

隔板塔技术用于硅烷生产工艺的研究

曹 军*

(江苏中能硅业科技发展有限公司, 江苏 徐州 221000)

摘要:通过对歧化法硅烷生产工艺和隔板塔精馏原理进行研究,开发出两种硅烷生产隔板塔工艺,两种技术均能最大限度地降低能耗和装置投资。研究表明,这两种技术较原工艺蒸汽消耗降低 40%,较热耦合工艺蒸汽消耗降低超过 20%;循环水消耗均大幅度降低;同时减少了精馏塔、再沸器和冷凝器的数量,降低了装置投资费用,具有投资价值。

关键词:硅烷;歧化;隔板塔

中图分类号:TQ264.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2020)S-0272-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2020.S.061

Study on application of DWC technology in silane production process

CAO Jun*

(Jiangsu Zhongneng Polysilicon Co., Ltd., Xuzhou 221000, China)

Abstract:Based on the further study on the disproportionation process and the distillation principle of divide wall column (DWC), two types of DWC processes are developed. Both processes can reduce energy consumption and device investment as possible. Data show that these two processes consume 40% less steam than the original process, and 20% less steam than the thermal coupling process. They also consume less cooling water. In addition, they need less distillation tower, reboiler and condenser, and cut down the investment in devices.

Key words: silane; disproportionation; divide wall column

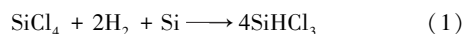
多晶硅是集成电路和太阳能光伏发电最关键的基础原料。我国早在 1958 年就开始多晶硅生产技术的研究,但年产量始终停留在不足百吨的规模。21 世纪初,国内各大企业通过引进、消化和吸收国外技术,实现了多晶硅产量和技术的弯道超车。当下传统改良西门子工艺已经几乎被开发到了极致,企业间技术同质化严重。硅烷流化床工艺作为一种新型多晶硅生产工艺近期受到了广泛的关注和研究,其中的硅烷国内外均有生产装置,但迫于成本和能耗等原因,仅有个别企业实现了大规模生产。

1 硅烷生产技术及原理

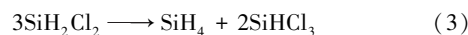
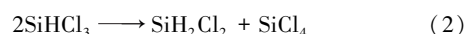
硅烷生产技术有四氯化硅(STC)氢化法、硅合金分解法、三氯硅烷还原法和氯硅烷歧化法。其中氯硅烷歧化法研究最为广泛,该技术起源于美国联合碳化物公司,20 世纪 70 年代在美国能源部支持下,以 STC 为原料,使用反歧化法生产硅烷,并于 1983 年在美国摩西湖地区建厂实现工业化生产。该技术原理如下^[1-2]:

(1) 氯氢化反应:该反应在流化床反应器中进

行,反应温度 550℃,在氯化铜为催化剂下进行,见式(1):



(2) 歧化反应:该反应在固定床反应器中进行,反应温度 80℃,采用季铵基为催化剂,见式(2)、式(3):



该工艺技术优势:①硅烷的沸点与其他氯硅烷相差较大,容易实现组分分离,更容易得到高纯硅烷;②该技术制备硅烷尾气较少,几乎不产生废液,环境友好;③整个工艺反应过程中 STC 可循环使用,只需及时少量补充即可实现物料平衡;④该技术与改良西门子的氯氢化技术结合非常容易放大实现工业化生产。该技术劣势:由于氯氢化和歧化反应转化率较低,实际生产过程中大量物料需要精馏分离循环再利用,能耗较高。

2 传统歧化法硅烷生产工艺

以年产 1.4 万 t 硅烷装置为例,传统歧化工艺采用两步歧化四塔精馏技术,原料三氯氢硅(TCS)

来自氯化装置,97%的原料 TCS 经过初馏塔除去 H_2 和 HCl 等不凝气体,进入 T2 塔釜除去 STC,塔顶 TCS 进入 T3 塔,T3 塔釜 TCS 进入第一反应器,反应生成的二氯氢硅(DCS)和 STC 进入 T2 塔,T3 塔顶 DCS 和一氯硅烷(MCS)进入第二反应器生成 SiH_4 和 TCS,进入 T4 塔提纯生成高纯度硅烷。具体流程见图 1。

