

# 三氯氢硅歧化反应动力学及反应精馏制备硅烷研究

黄友光<sup>1\*</sup>, 宋超<sup>1</sup>, 张卿城<sup>2</sup>

(1. 中化泉州石化有限公司, 福建泉州 362000; 2. 天津大学化工学院, 天津 300072)

**摘要:**在固定床反应器中,探讨了 PA100、Amberlyst 21、D301R、D66 对三氯氢硅歧化反应催化效果,筛选出最佳催化剂 PA100。以 PA100 为催化剂,反应温度在 330~400 K,研究三氯氢硅歧化反应动力学,探究了反应温度、催化剂填充量及催化剂颗粒大小对三氯氢硅歧化反应的影响。实验结果表明,在一定范围内,反应温度越高,反应速率越快,平衡时三氯氢硅转化率越高;催化剂填充量和颗粒大小对平衡时三氯氢硅转化率几乎没有影响。根据三氯氢硅歧化反应机理和实验研究,建立三氯氢硅歧化反应动力学模型,计算化学平衡常数,通过 Arrhenius 公式得出三氯氢硅歧化反应正反应活化能 129.60 kJ/mol,逆反应活化能 61.74 kJ/mol,对催化剂 PA100 进行 SEM、TEM 表征。

**关键词:**三氯氢硅;动力学;硅烷;催化剂;歧化反应

中图分类号:TQ031.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)11-0196-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.11.043

## Kinetics for disproportionation reaction of trichlorosilane and preparation of silane by reactive distillation

HUANG You-guang<sup>1\*</sup>, SONG Chao<sup>1</sup>, ZHANG Qing-cheng<sup>2</sup>

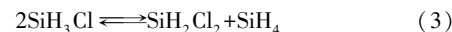
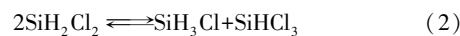
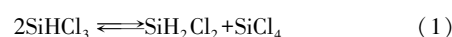
(1. Sinochem Quanzhou Petrochemical Co., Ltd., Quanzhou 362000, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** Catalytic efficiencies of PA100, Amberlyst21, D301R and D66 on the disproportionation reaction of trichlorosilane are investigated in a fixed-bed reactor and PA100 is found to be the optimum catalyst. The kinetics for the disproportionation reaction of trichlorosilane is studied by using PA100 as catalyst at reaction temperature between 330 K and 400 K. Effects of the reaction temperature, loading amount of catalyst and particle size of the catalyst on the disproportionation reaction of trichlorosilane are investigated. The test results indicate that within a certain temperature range, the higher the reaction temperature, the faster the reaction rate and the higher the trichlorosilane conversion rate at equilibrium. Moreover, neither catalyst dosage nor particle size affect the conversion rate of trichlorosilane at equilibrium. According to the disproportionation mechanism of trichlorosilane and experiments, a kinetic model for the disproportionation of trichlorosilane is established and chemical equilibrium constant is calculated. Based on the Arrhenius equation, the activation energies for the forward and reverse reactions of trichlorosilane disproportionation are 129.60 kJ·mol<sup>-1</sup> and 61.74 kJ·mol<sup>-1</sup>, respectively. PA100 is characterized by SEM and TEM.

**Key words:** trichlorosilane; kinetics; silane; catalyst; disproportionation

目前国际上多晶硅生产工艺主要包括改良西门子法、硅烷法和冶金法,其中改良西门子法因生产工艺成熟等优势成为最主要的生产工艺。全球超过80%的多晶硅生产企业使用这种工艺,但该工艺存在投资高、能耗大、产品成本高及较难生产出电子级多晶硅产品等弊端。近年来,以硅烷热分解为基础的多晶硅生产工艺因具有投资小、能耗低、成本低、无污染及能够生产高纯度多晶硅产品等优势,受到了越来越多的关注。硅烷也广泛运用电子工业、汽车领域等,需求量日益增加,对其纯度要求也越来越高<sup>[1]</sup>。硅烷的制备方法主要有歧化法、硅化镁法和新硅烷法<sup>[2-4]</sup>。三氯氢硅歧化生产硅烷主要包括3步反应<sup>[5-6]</sup>:



三氯氢硅气相歧化反应动力学研究至今没有相关报道,三氯氢硅在精馏塔和固定床等反应器中主要发生气相歧化,所以研究三氯氢硅气相歧化反应对工程设计及科学研究具有重要意义。本文中先对歧化反应的催化剂进行筛选,筛选出最佳的一种催化剂,研究反应温度、催化剂填充量及催化剂颗粒大小对歧化反应的影响及对催化剂进行表征,通过不同反应温度下,三氯氢硅转化率与反应时间的关系,建立动力学模型,计算化学平衡常数,通过 Arrhenius 公式,得出正逆反应活化能。

