1. 一种纯化硅烷的方法,其特征在于,包括:

对硅烷进行第二精馏纯化处理,以便获得经过纯化的硅烷气体和四氯化硅,

其中,

所述硅烷以歧化反应产物的形式提供,

所述第二精馏纯化处理是在低温精馏塔中进行的,其中所述低温精馏塔中的温度为 $-60 \sim -80$ 摄氏度,压力为 $0.6 \sim 1.0$ MPa,回流比为 $5 \sim 20:1$,

其中,所述歧化反应产物是通过以下步骤获得的:

使硅粉、氢气以及选自氯化氢与四氯化硅的至少一种发生氯氢化合成反应,以便获得包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物;

对所述包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物进行第一精馏纯化处理,以便获得三氯氢硅和第一精馏残液;以及

使所述三氯氢硅发生歧化反应,以便获得包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物,

所述第一精馏纯化处理是利用串联的多个精馏塔进行的,其中,在每个精馏塔中,用于进行精馏处理的物料均为沿所述精馏塔的轴向方向自下而上运动,

所述第一精馏纯化处理是利用串联的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔进行的,

所述第一精馏塔的精馏温度为 $60 \sim 100$ 摄氏度,压力为 0.2 MPa,回流比为 $10 \sim 50:1$;所述第二精馏塔的精馏温度为 $100 \sim 140$ 摄氏度,压力为 0.5 MPa,回流比为 $20 \sim 50:1$;所述第三精馏塔的精馏温度为 $60 \sim 80$ 摄氏度,压力为 0.2 MPa,回流比为 $20 \sim 50:1$ 。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,在存在镍基催化剂或铜基催化剂时,使包含四氯化硅和氢气的气体混合物与硅粉接触,以便发生所述氯氢化合成反应。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物中,四氯化硅和氢气的摩尔比为 $1:2 \sim 5$ 。

4. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述氯氢化合成反应是在 $500 \sim 550$ 摄氏度的温度下进行的。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于,所述氯氢化合成反应是在 $500 \sim 550$ 摄氏度, $1.5 \sim 3.5$ MPa的条件下进行的。

6. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物中所述四氯化硅的至少一部分是通过三氯氢硅进行歧化反应而获得的。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,将第二精馏纯化处理获得的四氯化硅用于所述氯氢化合成反应。

8. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于,所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物是通过下列步骤获得的:

将四氯化硅液体与氢气进行混合,得到气液混合物;

利用所述氯氢化合成反应产物对所述气液混合物进行热交换处理,以便获得经过预热的气液混合物和经过冷却的氯氢化合成反应产物;以及

利用电阻加热器,对经过预热的气液混合物进行加热,以便获得所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,进一步包括:

将所述经过冷却的氯氢化合成反应产物进行除尘处理;

将经过除尘处理的氯氢化合成反应产物进行冷凝,以便分别回收氢气和氯硅烷液体,所述氯硅烷液体包含三氯氢硅和四氯化硅;以及

将所述氯硅烷液体用于所述第一精馏纯化处理。

10. 根据权利要求 9 所述的方法,其特征在于,将所述氢气返回用于进行所述氯氢化合成反应。

11. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述歧化反应是在 50 ~ 80 摄氏度, 0.2 ~ 0.6MPa 的条件下进行的。

12. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述歧化反应是在歧化反应器中进行的,所述歧化反应器进一步包括:

歧化反应器本体,所述歧化反应器本体内限定出歧化反应空间,并且所述歧化反应空间中设置有催化剂层;

三氯氢硅进料口,所述三氯氢硅进料口设置在所述催化剂层的下方,用于向所述歧化反应空间中供给三氯氢硅;以及

歧化反应产物出料口,所述歧化反应产物出料口设置在所述催化剂层的上方,用于将所形成的包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物排出所述歧化反应器。

13. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,进一步包括:

使所述经过纯化的硅烷气体在还原炉中发生热解反应,其中,所述还原炉中设置有硅芯作为晶体沉积的载体,以便获得多晶硅。

14. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于,将第二精馏纯化处理获得的所述经过纯化的硅烷气体以液体形式采集储存,并且在进入还原炉中发生热解反应之前,预先将液体形式的硅烷在汽化器中进行汽化处理。

15. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于,所述还原炉为钟罩式还原炉。

16. 根据权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述还原炉内设置有 12、24 或 36 对硅棒。

17. 根据权利要求 15 所述的方法,其特征在于,所述还原炉内的温度为 750 ~ 900 摄氏度,压力为 0.15 ~ 0.30MPa。

18. 根据权利要求 1 所述的方法,其特征在于,进一步包括:

将所述第一精馏残液进行闪蒸处理,以便获得四氯化硅气体和固体残渣;

将所述四氯化硅气体进行冷凝处理,以便获得四氯化硅液体;

将所述四氯化硅液体用于所述氯氢化合成反应;以及

将所述固体残渣依次进行碱液水解中和处理以及压滤处理。

19. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于,进一步包括:

将所述还原炉中的还原尾气进行压缩至压力为 6.0 ~ 10.0MPa;

将经过压缩的还原尾气冷凝至温度为 -100 ~ -120 摄氏度,以便将硅烷气体冷凝为硅烷液体,并获得氢气;以及

将所述氢气用于所述氯氢化合成反应。

20. 根据权利要求 13 所述的方法,其特征在于,进一步包括:

将各步骤中所产生的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气进行压缩至压力为 0.25 ~ 0.50MPa,并进一步冷却至 -15 ~ -30 摄氏度的温度,以便获得氯硅烷液体和剩余气体;

将所述氯硅烷液体进行所述第一精馏纯化处理；
将所述剩余气体进行淋洗，以便获得经过淋洗的气体和淋洗水；以及
利用碱液对所述淋洗水进行中和，对中和后液进行压滤，以便得到中和水和滤渣。

21. 根据权利要求 20 所述的方法，其特征在于，将所述中和水用于对所述剩余气体进行淋洗。

纯化硅烷的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及光伏产业技术领域,具体地,涉及纯化硅烷的方法。

背景技术

[0002] 太阳能作为一种可再生清洁能源受到了全球的重视,利用太阳能资源来发电的技术已经被认为是当今全球最有发展前景的新能源技术。因而,以太阳能发电技术为核心的光伏产业在 21 世纪初得到了迅猛的发展。多晶硅作为光伏产业的主要原材料,随着光伏行业的快速发展,其需求大幅增加。进而,生产多晶硅的主要原料——硅烷的需求也随之增加。但是,现阶段制备硅烷的工艺,其产物中杂质多,硅烷纯度较低,因而,需要进一步纯化。

[0003] 然而,现阶段纯化硅烷的方法仍有待改进。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种低成本节能型纯化硅烷的方法。

[0005] 根据本发明的一个方面,本发明提出了一种纯化硅烷的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:对硅烷进行第二精馏纯化处理,以便获得经过纯化的硅烷气体和四氯化硅,其中,所述硅烷以歧化反应产物的形式提供,所述第二精馏纯化处理是在低温精馏塔中进行的,其中所述低温精馏塔中的温度为 $-60 \sim -80$ 摄氏度,压力为 $0.6 \sim 1.0$ MPa,回流比为 $5 \sim 20:1$ 。

[0006] 发明人惊奇地发现,利用该方法能够有效地纯化硅烷,并且该方法工艺简单、安全、节能环保、成本低,且经过纯化的硅烷纯度高,产生的废渣能够再利用。

[0007] 另外,根据本发明上述实施例的纯化硅烷的方法还可以具有如下附加的技术特征:

[0008] 根据本发明的实施例,所述歧化反应产物是通过以下步骤获得的:使硅粉、氢气以及选自氯化氢与四氯化硅的至少一种发生氯氢化合成反应,以便获得包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物;对所述包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物进行第一精馏纯化处理,以便获得三氯氢硅和第一精馏残液;以及使所述三氯氢硅发生歧化反应,以便获得包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物。

[0009] 根据本发明的实施例,在存在镍基催化剂或铜基催化剂时,使包含四氯化硅和氢气的气体混合物与硅粉接触,以便发生所述氯氢化合成反应。由此,能够有效提高氯氢化合成反应的效率,有利于后续步骤进行。

[0010] 根据本发明的实施例,所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物中,四氯化硅和氢气的摩尔比为 $1:2 \sim 5$ 。由此,氯氢化合成反应的效率显著提高,有利于后续步骤进行。

[0011] 根据本发明的实施例,所述氯氢化合成反应是在 $500 \sim 550$ 摄氏度的温度下进行的。由此,氯氢化合成反应的效率高,有利于后续步骤进行。

[0012] 根据本发明的实施例,所述氯氢化合成反应是在 $500 \sim 550$ 摄氏度, $1.5 \sim 3.5$ MPa

的条件下进行的。由此，氯氢化合成反应安全、效率高，有利于后续步骤进行。

[0013] 根据本发明的实施例，所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物中所述四氯化硅的至少一部分是通过将三氯氢硅进行歧化反应而获得的。由此，即将歧化反应产物中的四氯化硅进行了循环利用，从而能够实现节能环保，降低成本的目的。

[0014] 根据本发明的实施例，将第二精馏纯化处理获得的四氯化硅用于所述氯氢化合成反应。由此，将第二精馏纯化处理的产物中的四氯化硅进行了循环利用，从而能够实现节能环保，降低成本的目的。

[0015] 根据本发明的实施例，所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物是通过下列步骤获得的：将四氯化硅液体与氢气进行混合，得到气液混合物；利用所述氯氢化合成反应产物对所述气液混合物进行热交换处理，以便获得经过预热的气液混合物和经过冷却的氯氢化合成反应产物；以及利用电阻加热器，对经过预热的气液混合物进行加热，以便获得所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物。由此，能够在耗能最少的情况下同时实现对氯氢化合成反应产物的冷却以及对气液混合物进行预热，并且能够有效获得包含四氯化硅和氢气的气体混合物，为后续循环中的氯氢化合成反应提供原料，从而能够有效实现节能环保，降低成本的目的。