年产 1.4 万 t 硅烷装置按照 97% TCS 进料,采用传统和热耦合工艺计算各塔物料组成见表 1。

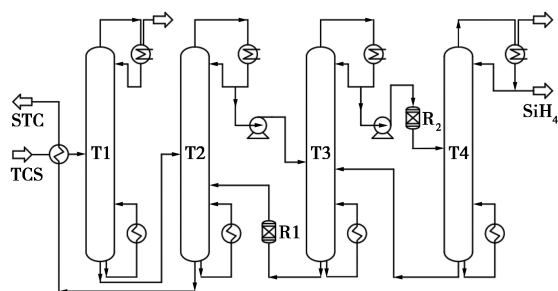


图 1 传统歧化硅烷生产工艺流程

表 1 传统工艺物料组成

	进料	T1 塔顶出料	T1 塔釜出料	T2 塔顶出料	T2 塔釜出料	T3 塔顶出料	T3 塔釜出料	T4 塔顶出料	T4 塔釜出料
温度/ $^{\circ}C$	37	-21.6	89.8	51.6	90.4	106.2	150.2	-27.4	134.4
压力/MPa	0.83	0.48	0.54	0.22	0.27	1.73	1.8	2.56	2.6
质量流量/ $(t \cdot h^{-1})$	29.3	0.0024	29.3	203.6	27.5	42.3	201.8	1.76	40.5
汽化分率	0	1	0	0	0	0	0	1	0
SiH_4 质量分数/%	0	0	0	0	0	0	0	1	0
MCS 质量分数/%	0	0	0	0.3	0	11.2	微量	0	10.4
DCS 质量分数/%	1.6	6.3	1.6	8.2	微量	80.1	1	0	47.2
TCS 质量分数/%	97	2.7	97	91.4	1.2	8.7	98.8	0	42.3
STC 质量分数/%	1.4	0	1.4	0.1	98.8	微量	0.2	0	0.1
H_2 、 HCl 等/%	微量	91	0	0	0	0	0	0	0

各塔能量负荷、冷媒和热媒消耗见表 2。

表 2 传统工艺能耗表

	T1	T2	T3	T4	总负荷/ kW
冷凝器负荷/ kW	-20	-21256	-13060	-125	-34461 (-3918)
再沸器负荷/ kW	154	20372	15427	1463	37416 (28274)
冷媒用量/ $(t \cdot h^{-1})$	0.34 循环水	3690 循环水	2343 (703) 循环水	5.75 R22	0
热媒用量/ $(t \cdot h^{-1})$	0.35 低压蒸汽	39.0 (19.1) 低压蒸汽	33.2 中压蒸汽	63.8 导热油	0

注:括号内数值为采用热耦合技术数据。

从流程图和能耗数据中可以看出,能耗主要集中在 T2 塔和 T3 塔,循环水消耗也集中在两塔冷凝器;经过两次歧化反应,产物需要经多次精馏提纯循环使用;能量没有完全实现梯级利用。采用耦合技术蒸汽消耗降低约 20 t/h,循环水降低 1 640 t/h。

3 隔板塔精馏技术

隔板塔精馏技术起源于 20 世纪 30 年代,第一座隔板塔于 1985 年投入使用,21 世纪初隔板塔大量应用于石油化工和精细化工领域。我国隔板塔技术应用起步较晚,2015 年江苏中能氯化装置开始应用隔板塔技术,而后国内多晶硅生产企业开始尝试该技术,不过国内总体技术水平和国外还有一定差距。隔板塔本质上属于热耦合塔,较传统精馏系统节能的主要原因有两个:①有效抑制了中间产物的返混,传统两个简单塔精馏体系中,中间组分在前塔的浓度从塔顶到塔底呈现先增大后减小的情况,出现返混;②抑制了进料与进料处物质组成不同引起的返混^[3-8]。

3.1 I 型硅烷隔板塔工艺

传统工艺中 T2 塔和 T3 塔在整个工艺过程中的蒸汽消耗最多,涉及 DCS、TCS 和 STC 3 种物料的分离,TCS 和 DCS 分离后进入反应器继续反应,这 3 种物料沸点相差较大,比较容易分离。以此为依据,采用隔板塔技术开发出一代隔板塔工艺,将 T2 塔和 T3 塔合并为一个隔板塔,侧线采出 TCS 进入第一反