收稿日期:2018-04-10;修回日期:2018-09-02

作者简介:黄友光(1990-),男,硕士,工程师,研究方向为硅材料,通讯联系人,huangyouguang@sinochem.com。

## 1 实验药品和设备

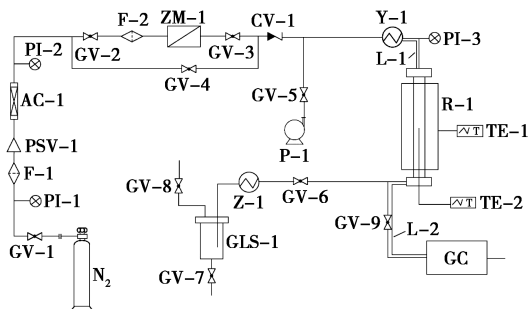
### 1.1 实验药品

弱碱性阴离子交换树脂 PA100, 漂莱特公司; 弱碱性阴离子交换树脂 Amberlyst 21, 道化学公司; D301R, 天津南开和成科技有限公司南开大学化工厂; D66, 道化学公司; 三氯氢硅 (TCS), 纯度为 99.999 9%, 河北东明中硅科技有限公司; 高纯氮气, 质量分数  $\geq 99.999\%$ , 天津市六方工业气体经销有限公司; 高纯氩气, 质量分数  $\geq 99.999\%$ , 天津市六方工业气体经销有限公司。

### 1.2 实验装置及方法

实验装置主要包括三氯氢硅歧化固定床反应装置, 自主设计, 天津市天大北洋化工实验设备有限公司加工。

三氯氢硅歧化固定床反应装置如图 1, 反应器为管式反应器 (反应管长 400 mm, 外径 10 mm, 内径 8 mm), TCS 进料速率 0.100~1.700 mL/min。反应装置主要包括预热、反应 2 个部分。预热部分运用电加热, 预热温度控制在 150℃ 左右, 原料三氯氢硅气化后进入反应器部分。反应器部分仍采用电加热, 反应温度控制在 60~120℃。产物经反应器出来后, 关闭截止阀 GV-6, 打开 GV-9, 反应物进入气相色谱仪进行在线定量分析; 打开截止阀 GV-6, 关闭 GV-9, 产物排空。



GV1~9—阀门; PI1~3—压力表; F1~2—过滤器; PSV1—压力调节阀; AC1—干燥器; ZM1—质量流量; CV1—单向阀; P1—注射泵; Y1—加热器; L1~2—伴热带; R1—反应器; TE1~2—温度显示器; Z1—冷凝管; GLS1—气液分离器; GC—气相色谱

图 1 四氯化硅氢化制备三氯氢硅流程

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂催化活性比较

硅烷沸点低, 常压下沸点 -112℃, 部分氯硅烷沸点与压力的关系如表 1 所示, 利用反应精馏生产硅烷, 若全塔为常压, 塔顶冷凝温度要求在 -120℃,

消耗大量优质冷量, 生产成本增加; 增加塔内反应压力, 硅烷沸点增加, 当压力增加至 1 MPa, 硅烷沸点增加至 -59℃, 塔顶冷凝温度要求在 -60℃ 左右, 冷介质要求降低, 显著降低生产成本; 但随着反应压力增加, 氯硅烷沸点增加, 反应温度主要受氯硅烷沸点控制, 当压力 1 MPa, 反应段温度达到 118℃, 催化剂耐受温度要求至少达 130℃。针对实际生产, 催化剂耐热性是除催化剂活性之外的一个重要评价指标。

表 1 氯硅烷沸点与压力的关系

P/kPa	沸点/℃				
	SiH <sub>4</sub>	SiH <sub>3</sub> Cl	SiH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	SiHCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>
101	-112	-30	8.3	31.8	57.1
500	-78	15	60	87	117
1000	-59	44	90	118	151
1500	-46	62	111	140	174
2000	-36	75	128	157	192
2500	-28	87	141	170	207