[0016] 根据本发明的实施例，进一步包括：将所述经过冷却的氯氢化合成反应产物进行除尘处理；将经过除尘处理的氯氢化合成反应产物进行冷凝，以便分别回收氢气和氯硅烷液体，所述氯硅烷液体包含三氯氢硅和四氯化硅；以及将所述氯硅烷液体用于所述第一精馏纯化处理。由此，经过冷却的氯氢化合成反应产物通过上述处理后，即可获得氯硅烷液体和氢气，而氯硅烷液体和氢气能够被分别供给至本发明的方法的相应步骤，进行再次循环利用，从而能够有效实现节能环保，降低成本的目的。

[0017] 根据本发明的实施例，将所述氢气返回用于进行所述氯氢化合成反应。由此，能够将氢气再利用，为氯氢化合成反应提供原料，节能环保，且能够降低生产成本。

[0018] 根据本发明的实施例，所述第一精馏纯化处理是利用串联的多个精馏塔进行的，其中，在每个精馏塔中，用于进行精馏处理的物料均为沿所述精馏塔的轴向方向自下而上运动。由此，能够有效提高精馏纯化处理的效率，有利于后续步骤的进行。

[0019] 根据本发明的实施例，所述第一精馏纯化处理是利用串联的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔进行的。由此，能够同时保证适宜的生产成本及较高的精馏纯化效率，有利于后续步骤的进行。

[0020] 根据本发明的实施例，所述第一精馏塔的精馏温度为 60 ~ 100 摄氏度，压力为 0.2MPa，回流比为 10 ~ 50:1；所述第二精馏塔的精馏温度为 100 ~ 140 摄氏度，压力为 0.5MPa，回流比为 20 ~ 50:1；所述第三精馏塔的精馏温度为 60 ~ 80 摄氏度，压力为 0.2MPa，回流比为 20 ~ 50:1。由此，能够保证安全生产，且耗能少、生产成本低、精馏纯化效率高、效果好，有利于后续步骤的进行。

[0021] 根据本发明的实施例，所述歧化反应是在 50 ~ 80 摄氏度，0.2 ~ 0.6MPa 的条件下进行的。由此，生产安全，且耗能少、生产成本低、歧化反应效率高、效果好，有利于后续步骤的进行。

[0022] 根据本发明的实施例，所述歧化反应是在歧化反应器中进行的，所述歧化反应器进一步包括：歧化反应器本体，所述歧化反应器本体内限定出歧化反应空间，并且所述歧化

反应空间中设置有催化剂层；三氯氢硅进料口，所述三氯氢硅进料口设置在所述催化剂层的下方，用于向所述歧化反应空间中供给三氯氢硅；以及歧化反应产物出料口，所述歧化反应产物出料口设置在所述催化剂层的上方，用于将所形成的包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物排出所述歧化反应器。由此，歧化反应效率高、效果好，且生产安全、耗能少、成本低、有利于后续步骤的进行。

[0023] 根据本发明的实施例，进一步包括：使所述经过纯化的硅烷气体在还原炉中发生热解反应，其中，所述还原炉中设置有硅芯作为晶体沉积的载体，以便获得多晶硅。

[0024] 由此，本发明获得的经过纯化的高纯度硅烷能够有效用于电子级多晶硅的生产，进而本发明的纯化硅烷的方法（即第二精馏纯化处理）与上述的氯氢化合成反应、第一精馏纯化处理、歧化反应以及热解反应步骤结合即可有效地构成新的电子级多晶硅制备工艺，且该工艺生产成本低、耗能少、节能环保，生产的多晶硅纯度非常高。

[0025] 根据本发明的实施例，将第二精馏纯化处理获得的所述经过纯化的硅烷气体以液体形式采集储存，并且在进入还原炉中发生热解反应之前，预先将所述液体形式的硅烷在汽化器中进行汽化处理。由此，有利于热解反应进行，从而能够有效制备获得多晶硅，并且成本低、需能少，节能环保，且热解反应效率高。

[0026] 根据本发明的实施例，所述还原炉为钟罩式还原炉。由此，热解反应效率高，效果好，制备获得的电子级多晶硅纯度高。

[0027] 根据本发明的实施例，所述还原炉内设置有 12、24 或 36 对硅棒。由此，采用硅芯作为载体。进一步，根据本发明的实施例，还原炉内还设置有与硅芯对数一致的冷却夹套，从而，有利于硅烷气裂解沉积，制备获得高纯的电子级多晶硅。

[0028] 根据本发明的实施例，所述还原炉内的温度为 750 ~ 900 摄氏度，压力为 0.15 ~ 0.30MPa。由此，热解反应效率高，效果好，且反应安全，制备获得的电子级多晶硅纯度高。

[0029] 根据本发明的实施例，进一步包括：将所述第一精馏残液进行闪蒸处理，以便获得四氯化硅气体和固体残渣；将所述四氯化硅气体进行冷凝处理，以便获得四氯化硅液体；将所述四氯化硅液体用于所述氯氢化合成反应；以及将所述固体残渣依次进行碱液水解中和处理以及压滤处理。由此，能够有效实现第一精馏残液的循环再利用，从而达到节能环保，降低成本的目的。

[0030] 根据本发明的实施例，进一步包括：将所述还原炉中的还原尾气进行压缩至压力为 6.0 ~ 10.0MPa；将经过压缩的还原尾气冷凝至温度为 -100 ~ -120 摄氏度，以便将硅烷气体冷凝为硅烷液体，并获得氢气；以及将所述氢气用于所述氯氢化合成反应。由此，能够有效对还原尾气进行处理，实现无污染排放，保证清洁生产，并实现还原尾气的循环再利用，从而达到节能环保，降低成本的目的。

[0031] 根据本发明的实施例，进一步包括：将各步骤中所产生的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气进行压缩至压力为 0.25 ~ 0.50MPa，并进一步冷却至 -15 ~ -30 摄氏度的温度，以便获得氯硅烷液体和剩余气体；将所述氯硅烷液体进行所述第一精馏纯化处理；将所述剩余气体进行淋洗，以便获得经过淋洗的气体 and 淋洗水；以及利用碱液对所述淋洗水进行中和，对中和后液进行压滤，以便得到中和水和滤渣。由此，能够有效对各步骤中所产生的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气进行处理，实现无污染排放，保证清洁生产，并实现尾气的循环再利用，从而达到节能环保，降低成本的目的。

[0032] 根据本发明的实施例,将所述中和水用于对所述剩余气体进行淋洗。由此,能够将中和水进行循环利用,从而降低生产成本,并实现无污染排放,保证清洁生产。

[0033] 需要说明的是,相对于现有技术,本发明的纯化硅烷的方法具有以下优点:

[0034] 1、整个工艺系统安全稳定,工艺简单,节能环保,且可实现。

[0035] 2、生产成本低、纯化获得的硅烷纯度高,能够达到 9N 以上。

[0036] 3、本发明的纯化硅烷的方法(即第二精馏纯化处理)可以与前述的氯氢化合成反应、第一精馏纯化处理、歧化反应以及热解反应步骤有效结合,从而构成新的电子级多晶硅制备工艺,且该电子级多晶硅制备工艺能够实现将三氯氢硅一步歧化为硅烷气;硅烷气与氯硅烷易分离,提纯后纯度高;硅烷气裂解温度较低,能耗较低,生产成本较低;制备的多晶硅为电子级多晶硅,纯度高,能够达到 9N-11N;排放的尾气及废渣均符合环保要求,为多晶硅清洁生产方法。

[0037] 本发明的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出,部分将从下面的描述中变得明显,或通过本发明的实践了解到。

附图说明

[0038] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

[0039] 图 1 显示了根据本发明一个实施例的制备多晶硅的方法的流程示意图;

[0040] 图 2 显示了根据本发明一个实施例的制备多晶硅的方法的流程示意图;

[0041] 图 3 显示了根据本发明一个实施例的用于制备多晶硅的设备的结构示意图;

[0042] 图 4-图 11 分别显示了根据本发明一个实施例的用于制备多晶硅的设备的局部结构示意图。

具体实施方式

[0043] 下面详细描述本发明的实施例,所述实施例的示例在附图中示出,其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0044] 在本发明的描述中,术语“轴向”、“上”、“下”、“顶”、“底”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明而不是要求本发明必须以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。

[0045] 在本发明中,除非另有明确的规定和限定,术语“相连”、“连接”、“固定”等术语应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或一体地连接;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0046] 在本发明中,除非另有明确的规定和限定,第一特征在第二特征之“上”或之“下”可以包括第一和第二特征直接接触,也可以包括第一和第二特征不是直接接触而是通过它们之间的另外的特征接触。而且,第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”包括第一特征在第二特征正上方和斜上方,或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征

在第二特征“之下”、“下方”和“下面”包括第一特征在第二特征正下方和斜下方,或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

[0047] 需要说明的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。

[0048] 根据本发明的一个方面,本发明提出了一种纯化硅烷的方法。根据本发明的实施例,该方法包括:对硅烷进行第二精馏纯化处理,以便获得经过纯化的硅烷气体和四氯化硅,其中,所述硅烷以歧化反应产物的形式提供,所述第二精馏纯化处理是在低温精馏塔中进行的,其中所述低温精馏塔中的温度为 $-60 \sim -80$ 摄氏度,压力为 $0.6 \sim 1.0$ MPa,回流比为 $5 \sim 20:1$ 。