器,塔顶采出 DCS 进入第二反应器,塔釜 STC 返回氯化单元。具体流程见图 2。

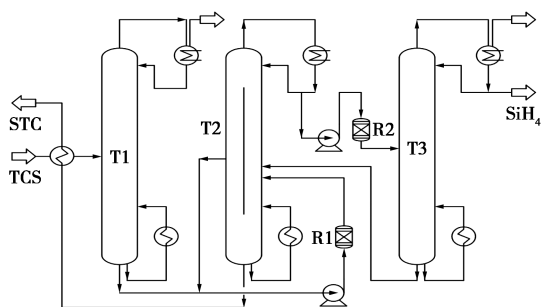


图 2 I 型隔板塔技术硅烷生产工艺流程

以年产 1.4 万 t 硅烷装置为例,进料按照 97% TCS,采用隔板塔工艺计算各塔物料组成见表 3。

表 3 I 型隔板塔技术工艺物料组成

	T1 进料	T1 塔顶 出料	T1 塔釜 出料	T2 塔顶 出料	T2 塔釜 出料	T3 塔顶 出料	T3 塔釜 出料
温度/°C	37	-21.6	89.8	43.3	116.6	-27.4	133.2
压力/MPa	0.83	0.48	0.54	0.45	0.5	2.56	2.6
质量流量/(t·h ⁻¹)	29.3	0.0024	29.3	35.9	27.5	1.75	34.1
汽化分率	0	1	0	0	0	1	0
SiH ₄ 质量分数/%	0	0	0	0	0	1	0
MCS 质量分数/%	0	0	0	12.2	0	0	11.4
DCS 质量分数/%	1.6	6.3	1.6	87.7	0	0	48.3
TCS 质量分数/%	97	2.7	97	0.1	0.5	0	40.1
STC 质量分数/%	1.4	0	1.4	0	99.5	0	0.2
H ₂ 、HCl 等/%	微量	91	0	0	0	0	0

各塔能耗数据见表 4。

表 4 I 型隔板塔技术能量消耗表

	T1 塔	T2 塔	T3 塔	总消耗/kW
冷凝器负荷/kW	-21	-21293	-357	-21671
再沸器负荷/kW	221	22374	1505	24100
冷媒用量/(t·h ⁻¹)	0.48	3408	6.04	
	循环水	循环水	R22	
热媒用量/(t·h ⁻¹)	0.41	40.3	63.8	
	低压蒸汽	低压蒸汽	导热油	

3.2 集成氯化粗分塔的 II 型隔板塔工艺

为进一步降低装置投资和生产成本,结合西门子工艺氯化技术,将氯化单元粗分塔完全耦合至硅烷单元隔板塔,开发出 II 型隔板塔硅烷生产工艺,实现一塔代替三塔技术,节省两个热源和两个冷源,实现降低装置一次性投资和生产费用的目的。

按照氯化粗分塔进料物组成,采用 25% TCS 和 75% STC 进料,物料不经过粗分塔,直接换热进入 T1 塔脱除物料中不凝气体后进入隔板塔精馏,塔釜 STC 返回氯化单元,中间侧采 TCS 去第一反应器,塔顶 DCS 去第二反应器。II 型隔板塔工艺流程见图 3。

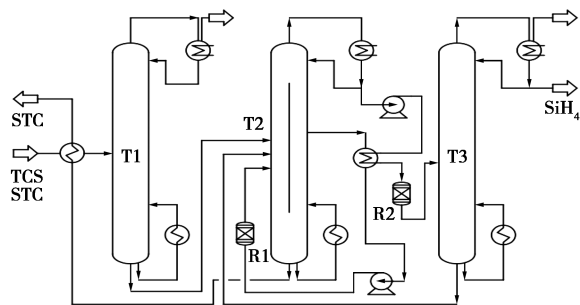


图 3 II 型隔板塔硅烷生产工艺流程

年产 1.4 万 t 硅烷装置采用 25% TCS 和 75% STC 进料的新型粗分塔工艺的各塔物料组成见表 5。

表 5 II 型隔板塔技术工艺物料组成

	T1 进料	T1 塔顶 出料	T1 塔釜 出料	T2 塔顶 出料	T2 塔釜 出料	T3 塔顶 出料	T3 塔釜 出料
温度/°C	37	-20.4	109.2	39.8	111.9	-29.5	140.4
压力/MPa	0.83	0.48	0.53	0.4	0.45	2.56	2.6
质量流量/(t·h ⁻¹)	123	0.1	122.9	40.3	121.2	1.78	38.6
汽化分率	0	1	0	0	0	1	0
SiH ₄ 质量分数/%	0	0	0	0	0	1	0
MCS 质量分数/%	0	0	0	11.6	0	0	10.8
DCS 质量分数/%	微量	0	0	83.4	0	0	47.6
TCS 质量分数/%	25	74.4	25	5	0.5	0	41.4
STC 质量分数/%	75	0	75	0	99.5	0	0.2
H ₂ 、HCl 等/%	微量	25.6	0	0	0	0	0

各塔能耗见表 6。

表 6 II 型隔板塔技术能量消耗表

	T1 塔	T2 塔	T3 塔	总消耗/kW
冷凝器负荷/kW	-78	-30329	-353	-30760
再沸器负荷/kW	1025	30098	1358	32481
冷媒用量/(t·h ⁻¹)	1.3	4827	5.9	
热媒用量/(t·h ⁻¹)	1.84	51.6	61.5	