在常压, 反应温度 355.15 K, 反应管中催化剂填充 3 g, 反应空时 5 s 时, 考察了 PA100、A21、D66、D301R 这 4 种催化剂对三氯氢硅歧化效果的影响, 结果如表 2 所示。结果表明, PA100 催化活性比 A21、D66、D301R 都高, 三氯氢硅平衡时转化率高达 18.16%, A21、D66、D301R 催化活性相差不大, 三氯氢硅平衡时转化率均在 16% 左右。另外, 对这 4 种催化剂进行稳定性测试, 将这 4 种催化剂在 180℃ 焙烧 5 d, 重复上述实验, 测这 4 种催化剂活性变化。结果显示, PA100 活性基本不变, A21、D66、D301R 催化活性明显降低, 其中, D301R 的催化活性降到 1% 左右, A21、D66 催化活性降到 8% 左右, 说明 PA100 的耐热性最好。将 PA100 在 220℃ 焙烧 1 d, 重复实验, 发现三氯氢硅转化率只有 1% 左右, 说明当温度超过 220℃ 时, PA100 催化剂将失活, PA100 使用温度不能超过 220℃。综合考虑催化剂活性和稳定性, PA100 是三氯氢硅歧化反应最佳催化剂, 选择 PA100 进行三氯氢硅气相歧化反应动力学研究。

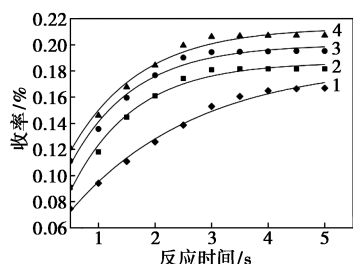
表 2 不同催化剂对三氯氢硅歧化反应的影响

催化剂	生产企业	温度/℃	转化率/%
PA100	Purolite	82	18.16
A21	Dow	82	16.24
D66	Dow	82	16.05
D301R	Hecheng	82	15.81

### 2.2 反应温度对三氯氢硅歧化反应的影响

在常压, 催化剂填充量 3 g, 催化剂颗粒大小 0.5~0.6 mm 这一反应条件下, 研究了反应温度对歧化反应的影响。选取了 339.15、355.15、376.15、

392. 15 K 4 个温度, 研究不同停留时间对三氯氢硅歧化反应的影响, 实验结果如图 2 所示。图中表明, 在同一温度下, 随着停留时间的增加, 三氯氢硅的转化率先增大后基本不变, 三氯氢硅转化率增加速度先快后慢, 当停留时间增加到一定值时, 三氯氢硅的转化率基本不变; 一定范围内, 在不同温度下, 同一停留时间, 温度越高, 三氯氢硅的转化率越高; 温度越高, 三氯氢硅歧化反应达平衡时的转化率越高。说明在一定程度下, 温度越高, 有利于三氯氢硅歧化反应的进行; 但当温度超过一定值时, 会导致催化剂失活。

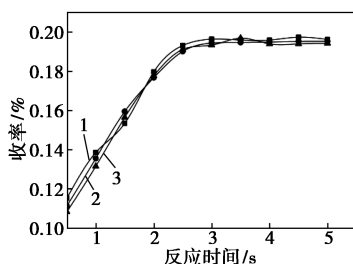


1—339. 15 K; 2—355. 15 K; 3—376. 15 K; 4—392. 15 K

图 2 反应温度对三氯氢硅歧化反应的影响

### 2.3 催化剂填充量对三氯氢硅歧化反应的影响

在常压, 反应温度 376. 15 K, 催化剂颗粒大小 0. 5~0. 6 mm 时, 研究了催化剂填充量对三氯氢硅歧化反应的影响。催化剂填充量设为 2、3、4 g, 改变停留时间来探讨催化剂填充量对三氯氢硅歧化转化率的影响, 实验结果如图 3 所示。图中显示, 催化剂填充量不同时, 在同一停留时间下, 三氯氢硅歧化转化率基本相同, 所以催化剂的填充量对三氯氢硅歧化反应几乎没影响。



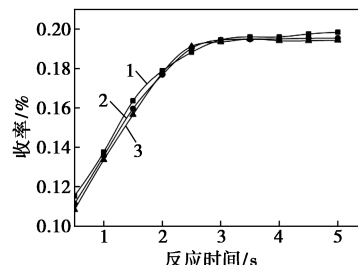
1—2 g; 2—3 g; 3—4 g

图 3 催化剂填充量对三氯氢硅歧化反应的影响

### 2.4 催化剂颗粒大小对三氯氢硅歧化反应的影响

在常压, 反应温度 376. 15 K, 催化剂填充量 3 g, 研究了催化剂颗粒大小对三氯氢硅歧化反应的影响。催化剂颗粒大小分别为 0. 2~0. 3、0. 5~0. 6、0. 8~0. 9 mm, 实验结果如图 4。图中显示, 催化剂颗粒大小不同时, 在同一停留时间, 三氯氢硅歧化转化率几乎相同, 说明催化剂颗粒大小对三氯氢硅歧