[0049] 发明人惊奇地发现,利用该方法能够有效地纯化硅烷,并且该方法工艺简单、安全、节能环保、成本低,且经过纯化的硅烷纯度高,产生的废渣能够再利用。

[0050] 根据本发明的实施例,所述歧化反应产物是通过以下步骤获得的:使硅粉、氢气以及选自氯化氢与四氯化硅的至少一种发生氯氢化合成反应,以便获得包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物;对所述包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物进行第一精馏纯化处理,以便获得三氯氢硅和第一精馏残液;以及使所述三氯氢硅发生歧化反应,以便获得包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物。进而,本发明的纯化硅烷的方法可以进一步包括氯氢化合成反应、第一精馏纯化处理、歧化反应步骤。

[0051] 此外,根据本发明的实施例,本发明的纯化硅烷的方法还可以进一步包括热解反应步骤,即:使所述经过纯化的硅烷气体在还原炉中发生热解反应,其中,所述还原炉中设置有硅芯作为晶体沉积的载体,以便获得多晶硅。

[0052] 由此,本发明获得的经过纯化的高纯度硅烷能够有效用于电子级多晶硅的生产,进而本发明的纯化硅烷的方法(即第二精馏纯化处理)与上述的氯氢化合成反应、第一精馏纯化处理、歧化反应以及热解反应步骤结合即可有效地构成新的电子级多晶硅制备工艺,且该工艺生产成本低、耗能少、节能环保,生产的多晶硅纯度非常高。

[0053] 从而,根据本发明的另一方面,本发明还提出了一种制备多晶硅的方法。根据本发明的实施例,参照图1和图2,该方法包括以下步骤:

[0054] S100:氯氢化合成反应

[0055] 首先,使硅粉、氢气以及选自氯化氢与四氯化硅的至少一种发生氯氢化合成反应,以便获得包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物。其中,该步骤主要涉及的化学反应为:

[0056] $3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{Si} \longrightarrow 4\text{SiHCl}_3$ 。

[0057] 根据本发明的实施例,氯氢化合成反应的条件不受特别限制。根据本发明的一些具体示例,可以在存在镍基催化剂或铜基催化剂时,使包含四氯化硅和氢气的气体混合物与硅粉接触,以便发生所述氯氢化合成反应。由此,能够有效提高氯氢化合成反应的效率,有利于后续步骤进行。其中,包含四氯化硅和氢气的气体混合物中四氯化硅和氢气的比例不受特别限制。根据本发明的实施例,所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物中,四氯化硅和氢气的摩尔比为 $1:2 \sim 5$ 。由此,氯氢化合成反应的效率显著提高,有利于后续步骤进行。

[0058] 根据本发明的实施例,包含四氯化硅和氢气的气体混合物的获得方法不受特别限制。根据本发明的一些实施例,该包含四氯化硅和氢气的气体混合物可以通过下列步骤获

得：将四氯化硅液体与氢气进行混合，得到气液混合物；利用所述氯氢化合成反应产物对所述气液混合物进行热交换处理，以便获得经过预热的气液混合物和经过冷却的氯氢化合成反应产物；以及利用电阻加热器，对经过预热的气液混合物进行加热，以便获得所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物。由此，能够在耗能最少的情况下同时实现对氯氢化合成反应产物的冷却以及对气液混合物进行预热，并且能够有效获得包含四氯化硅和氢气的气体混合物，为后续循环中的氯氢化合成反应提供原料，从而能够有效实现节能环保，降低成本的目的。

[0059] 此外，针对经过冷却的氯氢化合成反应产物，还可以进行进一步处理。根据本发明的实施例，上述的本发明的方法可以进一步包括：将所述经过冷却的氯氢化合成反应产物进行除尘处理；将经过除尘处理的氯氢化合成反应产物进行冷凝，以便分别回收氢气和氯硅烷液体，所述氯硅烷液体包含三氯氢硅和四氯化硅；以及将所述氯硅烷液体用于所述第一精馏纯化处理。由此，经过冷却的氯氢化合成反应产物通过上述处理后，即可获得氯硅烷液体和氢气，而氯硅烷液体和氢气能够被分别供给至多晶硅制备工艺中后续的相应步骤，进行再次循环利用，从而能够有效实现节能环保，降低成本的目的。而针对回收获得的氢气，根据本发明的实施例，可以将所述氢气返回用于进行所述氯氢化合成反应。由此，能够将氢气再利用，为氯氢化合成反应提供原料，节能环保，且能够降低生产成本。

[0060] 根据本发明的实施例，氯氢化合成反应的温度和压力不受特别限制，只要能够有效进行反应，获得包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物即可。根据本发明的一些实施例，所述氯氢化合成反应是在 500 ~ 550 摄氏度的温度下进行的。由此，氯氢化合成反应的效率高，有利于后续步骤进行。根据本发明的实施例，所述氯氢化合成反应是在 500 ~ 550 摄氏度，1.5 ~ 3.5MPa 的条件下进行的。由此，氯氢化合成反应安全、效率高，有利于后续步骤进行。

[0061] 另外，氯氢化合成反应所采用的四氯化硅的来源不受特别限制，可以直接提供，也可以从后续步骤的反应产物或废液中分离获得。根据本发明的实施例，所述四氯化硅的至少一部分是通过三氯氢硅进行歧化反应而获得的。由此，即将多晶硅制备工艺中后续歧化反应产物中的四氯化硅进行了循环利用，从而能够实现节能环保，降低成本的目的。根据本发明的另一些实施例，还可以从后续第一精馏纯化处理步骤中产生的包含四氯化硅的第一精馏残液中分离获得。由此，能够有效实现生产废液的循环再利用，从而达到节能环保，降低成本的目的。

[0062] S200：第一精馏纯化处理

[0063] 其次，对上述获得的包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物进行第一精馏纯化处理，以便获得三氯氢硅和第一精馏残液。

[0064] 根据本发明的实施例，第一精馏纯化处理所采用的装置不受特别限制，只要能够有效实现对包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物的第一精馏纯化处理即可。根据本发明的一些实施例，所述第一精馏纯化处理是利用串联的多个精馏塔进行的，其中，在每个精馏塔中，用于进行精馏处理的物料均为沿所述精馏塔的轴向方向自下而上运动。由此，能够有效提高精馏纯化处理的效率，有利于后续步骤的进行。根据本发明的一些优选实施例，所述第一精馏纯化处理是利用串联的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔进行的。由此，能够同时保证适宜的生产成本及较高的精馏纯化效率，有利于后续步骤的进行。其中，第一精馏纯

化处理的条件即各精馏塔内的反应条件不受特别限制,只要能够从包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物中有效纯化获得三氯氢硅即可。根据本发明的实施例,所述第一精馏塔的精馏温度为 60 ~ 100 摄氏度,压力为 0.2MPa,回流比为 10 ~ 50:1;所述第二精馏塔的精馏温度为 100 ~ 140 摄氏度,压力为 0.5MPa,回流比为 20 ~ 50:1;所述第三精馏塔的精馏温度为 60 ~ 80 摄氏度,压力为 0.2MPa,回流比为 20 ~ 50:1。由此,能够保证安全生产,且耗能少、生产成本低、精馏纯化效率高、效果好,能够提纯获得纯度为 99% 以上的三氯氢硅,有利于后续步骤的进行。

[0065] 此外,还可以对第一精馏纯化处理产生的废液即第一精馏残液进行进一步处理。根据本发明的实施例,进一步包括:将所述第一精馏残液进行闪蒸处理,以便获得四氯化硅气体和固体残渣;将所述四氯化硅气体进行冷凝处理,以便获得四氯化硅液体;将所述四氯化硅液体用于所述氯氢化合成反应;以及将所述固体残渣依次进行碱液水解中和处理以及压滤处理。由此,能够有效实现第一精馏残液的循环再利用,从而达到节能环保,降低成本的目的。其中,当第一精馏纯化处理是利用上面所述的串联的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔进行时,第一精馏残液即为第二精馏塔塔底部排出的残液。

[0066] S300:歧化反应

[0067] 接着,使所述三氯氢硅发生歧化反应,以便获得包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物。其中,该步骤主要涉及的化学反应为: $4\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + 3\text{SiCl}_4$ 。

[0068] 根据本发明的实施例,歧化反应的条件不受特别限制,只要能够安全地进行三氯氢硅的歧化反应,有效获得上述歧化反应产物即可。根据本发明的一些具体示例,所述歧化反应是在 50 ~ 80 摄氏度,0.2 ~ 0.6MPa 的条件下进行的。由此,生产安全,且耗能少、生产成本低、歧化反应效率高、效果好,有利于后续步骤的进行。

[0069] 另外,进行歧化反应的装置也不受特别限制,只要能够保证生产安全、高效地进行即可。根据本发明的实施例,所述歧化反应是在歧化反应器中进行的,所述歧化反应器可以进一步包括:歧化反应器本体、三氯氢硅进料口和歧化反应产物出料口。根据本发明的一些具体示例,上述歧化反应器本体内限定出歧化反应空间,并且所述歧化反应空间中设置有催化剂层;所述三氯氢硅进料口设置在所述催化剂层的下方,用于向所述歧化反应空间中供给三氯氢硅;所述歧化反应产物出料口设置在所述催化剂层的上方,用于将所形成的包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物排出所述歧化反应器。由此,歧化反应效率高、效果好,且生产安全、耗能少、成本低、有利于后续步骤的进行。

[0070] S400:第二精馏纯化处理

[0071] 接下来,对所述歧化反应产物进行第二精馏纯化处理,以便获得经过纯化的硅烷气体和四氯化硅。

[0072] 根据本发明的实施例,进行第二精馏纯化处理的装置及所需条件不受特别限制。根据本发明的一些具体示例,所述第二精馏纯化处理是在低温精馏塔中进行的,其中,所述低温精馏塔中的温度为 -60 ~ -80 摄氏度,压力为 0.6 ~ 1.0MPa,回流比为 5 ~ 20:1。由此,能够保证生产安全,且耗能少、生产成本低、精馏纯化效率高、效果好,有利于后续步骤的进行。