4 讨论与分析

4.1 I 型隔板塔技术分析

将 I 型隔板塔技术与原工艺、热耦合工艺进行

对比,具体数据见表7。

表7 I型隔板塔工艺与原工艺消耗对比

	原工艺	热耦合工艺	I型隔板塔工艺
冷凝器负荷/kW	-34461	-25319	-21671
再沸器负荷/kW	37416	28274	24100
低压蒸汽/(t·h ⁻¹)	39.0	19.5	40.7
中压蒸汽/(t·h ⁻¹)	33.2	33.2	0
导热油/(t·h ⁻¹)	63.8	63.8	63.8
循环水/(t·h ⁻¹)	6033	4393	3408
R22/(t·h ⁻¹)	8.55	8.55	6.04

从物料流程数据和工艺消耗数据可以看出,采用隔板塔技术塔的操作压力降至0.45 MPa,所有蒸汽均可采用低压蒸汽,总蒸汽消耗为40.7 t/h,较热耦合工艺总蒸汽消耗节约22.3%(12 t/h),较原工艺节约蒸汽43.6%(31.5 t/h);较热耦合工艺循环水消耗节约22.4%(985 t/h),较原工艺循环水节省43.5%(2 625 t/h),经济效益明显。

4.2 II型隔板塔技术分析

由于II型隔板塔工艺集成了氯化氢单元粗分塔,故与原工艺进行对比时,需将氯化氢单元粗分塔数据与原工艺数据相加。实际生产中无相同规模的配套装置,故用氯化氢装置数值同比例计算得到配套年产1.4万t硅烷装置粗分塔能耗数据,见表8。

表8 氯化氢装置粗分塔能耗

粗分塔	冷凝器负荷/ kW	再沸器负荷/ kW	冷媒用量/ (t·h ⁻¹)	热媒用量/ (t·h ⁻¹)
能量消耗	-7208	9132	1251 循环水	15.6 低压蒸汽

结合表2、表6和表8中数据对II型隔板塔工艺进行分析得到表9。

表9 II型隔板塔工艺与原工艺消耗对比

	原工艺	热耦合工艺	II型隔板塔工艺
冷凝器负荷/kW	-41669	-32527	-30760
再沸器负荷/kW	46548	37406	32481
低压蒸汽/(t·h ⁻¹)	54.6	35.1	53.4
中压蒸汽/(t·h ⁻¹)	33.2	33.2	0
导热油/(t·h ⁻¹)	63.8	63.8	61.5
循环水/(t·h ⁻¹)	7284	5644	4828
R22/(t·h ⁻¹)	8.55	8.55	7.2

从表9可以看出,采用II型隔板塔技术,较原工艺节省蒸汽39.2%(34.4 t/h),循环水降低33.7%(2 456 t/h);较热耦合工艺节省蒸汽21.8%(14.9 t/h),循环水降低14.5%(816 t/h)。

4.3 隔板塔参数对比

以上述工艺数据为基础进一步计算隔板塔数据如表10。

表10 隔板塔参数对比

隔板塔	操作压力/MPa	塔径/m	主塔塔板数	副塔塔板数
I型	0.45	4.7	60	26
II型	0.4	4.5	74	35

可以看出,两代隔板塔塔板相差14块,塔高相差5 m,II型隔板塔操作压力和塔径均有所降低,两塔投资相差不大。

5 结论

经过对两种隔板塔工艺技术进行对比发现,两种工艺均能达成节省投资和降低操作费用的目标。I型隔板塔工艺适用于在现有西门子氯化氢装置基础上建设硅烷装置;II型工艺适用于新建装置,将氯化氢装置和硅烷装置有机结合一起建设。笔者已经对硅烷生产装置反应精馏技术进行了研究,为了响应国家光伏发电平价上网政策,需要进一步对装置节能进行潜力挖掘,期待两种技术能有机结合,达到最优效果。

参考文献

- [1] 曹军.反应精馏技术用于硅烷生产工艺的研究[J].云南化工,2020,47(3):65-67.
- [2] 黄国强,王丽丽,徐选文.三氯化硅歧化反应动力学研究[J].天津大学学报,2015,48(10):908-913.
- [3] 杨祖杰.隔壁精馏塔节能应用研究[J].化工设计,2019,29(1):25-28.
- [4] Wang W J, Wara J D. Control of three types of dividing wall columns [J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52: 17976-17995.
- [5] Parkinson G. The divide wall column in distillation [J]. Chem Eng Prog, 1999, 106(4): 32-35.
- [6] Kim Y H. Energy saving of benzene separation process for environmentally friendly gasoline using an extended DWC (divided wall column) [J]. Energy, 2016, 100: 58-65.
- [7] Suphanit B, Bischert A, Narataruksa P. Exergy loss analysis of heat transfer across the wall of the dividing wall distillation column [J]. Energy, 2007, 32: 2121-2134.
- [8] 杜松. 隔板精馏塔流场的计算流体力学模拟[D]. 天津: 天津大学, 2012. ■