化反应影响不大。催化剂填充量和颗粒大小对三氯氢硅歧化反应几乎没影响, 说明内外扩散对三氯氢硅歧化反应影响不大。



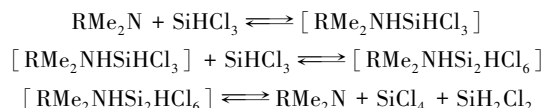
1—0. 2~0. 3 mm; 2—0. 5~0. 6 mm; 3—0. 8~0. 9 mm

图 4 催化剂颗粒大小对三氯氢硅歧化反应的影响

## 3 反应动力学模型

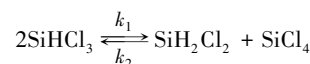
### 3.1 三氯氢硅歧化反应机理

三氯氢硅歧化反应分 3 步, 其中第一步反应是速控反应, 即三氯氢硅歧化反应生成二氯氢硅和四氯化硅。二氯氢硅进一步歧化生成一氯氢硅和三氯氢硅, 但反应器中三氯氢硅浓度高, 抑制二氯氢硅歧化, 生成一氯氢硅量极少, 研究三氯氢硅歧化动力学时, 可以忽略, 即把三氯氢硅歧化反应简化为一步。



### 3.2 动力学模型

三氯氢硅歧化反应简化为一步反应, 反应方程式如下:



在  $t=0$  时, 三氯氢硅、四氯化硅、二氯二氢硅的含量分别为 1、0、0; 在时间  $t=t$  时, 三氯氢硅、四氯化硅、二氯二氢硅的含量分别 1-X、X/2、X/2; 当反应平衡时, 三氯氢硅、四氯化硅、二氯二氢硅的含量分别为  $1-X_e$ 、 $X_e/2$ 、 $X_e/2$ 。

假设正逆反应都是二级反应, 反应速率方程为:

$$d[C_{\text{TCS}}]/dt = k_1[\text{SiHCl}_3]^2 - k_2[\text{SiH}_2\text{Cl}_2][\text{SiCl}_4]$$

$$\text{或 } dX/dt = k_3(1-X)^2 - k_4X^2/4$$

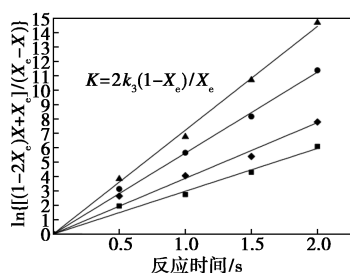
将  $t=0, X=0$  这一边界条件代入上式, 两边积分得:

$$\ln \left\{ \frac{(1-2X_e)X + X_e}{(X_e - X)} \right\} = [2(1-X_e)/X_e]k_3t$$

式中,  $k_4 = k_3[4(1-X_e)^2/X_e^2]$ ,  $k_3 = k_1[\text{SiHCl}_3]_0$ ,  $k_4 = k_2[\text{SiHCl}_3]_0$ 。

通过上述方程斜率可以算出正反应常数  $k_3$ ,  $k_3$  与  $k_4$  之间的关系可以计算出逆反应速率常数  $k_4$ ,

$k_1$ 、 $k_2$  是三氯氢硅歧化正逆反应的速率常数。当反应接近平衡时,对数值接近无穷大,误差偏差大,即把接近平衡的数据点删除。将不同温度下,三氯氢硅随时间的转化率代入上述方程,用 origin 绘出不同反应温度的二级反应速率图(如图 5),从图 5 中可以看出线性拟合较好,说明二级反应动力学模型适合三氯氢硅的歧化反应。用 Arrhenius 公式表示反应速率常数与温度的关系,即  $k = A \exp(-E/RT)$ , 取对数得  $\ln k = \ln A - E/RT$ 。