[0073] 其中,针对第二精馏纯化处理步骤中所产生的四氯化硅残液,可以进行进一步处理。根据本发明的实施例,四氯化硅残液通过处理,获得的四氯化硅用于所述氯氢化合成反

应。由此,有效实现了四氯化硅残液的循环利用,并降低了氯氢化合成反应原料的配给,从而能够实现节能环保,降低成本的目的。

[0074] S500:热解反应

[0075] 然后,使上述获得的经过纯化的硅烷气体在还原炉中发生热解反应,其中,所述还原炉中设置有硅芯作为晶体沉积的载体,以便获得多晶硅。其中,该步骤主要涉及的化学反应为: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$ 。

[0076] 根据本发明的实施例,将上一步骤中获得的所述经过纯化的硅烷气体以液体形式采集储存,并且在进入还原炉中发生热解反应之前,预先将所述液体形式的硅烷在汽化器中进行汽化处理。由此,便于硅烷气体的运输,并有利于热解反应进行,进而能够有效制备获得多晶硅,并且成本低、需能少,节能环保,且热解反应效率高。

[0077] 根据本发明的实施例,热解反应可以采用的还原炉的类型不受特别限制。根据本发明的一些具体示例,所述还原炉为钟罩式还原炉。由此,热解反应效率高,效果好,制备获得的电子级多晶硅纯度高。

[0078] 另外,还原炉中硅棒的数量以及还原炉内的温度、压力条件也不受特别限制,只要有利于热解反应进行即可。根据本发明的实施例,所述还原炉内设置有12、24或36对硅棒。由此,可以采用硅芯作为载体。进一步,根据本发明的实施例,还原炉内还设置有与硅芯对数一致的冷却夹套。从而,有利于硅烷气裂解沉积,制备获得高纯的电子级多晶硅。根据本发明的另一些实施例,所述还原炉内的温度为750~900摄氏度,压力为0.15~0.30MPa。由此,热解反应效率高,效果好,且反应安全,制备获得的电子级多晶硅纯度高。

[0079] 其中,还可以将热解反应中所产生的还原尾气进行进一步处理,以便进行循环利用,其中,对还原尾气进行处理的方法不受特别限制。根据本发明的实施例,可以进一步包括:将热解反应的还原尾气进行压缩至压力为6.0~10.0MPa;将经过压缩的还原尾气冷凝至温度为-100~-120摄氏度,以便将硅烷气体冷凝为硅烷液体,并获得氢气;以及将所述氢气用于所述氯氢化合成反应。由此,能够有效对还原尾气进行处理,实现无污染排放,保证清洁生产,并实现还原尾气的循环再利用,从而达到节能环保,降低成本的目的。

[0080] 此外,对各步骤中所产生的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气也可以进行进一步处理,以便进行循环再利用,其中,进行处理的方法不受特别限制。根据本发明的实施例,可以进一步包括:将各步骤中所产生的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气进行压缩至压力为0.25~0.50MPa,并进一步冷却至-15~-30摄氏度的温度,以便获得氯硅烷液体和剩余气体;将所述氯硅烷液体进行所述第一精馏纯化处理;将所述剩余气体进行淋洗,以便获得经过淋洗的气体 and 淋洗水;以及利用碱液对所述淋洗水进行中和,对中和后液进行压滤,以便得到中和水和滤渣。由此,能够有效对各步骤中所产生的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气进行处理,实现无污染排放,保证清洁生产,并实现尾气的循环再利用,从而达到节能环保,降低成本的目的。其中,上述中和水也可以进行再利用,根据本发明的实施例,将所述中和水用于对所述剩余气体进行淋洗。由此,能够将中和水进行循环利用,从而降低生产成本,并实现无污染排放,保证清洁生产。

[0081] 根据本发明的另一些实施例,本发明的制备多晶硅方法还可以进一步包括:将中间步骤中分离获得的四氯化硅返回S100(氯氢化合成反应),使其参与氯氢化合成反应,进而进入本发明的制备多晶硅的方法的工艺步骤中,进行顺序循环。由此,能够实现经济、环

保的生产目的。

[0082] 发明人惊奇地发现,利用本发明的制备多晶硅方法能够有效地制备获得电子级多晶硅,并且该方法工艺简单、安全、节能环保、成本低,且生产的多晶硅纯度高,产生的尾气和废渣能够达到环保要求,为电子级多晶硅清洁生产工艺。

[0083] 此外,根据本发明的一些实施例,参照图 2,本发明的制备多晶硅的方法还可以包括以下步骤:

[0084] (a) 氯氢化合成步骤:采用硅粉、氢气和补充的四氯化硅(或氯化氢)与来自于后续步骤(b)、(c)的四氯化硅为原料,控制温度 500 ~ 550 度,压力 1.5 ~ 3.5MPa,四氯化硅与氢气配比 1:2 ~ 1:5,在镍基或者铜基触媒作用下,于固定床(或流化床)氢化反应器中将四氯化硅转化为三氯氢硅,为步骤(c)提供三氯氢硅原料。主反应为: $3\text{SiCl}_4+2\text{H}_2+\text{Si}\longrightarrow 4\text{SiHCl}_3$ 。

[0085] (b) 三氯氢硅精馏提纯步骤:来自于步骤(a)的氯硅烷混合液进入串联的三个精馏塔中,控制第一精馏塔温度 60 ~ 100℃,压力 0.2MPa,回流比 10:1 ~ 50:1;控制第二精馏塔温度 100 ~ 140℃,压力 0.5MPa,回流比 20:1 ~ 50:1;控制第三精馏塔温度 60 ~ 80℃,压力 0.2MPa,回流比 20:1 ~ 50:1。得到纯度为 99% 以上的三氯氢硅,四氯化硅返回步骤(a)。

[0086] (c) 三氯氢硅歧化步骤:来自于步骤(b)的三氯氢硅,通入歧化反应器中,在催化剂作用下,控制反应器内温度 50 ~ 80℃,压力 0.2 ~ 0.6MPa,使三氯氢硅转化为硅烷气体。主要反应方程式为: $4\text{SiHCl}_3\longrightarrow \text{SiH}_4+3\text{SiCl}_4$ 。

[0087] (d) 硅烷气低温精馏步骤:来自于步骤(c)的含有杂质的硅烷气体,进入低温精馏塔中,控制塔内温度 -60 ~ -80℃,压力 0.60 ~ 1.0MPa,回流比 5:1 ~ 20:1。从而,塔顶采出的硅烷纯度能够达到 9N ~ 11N,主要去除了 B、P、Al、C 等杂质化合物。此部分硅烷气以液体方式采出并储存。

[0088] (e) 硅烷气高温裂解制备多晶硅步骤:来自步骤(d)的硅烷气体进入钟罩式还原炉中,控制内部温度 750 ~ 900℃,0.15MPa ~ 0.30MPa,使硅烷气体裂解沉积在硅芯上,产生的氢气返回至步骤(a)循环利用。硅烷气一次裂解转化效率能达到 90% 以上。主要反应方程式为: $\text{SiH}_4\longrightarrow \text{Si}+2\text{H}_2$ 。

[0089] (f) 残液回收步骤:来自步骤(b)中所产生的第一精馏残液即第二精馏塔底部排出的残液主要富含四氯化硅和少量的固体残渣,将其经过闪蒸、除尘及冷凝等处理后,四氯化硅得以回收,固体残渣排至步骤(h)处理。

[0090] (g) 尾气回收步骤:主要处理两部分尾气,一部分为步骤(a)、(b)、(c)、(f)排出的富含氯硅烷的尾气,经过压缩深冷后,将大部分氯硅烷分离后至步骤(b)进行回收,少量含有氯硅烷的尾气经过尾气淋洗塔水解处理合格后,排放至大气中,并将水解渣至步骤(h)处理;另一部分为来自步骤(e)的还原尾气,该部分尾气含有氢气和硅烷气,经过压缩深冷后,氢气被分离出来而供给至步骤(a)循环利用,硅烷气冷凝为液体经过汽化后至步骤(e)循环利用。

[0091] (h) 残渣中和步骤:将前述来自于步骤(f)的固体残渣和步骤(g)的水解渣,添加中和剂(氢氧化钙碱液)进行中和、压滤处理,然后将合格的固体渣进行环保排放,并将废水返回至步骤(g)所述的尾气淋洗塔循环利用。

[0092] 以上部分已经详细描述了本发明的制备多晶硅的方法,为了能够更好地理解该方法,下面对能够实施该方法的设备再进行详细描述。

[0093] 因而,根据本发明的另一方面,本发明还提出了一种用于制备多晶硅的设备。根据本发明的实施例,参照图 3,本发明的用于制备多晶硅的设备包括:氯氢化合成反应装置 1、第一精馏纯化装置 2、歧化反应装置 3、第二精馏纯化装置 4 和热解反应装置 5。根据本发明一些实施例,所述氯氢化合成反应装置 1 用于使硅粉、氢气以及选自氯化氢与四氯化硅的至少一种发生氯氢化合成反应,以便获得包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物;所述第一精馏纯化装置 2 与所述氯氢化合成反应装置 1 相连,用于对所述包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物进行第一精馏纯化处理,以便获得三氯氢硅和第一精馏残液;所述歧化反应装置 3 与所述第一精馏纯化装置 2 相连,用于使所述三氯氢硅发生歧化反应,以便获得包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物;所述第二精馏纯化装置 4 与所述歧化反应装置 3 相连,用于对所述歧化反应产物进行第二精馏纯化处理,以便获得经过纯化的硅烷气体和四氯化硅;所述热解反应装置 5 与所述第二精馏纯化装置 4 相连,用于使所述经过纯化的硅烷气体发生热解反应,以便获得多晶硅。发明人惊奇地发现,利用该设备能够有效地制备获得电子级多晶硅,并且该设备涉及的工艺简单、安全、节能环保、成本低,且生产的多晶硅纯度高,产生的尾气和废渣能够达到环保要求,为电子级多晶硅清洁生产工艺。

[0094] 为了使本领域技术人员更容易地理解本发明的制备多晶硅的方法及其适用的设备,下面将结合图 3-图 11,对本发明的用于制备多晶硅的设备整体及其局部的结构和功能进行详细描述。

[0095] 其中,需要说明的是,各附图及本文中所述的“STC”是指四氯化硅,“TCS”指三氯氢硅。

[0096] 根据本发明的实施例,图 3 中所示的氯氢化合成反应装置 1 中氯氢化合成反应的条件不受特别限制。根据本发明的一些具体示例,氯氢化合成反应装置 1 中设置有镍基催化剂或铜基催化剂,以便在存在镍基催化剂或铜基催化剂时,使包含四氯化硅和氢气的气体混合物与硅粉接触,发生所述氯氢化合成反应。其中,主要涉及的化学反应为: $3\text{SiCl}_4+2\text{H}_2+\text{Si}\longrightarrow 4\text{SiHCl}_3$ 。由此,能够有效提高氯氢化合成反应的效率,有利于后续步骤进行。其中,包含四氯化硅和氢气的气体混合物中四氯化硅和氢气的比例不受特别限制。根据本发明的实施例,所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物中,四氯化硅和氢气的摩尔比为 1:2~5。由此,氯氢化合成反应的效率显著提高,有利于后续步骤进行。

[0097] 根据本发明的实施例,氯氢化合成反应装置 1 中进行氯氢化合成反应的温度和压力不受特别限制,只要能够有效进行反应,获得包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物即可。根据本发明的一些实施例,所述氯氢化合成反应是在 500~550 摄氏度的温度下进行的。根据本发明的另一些实施例,所述氯氢化合成反应是在 500~550 摄氏度,1.5~3.5MPa 的条件下进行的。由此,氯氢化合成反应的效率高,有利于后续步骤进行。

[0098] 另外,氯氢化合成反应装置 1 中所采用的四氯化硅的来源不受特别限制,可以直接提供,也可以从后续步骤的反应产物或废液中分离获得。根据本发明的实施例,所述四氯化硅的至少一部分来源于所述歧化反应装置 3。由此,即将歧化反应产物中的四氯化硅进行了循环利用,从而能够实现节能环保,降低成本的目的。

[0099] 根据本发明的实施例,所述第二精馏纯化装置 4 与所述氯氢化合成装置 1 相连(图

中未示出),以便将所述第二精馏纯化装置中获得的四氯化硅用于所述氯氢化合成反应。由此,能够将第二精馏纯化装置中所产生的四氯化硅进行循环利用,从而能够实现节能环保,降低成本的目的。

[0100] 根据本发明的实施例,参照图 4,本发明的用于制备多晶硅的设备可以进一步包括:气液混合装置 6、热交换装置 7 和电阻加热器 8。根据本发明的实施例,所述气液混合装置 6 用于将四氯化硅液体与氢气进行混合,得到气液混合物;所述热交换装置 7 分别与所述气液混合装置 6 和所述氯氢化合成反应装置 1 相连,用于利用所述氯氢化合成反应产物对所述气液混合物进行热交换处理,以便获得经过预热的气液混合物和经过冷却的氯氢化合成反应产物;所述电阻加热器 8 分别与所述热交换装置 7 和所述氯氢化合成反应装置 1 相连,用于对经过预热的气液混合物进行加热,以便获得所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物,并将所述包含四氯化硅和氢气的气体混合物供给至所述氯氢化合成反应装置 1。由此,能够在耗能最少的情况下同时实现对氯氢化合成反应产物的冷却以及对气液混合物进行预热,并且能够有效获得包含四氯化硅和氢气的气体混合物,为后续循环中氯氢化合成反应提供原料,从而能够有效实现节能环保,降低成本的目的。

[0101] 根据本发明的实施例,参照图 4,本发明的用于制备多晶硅的设备可以进一步包括:除尘装置 9 和第一冷凝装置 10。根据本发明的实施例,除尘装置 9 与热交换装置 7 相连,以便将所述经过冷却的氯氢化合成反应产物进行除尘处理;第一冷凝装置 10 分别与除尘装置 9 和第一精馏纯化装置 2 相连,用于将经过除尘处理的氯氢化合成反应产物进行冷凝,以便分别回收氢气和氯硅烷液体,所述氯硅烷液体包含三氯氢硅和四氯化硅,并将所述氯硅烷液体供给至所述第一精馏纯化装置 2 用于所述第一精馏纯化处理。由此,经过冷却的氯氢化合成反应产物通过上述处理后,即可获得氯硅烷液体和氢气,而氯硅烷液体和氢气能够被分别供给至本发明的设备的相应装置,进行再次循环利用,从而能够有效实现节能环保,降低成本的目的。

[0102] 根据本发明的实施例,所述第一冷凝装置 10 与所述氯氢化合成反应装置 1 相连,用于将所述氢气供给至所述氯氢化合成反应装置 1。由此,能够将氢气再利用,为氯氢化合成反应装置中进行的氯氢化合成反应提供原料,节能环保,且能够降低生产成本。

[0103] 根据本发明的实施例,所述第一精馏纯化装置 2 包括串联的多个精馏塔,其中,每个精馏塔均沿所述精馏塔的轴向方向自下而上分别设置进料口和出料口。由此,能够使用于进行精馏处理的物料均为沿各精馏塔的轴向方向自下而上运动,从而能够有效提高第一精馏纯化装置中精馏纯化处理的效率,有利于后续步骤的进行。

[0104] 根据本发明的一些具体示例,参照图 5,第一精馏纯化装置 2 包括串联的第一精馏塔 21、第二精馏塔 22 和第三精馏塔 23。由此,能够同时保证适宜的生产成本及较高的精馏纯化效率,有利于后续步骤的进行。其中,第一精馏纯化装置 2 中进行第一精馏纯化处理的条件即各精馏塔内的反应条件不受特别限制,只要能够从包含三氯氢硅的氯氢化合成反应产物中有效纯化获得三氯氢硅即可。根据本发明的实施例,所述第一精馏塔 21 的精馏温度为 60 ~ 100 摄氏度,压力为 0.2MPa,回流比为 10 ~ 50:1;所述第二精馏塔 22 的精馏温度为 100 ~ 140 摄氏度,压力为 0.5MPa,回流比为 20 ~ 50:1;所述第三精馏塔 23 的精馏温度为 60 ~ 80 摄氏度,压力为 0.2MPa,回流比为 20 ~ 50:1。由此,能够保证安全生产,且耗能少、生产成本低、精馏纯化效率高、效果好,有利于后续步骤的进行。

[0105] 其中,歧化反应装置 3 中涉及的化学反应主要为: $4\text{SiHCl}_3 \rightarrow \text{SiH}_4 + 3\text{SiCl}_4$ 。而根据本发明的实施例,歧化反应装置 3 中进行歧化反应的条件不受特别限制,只要能够安全地进行三氯氢硅的歧化反应,有效获得歧化反应产物即可。根据本发明的一些具体示例,在所述歧化反应装置 3 中,所述歧化反应是在 50 ~ 80 摄氏度,0.2 ~ 0.6MPa 的条件下进行的。由此,生产安全,且耗能少、生产成本低、歧化反应效率高、效果好,有利于后续步骤的进行。

[0106] 根据本发明的实施例,歧化反应装置 3 为歧化反应器,参照图 6,所述歧化反应器进一步包括:歧化反应器本体 31、三氯氢硅进料口 34 和歧化反应产物出料口 35。其中,根据本发明的实施例,所述歧化反应器本体 31 内限定出歧化反应空间 32,并且所述歧化反应空间 32 中设置有催化剂层 33;所述三氯氢硅进料口 34 设置在所述催化剂层 33 的下方,用于向所述歧化反应空间 32 中供给三氯氢硅;所述歧化反应产物出料口 35 设置在所述催化剂层 33 的上方,用于将所形成的包含四氯化硅和硅烷的歧化反应产物排出所述歧化反应器。由此,歧化反应效率高、效果好,且生产安全、耗能少、成本低、有利于后续步骤的进行。

[0107] 根据本发明的实施例,第二精馏纯化装置 4 的类型及其中进行处理的条件不受特别限制。根据本发明的一些具体示例,参照图 7,所述第二精馏纯化装置 4 为低温精馏塔,其中,所述低温精馏塔中的温度为 -60 ~ -80 摄氏度,压力为 0.6 ~ 1.0MPa,回流比为 5 ~ 20:1。由此,生产安全,且耗能少、生产成本低、精馏纯化效率高、效果好,有利于后续步骤的进行。

[0108] 根据本发明的实施例,参照图 8,本发明的用于制备多晶硅的设备可以进一步包括汽化处理装置 11,所述汽化处理装置 11 分别与所述第二精馏纯化装置 4 和所述热解反应装置 5 相连,用于在热解反应之前,预先将以液体形式储存的硅烷气体进行汽化处理。由此,有利于热解反应装置中热解反应的进行,从而能够有效制备获得多晶硅,并且成本低、需能少,节能环保,且热解反应效率高。