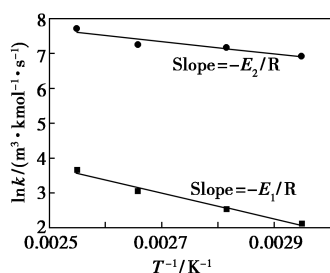


1—339.15 K; 2—355.15 K; 3—376.15 K; 4—392.15 K

图 5 不同反应温度的二级反应速率

在气-固两相催化体系中,温度对反应速率的影响,在一定范围内服从 Arrhenius 方程。根据 Arrhenius 方程,由  $\ln k$  对  $1/T$  作图(如图 6),由斜率可得出正反应的活化能为 129.60 kJ/mol,逆反应的活化能为 61.74 kJ/mol,由截距得出正反应的指前因子  $A$  为  $4.65 \times 10^2 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ ,逆反应的指前因子为  $1.87 \times 10^2 \text{ m}^3/(\text{kmol} \cdot \text{s})$ 。拟合效果较为理想,反应动力学方程为:

$$r_{\text{TCS}} = 4.65 \times 10^5 \exp(-3723/T) [\text{SiHCl}_3]^2 - 1.87 \times 10^5 \exp(-1774.55/T) [\text{SiH}_2\text{Cl}_2][\text{SiCl}_4]$$



1—正反应; 2—逆反应

图 6 Arrhenius 正逆反应平衡速率常数

## 4 催化剂的表征

### 4.1 SEM 测试

催化剂 PA100 进行 SEM 测试,实验结果如图 7,图中分别是放大 6 000 倍和 20 000 倍的效果图,从图中可以看出 PA100 是一种多孔催化剂。

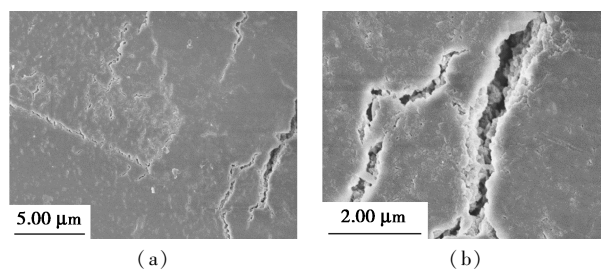


图 7 PA100 催化剂 SEM 图

### 4.2 TEM 测试

催化剂 PA100 进行 TEM 测试(如图 8),TEM 图显示 PA100 催化剂的载体聚苯乙烯呈片状,没有孔道,不是多孔结构;SEM 图显示 PA100 催化剂载体缝隙间分布着大量孔道,说明催化剂比表面积主要来源于催化剂载体缝隙间的大孔结构而不是催化剂载体本身的多孔结构。

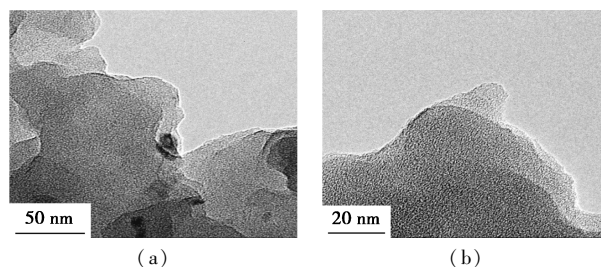


图 8 PA100 催化剂 TEM 图

## 5 结论

本实验研究了三氯氢硅歧化反应动力学,筛选出一种催化活性和耐温性好的催化剂 PA100,探究了反应温度、催化剂填充量及催化剂颗粒大小对三氯氢硅歧化反应的影响,建立三氯氢硅歧化反应动力学模型,计算出反应活化能和指前因子。此外,实验过程中找到一种耐温性能好的催化剂 PA100,使用这种催化剂降低三氯氢硅歧化反应精馏生产硅烷的生产成本,促进三氯氢硅歧化反应生产硅烷工业化,将带来巨大的经济效益。

### 参考文献

- [1] 窦仕川,唐安江,韦德举,等.硅烷的纯化技术与检测分析方法[J].广州化工,2013,41(5):43-46.
- [2] Yu Jingsong, Wo Yinhua, Zhang Jinbo. Some opinions about domestic silane production[J]. Low Temperature and Specialty Gases, 2009, 27(6):7-11.
- [3] 李群,顾克军,吴沙.硅化镁制备单硅烷的工艺研究[J].上海化工,2013,38(3):13-15.
- [4] 卢培浩,马建智.歧化法制备单硅烷的工艺进展[J].广东化工,2010,37(9):81-82.
- [5] Arthur N L, Miles L A. Arrhenius parameters for the reaction of H atoms with  $\text{SiH}_4$ [J]. J Chem Soc, 1997, 93:4259-4264.
- [6] DeSain J D, Valachovic L, Jusinski L E, et al. Reaction of chlorine atom with trichlorosilane from 296 to 473 K[J]. J Chem Phys, 2006, 125:224308-224316. ■