[0109] 根据本发明的实施例,热解反应装置的类型不受特别限制。根据本发明的一些具体示例,所述热解反应装置 5 为还原炉,所述还原炉中设置有硅芯作为晶体沉积的载体。由此,热解反应效率高,效果好,制备获得的电子级多晶硅纯度高。根据本发明的另一些实施例,参照图 8,所述还原炉为钟罩式还原炉。由此,热解反应效率高,效果好。另外,还原炉中硅棒的数量以及还原炉内的温度、压力条件也不受特别限制,只要有利于热解反应进行即可。根据本发明的实施例,所述还原炉内设置有 12、24 或 36 对硅棒。由此,可以采用硅芯作为载体。进一步,根据本发明的实施例,还原炉内还设置有与硅芯对数一致的冷却夹套。从而,有利于硅烷气裂解沉积,制备获得高纯的电子级多晶硅。根据本发明的另一些实施例,所述还原炉内的温度为 750 ~ 900 摄氏度,压力为 0.15 ~ 0.30MPa。由此,热解反应效率高,效果好,且反应安全,制备获得的电子级多晶硅纯度高。

[0110] 根据本发明的实施例,参照图 9,本发明的用于制备多晶硅的设备还可以进一步包括:闪蒸处理装置 12、第二冷凝装置 13 和残渣处理装置 14。根据本发明的实施例,如图 9 所示,所述闪蒸处理装置 12 与所述第一精馏纯化装置 2 相连,用于将所述第一精馏残液进行闪蒸处理,以便获得四氯化硅气体和固体残渣;所述第二冷凝装置 13 分别与所述闪蒸处理装置 12 和所述气液混合装置 6 相连,用于将所述四氯化硅气体进行冷凝处理,以便获得四氯化硅液体,并将所述四氯化硅液体供给至所述气液混合装置 6,用于所述氯氢化合成反

应;所述残渣处理装置 14 与所述闪蒸处理装置 12 相连,用于将所述固体残渣依次进行碱液水解中和处理以及压滤处理。由此,能够有效实现第一精馏残液的循环再利用,从而达到节能环保,降低成本的目的。其中,需要说明的是,当第一精馏纯化装置 2 如图 5 所示,为串联的第一精馏塔、第二精馏塔和第三精馏塔时,第一精馏残液即为第二精馏塔底部排出的残液。

[0111] 根据本发明的实施例,参照图 10,本发明的用于制备多晶硅的设备可以进一步包括:第一压缩装置 15 和第三冷凝装置 16,根据本发明的实施例,所述第一压缩装置 15 与所述热解反应装置 5 相连,用于将热解反应的还原尾气进行压缩至压力为 6.0 ~ 10.0MPa;所述第三冷凝装置 16 与所述第一压缩装置 15、所述气液混合装置 6 和所述汽化处理装置 11 相连,用于将经过压缩的还原尾气冷凝至温度为 -100 ~ -120 摄氏度,以便将硅烷气体冷凝为硅烷液体并获得氢气,以及将所述硅烷液体供给至所述汽化处理装置 11,将所述氢气供给至所述气液混合装置 6,用于所述氯化氢合成反应。由此,能够有效对热解反应装置中产生的还原尾气进行处理,实现无污染排放,保证清洁生产,并实现还原尾气的循环再利用,从而达到节能环保,降低成本的目的。

[0112] 根据本发明的实施例,参照图 11,本发明的用于制备多晶硅的设备还可以进一步包括:第二压缩装置 17、第四冷凝装置 18、淋洗装置 19 和淋洗水处理装置(图中未示出)。其中,根据本发明的实施例,所述第二压缩装置 17 用于将各装置中所产生的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气进行压缩至压力为 0.25 ~ 0.50MPa;所述第四冷凝装置 18 分别与所述第二压缩装置 17 和所述第一精馏纯化装置 2 相连,用于将经过压缩的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气冷却至温度为 -15 ~ -30 摄氏度,以便获得氯硅烷液体和剩余气体,并将所述氯硅烷液体供给至所述第一精馏纯化装置 2 用于所述第一精馏纯化处理;所述淋洗装置 19 与所述第四冷凝装置 18 相连,用于将所述剩余气体进行淋洗,以便获得经过淋洗的气体和淋洗水;所述淋洗水处理装置与所述淋洗装置 19 相连,用于利用碱液对所述淋洗水进行中和,并对中和后液进行压滤,以便得到中和水和滤渣。由此,能够有效对各装置中所产生的含有氯硅烷但不含硅烷的尾气进行处理,实现无污染排放,保证清洁生产,并实现尾气的循环再利用,从而达到节能环保,降低成本的目的。

[0113] 根据本发明的实施例,还可以通过管道将所述中和水供给至所述淋洗装置 19,用于对所述剩余气体进行淋洗。由此,能够将中和水进行循环利用,从而降低生产成本,并实现无污染排放,保证清洁生产。

[0114] 下面通过具体的实施例,对本发明进行说明,需要说明的是这些实施例仅仅是为了说明目的,而不能以任何方式解释成对本发明的限制。另外,在下列实施例中如果没有特别说明,则所采用的设备和材料均为市售可得的。

[0115] 实施例 1

[0116] 利用图 3-图 11 所示的设备,参照图 1 和图 2 所示的流程,根据本发明的用于制备多晶硅的方法,按照以下工序步骤制备并纯化硅烷,进而制备获得电子级多晶硅:

[0117] (1) 氯化氢合成步骤:来自下述步骤(2)、步骤(3)的四氯化硅与氢气经过气液混合器配比混合后,与氢化反应器出口气体经过热交换,进入电阻加热器加热至一定温度,该混合气体直接进入氢化反应器中,控制温度 500 ~ 550 度,压力 1.5 ~ 3.5MPa,四氯化硅与氢气配比 1:2 ~ 1:5,镍基或者铜基触媒作用下,与硅粉反应。反应后的气体经过高效气固

除尘器后在气气换热器中与来自气液混合器的气体换热,降温后的反应气体进入鼓泡除尘塔,将固体粉尘进一步除尘后进入集成冷凝器,氯硅烷冷凝进入液体收集罐,氢气分离出来经压缩机进入气液混合器循环利用。

[0118] (2) 氯硅烷提纯步骤:利用三氯氢硅和四氯化硅沸点的差异,在相同温度下有不同的挥发度的原理,采用三塔(即精馏塔)提纯三氯氢硅。残液从第二精馏塔排出,经过提纯的 TCS 从第三精馏塔顶部采出,回收的 STC 从第三精馏塔底部排出返回至步骤(1)中的气液混合器。得到纯度为 99% 以上的三氯氢硅。

[0119] (3) 三氯氢硅歧化步骤:控制歧化反应器的温度 $50 \sim 80^{\circ}\text{C}$, 压力 $0.2 \sim 0.6\text{MPa}$, 在催化剂作用下,将第三精馏塔顶部采出的 TCS 通入反应器中,发生歧化反应,产生硅烷气。

[0120] (4) 硅烷气低温精馏步骤:利用 B、P、C 等杂质、氯硅烷与硅烷气体沸点的差异,在相同温度下有不同的挥发度的原理,采用低温精馏塔提纯硅烷气。来自于步骤(3)的硅烷气进入低温精馏塔,控制塔内温度 $-60 \sim -80^{\circ}\text{C}$, 压力 $0.60 \sim 1.0\text{MPa}$, 回流比 $5:1 \sim 20:1$ 。从塔顶采出的硅烷纯度能够达到 9N-11N, 主要去除了 B、P、Al、C 等杂质化合物。从塔顶采出的高纯硅烷气去步骤(5), 杂质等从塔底排出。

[0121] (5) 硅烷气高温热解步骤:来自步骤(4)的高纯硅烷气进入汽化器,汽化为气体进入钟罩式还原炉,内部设置硅芯作为晶体沉积的载体,可以是 12 对棒、24 对棒或者 36 对棒还原炉。控制内部温度 $750 \sim 900^{\circ}\text{C}$, $0.15\text{MPa} \sim 0.30\text{MPa}$ 下,硅烷气体裂解沉积在硅芯上,生成棒状电子级多晶硅。产生的还原尾气回收后返回至步骤(7)处理。其中,硅烷气一次裂解转化效率能达到 90% 以上。

[0122] (6) 残液回收步骤:来自步骤(2)第三精馏塔底部排出的残液,富含四氯化硅和少量的固体残渣,经过闪蒸罐蒸发,闪蒸罐带有搅拌装置,轴与本体采用机械密封,其外部为蒸汽夹套,采用蒸汽加热。从闪蒸罐蒸发出来的四氯化硅气体进入后续的水冷器冷凝,四氯化硅液体返回至步骤(1)中气液混合器。固体残渣经过与碱液水解中和后经压滤为无害中和渣排出。

[0123] (7) 尾气回收步骤:整个系统分为两股尾气。尾气 1 为含有氯硅烷的尾气,其中不含硅烷气。此部分尾气经过压缩机压缩至 $0.25 \sim 0.50\text{MPa}$, 进入深冷器,控制深冷温度 $-15 \sim -30^{\circ}\text{C}$, 氯硅烷冷凝下来返回至步骤(2), 未冷凝下来的气体进入尾气淋洗塔,淋洗后的合格气体放空,淋洗水与碱液中和后压滤,滤渣外排,中和水返至淋洗塔循环利用;尾气 2 为富含氢气和少量硅烷气的气体,即从钟罩式还原炉出来的还原尾气,此部分气体经过压缩机压缩至 $6.0 \sim 10.0\text{MPa}$, 进入深冷器冷凝至 $-100 \sim -120^{\circ}\text{C}$, 硅烷气冷凝为液体进入汽化器,氢气分离出来进入氯氢化合成反应装置。

[0124] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不一定指的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任何一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。

[0125] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例,本领域的普通技术人员可以理解:在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型,本发明的范围由权利要求及其等同物限定。

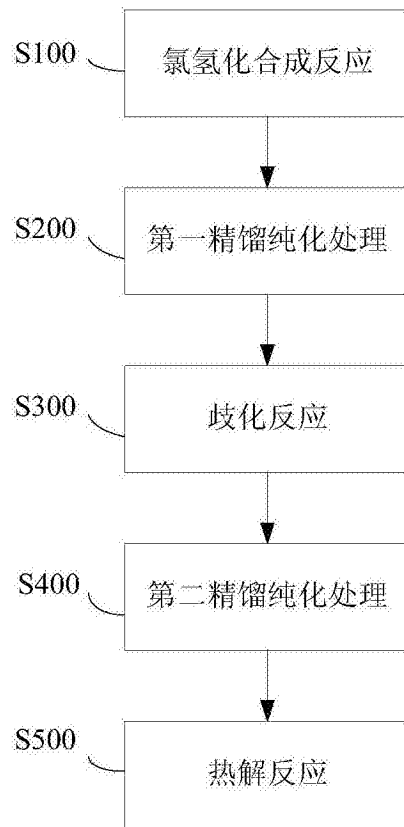


图 1

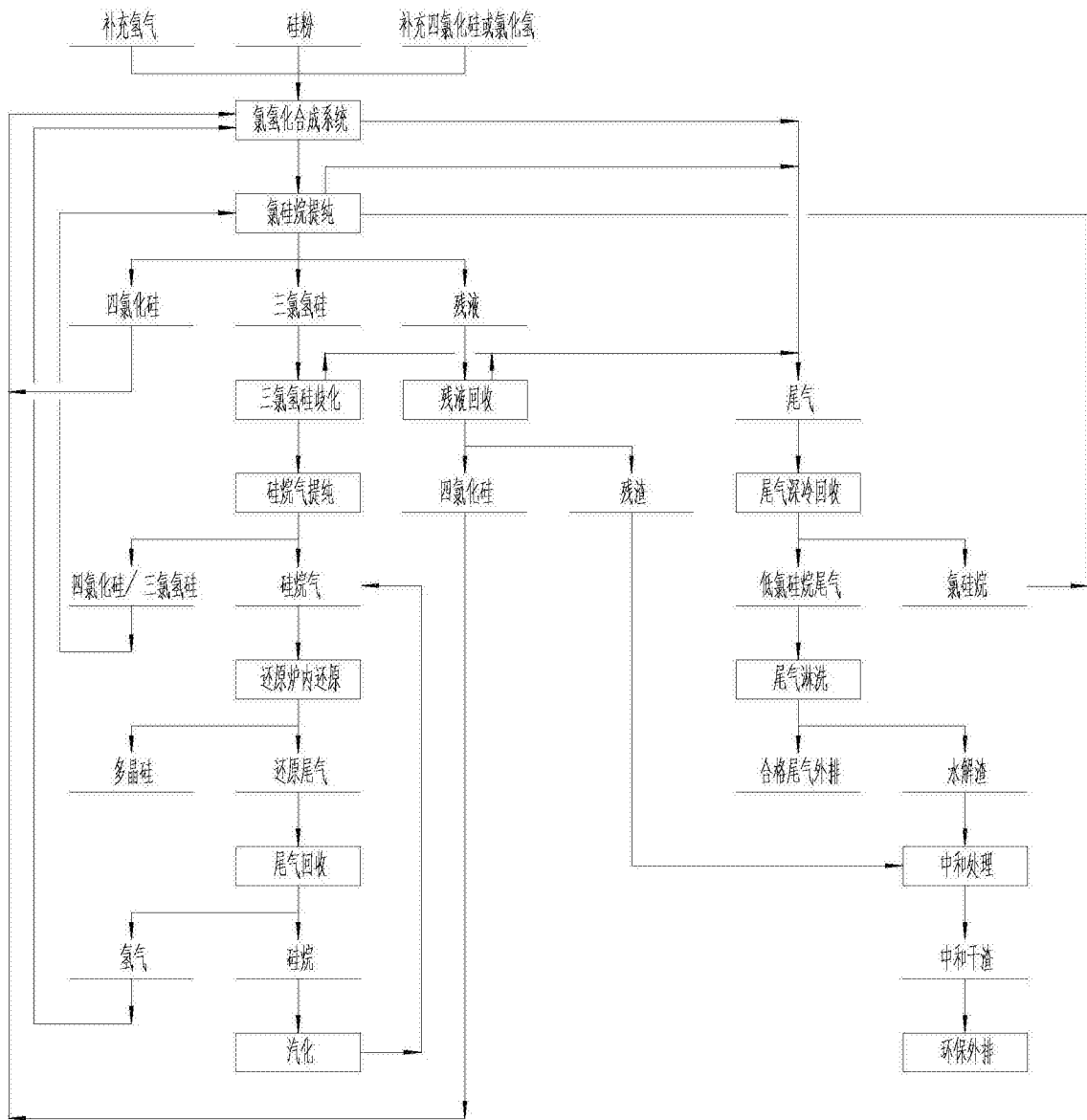


图 2



图 3

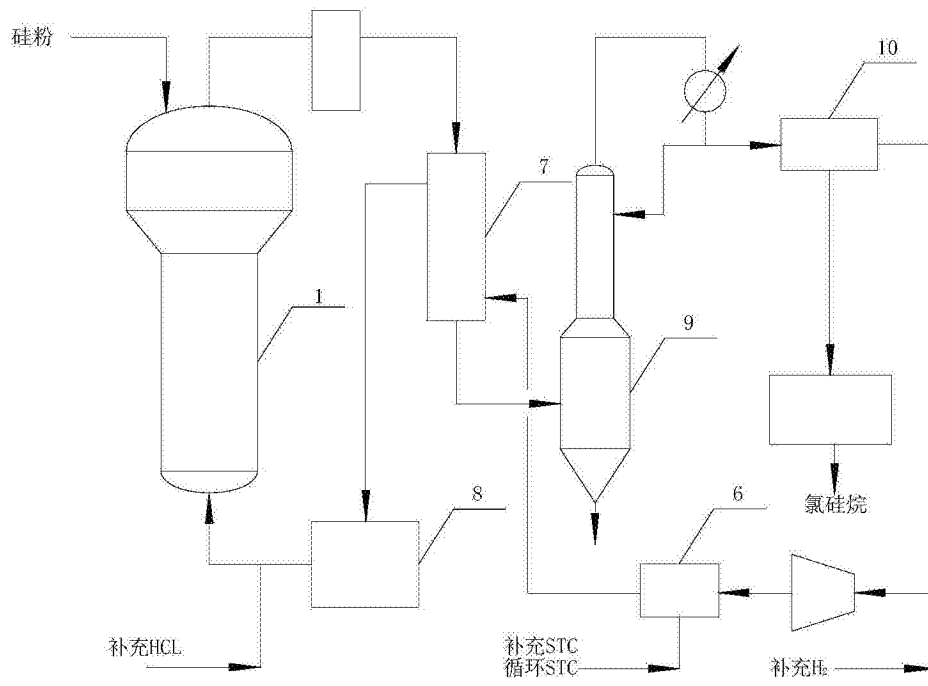


图 4

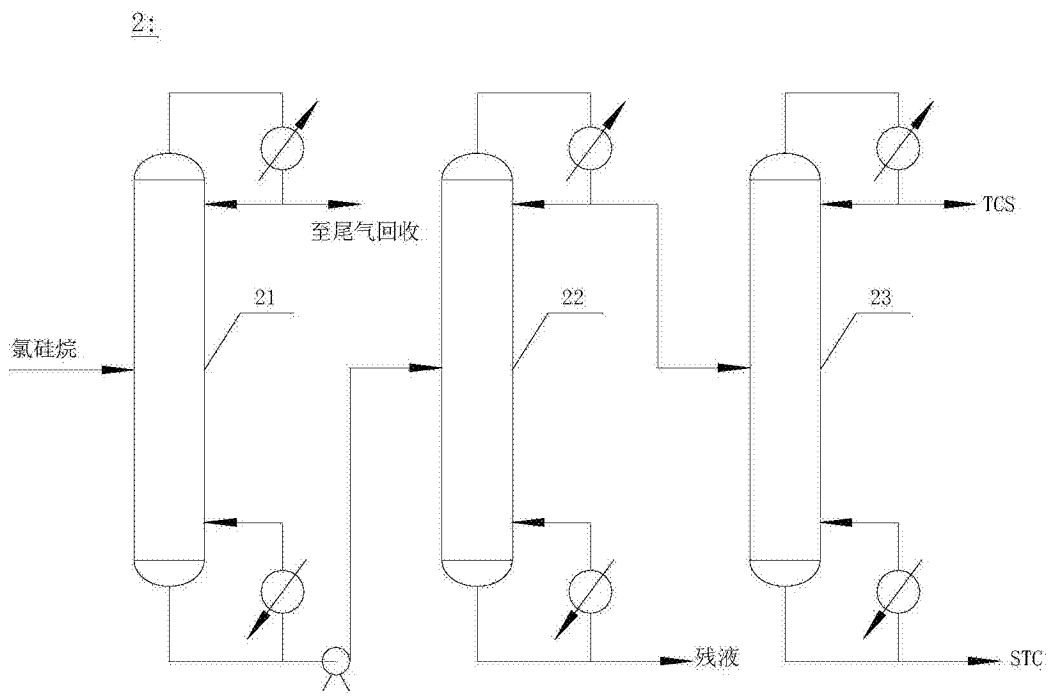


图 5

3:

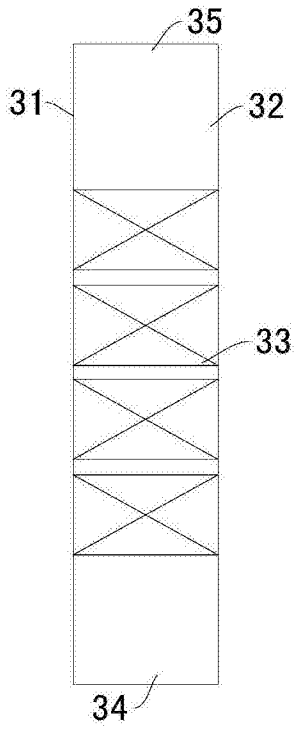


图 6

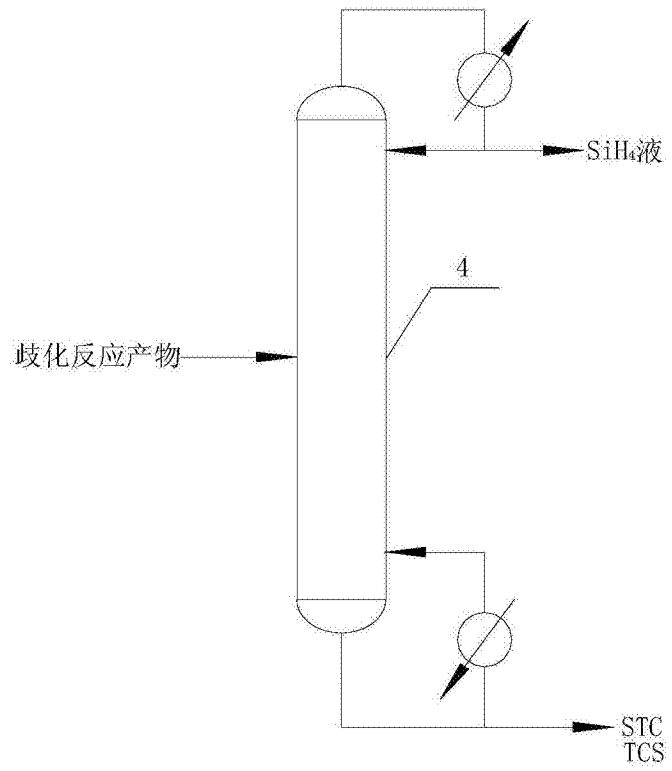


图 7

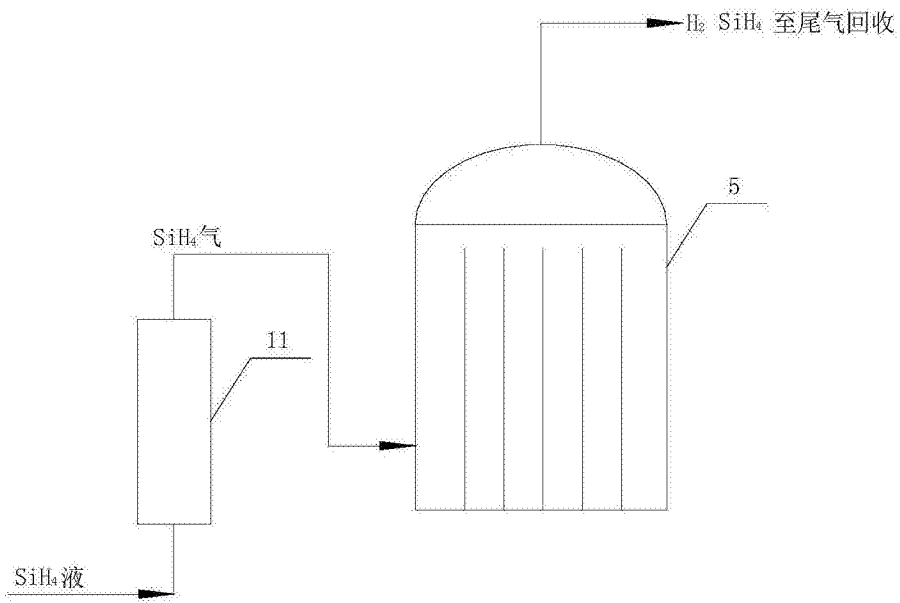


图 8

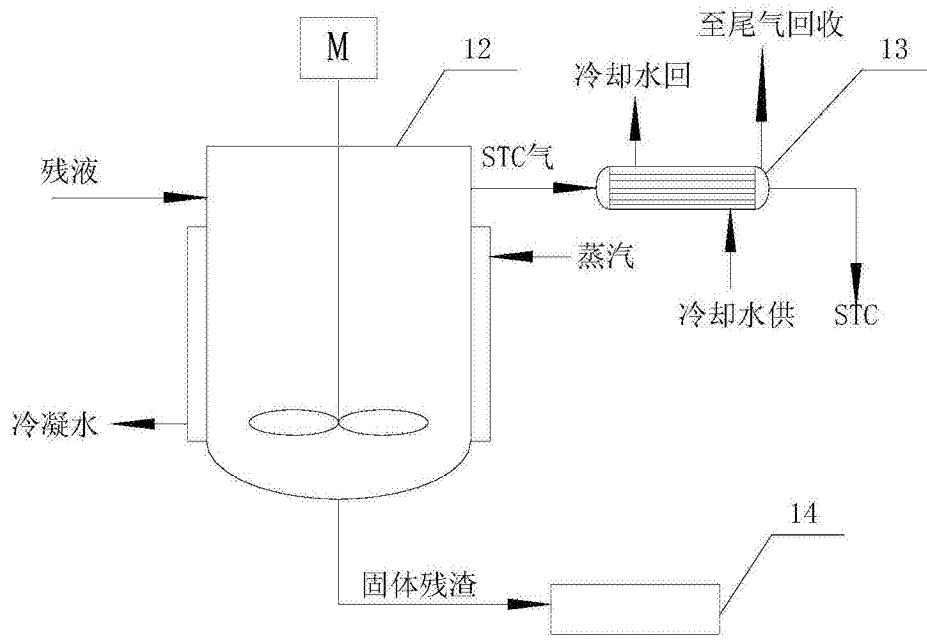


图 9

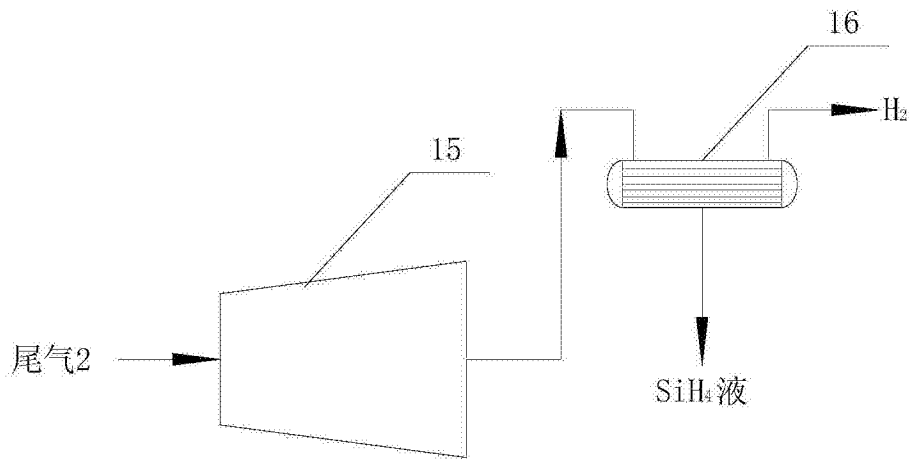


图 10

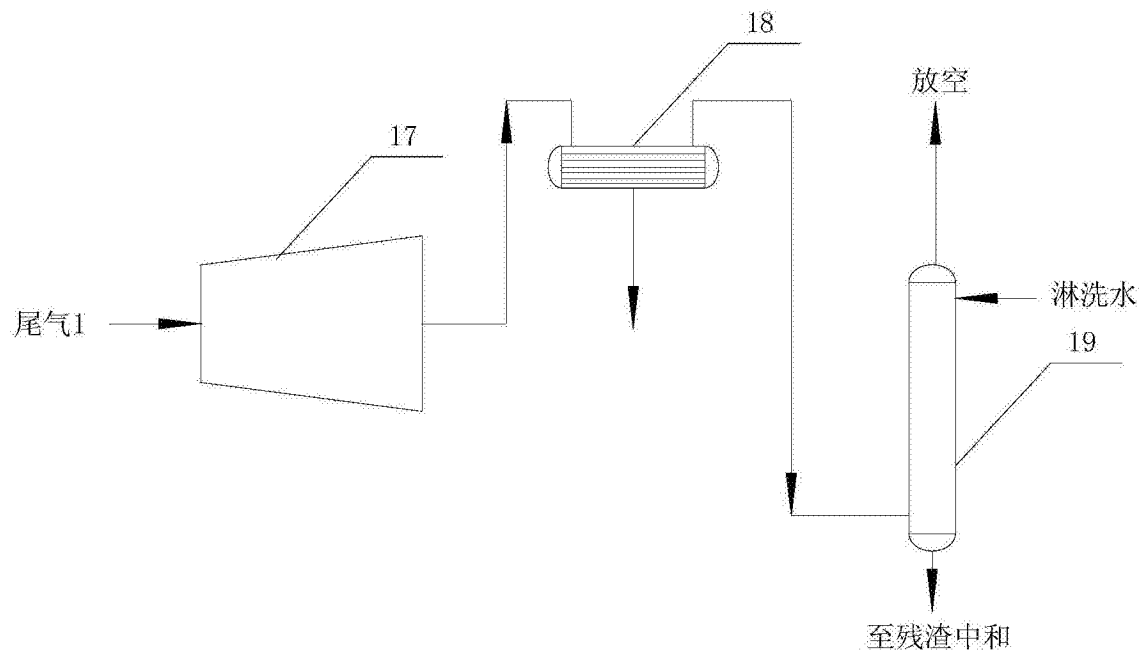


图 11