

# 二氯二氢硅反歧化装置的工艺优化及工业分析

向 焱<sup>1</sup>, 王 韬<sup>2</sup>, 陆 平<sup>4</sup>, 张豪豪<sup>3,4</sup>, 王庆格<sup>2</sup>, 陈锦溢<sup>4\*</sup>, 白 芳<sup>4,5</sup>

(1. 青海南玻新能源科技有限公司, 青海 德令哈 817099; 2. 北京华和拓科技开发有限责任公司, 北京 100070; 3. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049; 4. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 北京 100190; 5. 湖北三峡实验室, 湖北 宜昌 443007)

**摘要:**以二氯二氢硅(DCS)和四氯化硅(STC)为原料,通过反歧化反应精馏工艺合成三氯氢硅(TCS)的过程进行系统性工艺优化。根据反应特性确定了适宜的催化剂,考察氯化氢气体、催化剂氮含量、反应温度和反应时间对催化剂活性的影响。为了提升催化剂活性并满足严格的水分控制要求,提出了一种催化剂预处理方法,包括高纯水洗涤以除去杂质、甲醇脱水以及氮气与氯化氢吹扫,有效提高催化性能。其次采用了新型的催化剂捆扎包的装填方式进行装填,减少了催化剂的磨损,具有催化剂寿命长、操作稳定、操作弹性大等优点。基于理论分析的基础进行工业实验装置设计,并确定了预分离塔和反应精馏塔的控制策略。经过对工艺操作条件的优化,得到了反应精馏塔操作压力为绝压150 kPa,回流量3~4 t/h,塔顶采出温度为50℃的操作条件,将DCS的转化率提高到98.5%以上,并在国内某企业的工业装置上应用,验证了工艺的可行性。

**关键词:**三氯氢硅;二氯二氢硅;四氯化硅;反歧化;反应精馏;新型捆扎包

中图分类号:TQ014

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)08-0246-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.08.043

## Process optimization and industrial analysis for dichlorosilane anti-disproportionation unit

XIANG Lang<sup>1</sup>, WANG Tao<sup>2</sup>, LU Ping<sup>4</sup>, ZHANG Hao-hao<sup>3,4</sup>, WANG Qing-ge<sup>2</sup>,  
CHEN Jin-yi<sup>4\*</sup>, BAI Fang<sup>4,5</sup>

(1. Qinghai Nanbo New Energy Technology Co., Ltd., Delingha 817099, China;

2. Beijing Huahetuo Technology Development Co., Ltd., Beijing 100070, China;

3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

4. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 5. Hubei Three Gorges Laboratory, Yichang 443007, China)

**Abstract:** In this study, a systematic process optimization is carried out for the synthesis of trichlorosilicon (TCS) from dichlorodihydrosilicon (DCS) and silicon tetrachloride (STC) through the anti-disproportionation reactive distillation process. Firstly, a suitable catalyst is identified according to the reaction characteristics, and the impacts of hydrogen chloride gas, nitrogen content in catalyst, reaction temperature, and reaction time on the catalyst activity are explored. To enhance the catalyst's activity and meet strict water control requirement, a catalyst pretreatment method is proposed to improve the catalytic performance effectively, which includes high-purity water washing to remove impurities, methanol dehydration, nitrogen purging and hydrogen chloride purging. Subsequently, a new type of catalyst bundling package is adopted for loading catalyst, reducing catalyst wear and offering advantages such as long catalyst lifespan, stable operation, and high operating flexibility. Finally, industrial experimental device design is conducted based on theoretical analysis, and control strategies are determined for the pre-separation column and the reactive distillation column. After the optimization, the reactive distillation column's operation conditions are set as follows: an operation pressure of adiabatic 150 kPa, a return flow rate 3~4 t/h, and a column top extraction temperature of 50°C. Under these conditions, the conversion rate of DCS increases to over 98.5%. This process has been applied in a certain industrial plant in China, which verifies its feasibility.

**Key words:** trichlorosilane; dichlorosilane; silicon tetrachloride; anti-disproportionation; reactive distillation; new-type catalyst bundling package

改良西门子法是目前多晶硅的主流生产工艺<sup>[1]</sup>,在生产过程中会有大量副产物二氯二氢硅(DCS)和四氯化硅(STC)生成<sup>[2]</sup>。对于国内大部分多晶硅生产企业来说,随着生产规模的逐渐扩大,副

产物二氯二氢硅和四氯化硅综合利用问题已逐渐成为困扰企业的难题,制约多晶硅行业的发展<sup>[3-4]</sup>。

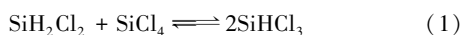
三氯氢硅(TCS)是生产半导体硅、单晶硅的原料。在美国能源部和喷气推进实验室的共同领导

收稿日期:2024-10-15;修回日期:2025-06-22

基金项目:中国科学院A类战略性先导科技专项(XDA0390405);湖北三峡实验室重点基金(SC231002)

作者简介:向焱(1986-),男,本科,工程师,研究方向为化工分离, popstar0301@163.com;陈锦溢(1986-),男,博士,助理研究员,研究方向为化工过程强化,通讯联系人, jyc1588@163.com。

下,UCC公司很早就对硅烷生产半导体多晶硅的可行性进行了研究<sup>[5]</sup>,提出了利用氯硅烷的合成和歧化反应获取硅烷气的流程。该流程中包含了三氯氢硅歧化反应步骤。该反应是可逆反应,在催化剂的作用下,通过控制操作条件,可以使二氯二氢硅和四氯化硅发生反歧化反应,生成三氯氢硅,方程式如式(1)所示。



反歧化催化剂即硅烷法中氯硅烷歧化工艺所用的歧化催化剂,国外很多单位很早就开始对此工艺进行研究,并在催化剂筛选方面做了大量的工作。Kruger等<sup>[6]</sup>率先提出活性炭或碱金属卤化物与过渡金属氰化物的混合物可以作为歧化催化剂,具有一定的催化效果。1984年Hemlock公司提交的报告中介绍了道康宁公司采用陶氏化学公司生产的DOWEX MWA-1型树脂作为催化剂,对反应过程进行研究,发现这种树脂对三氯氢硅的歧化反应有很好的催化效果<sup>[7]</sup>。

Bill等<sup>[8]</sup>发明了利用管式反应器进行二氯二氢硅的反歧化反应进而生成三氯氢硅。吴峰等<sup>[9]</sup>也介绍了江苏中能对二氯二氢硅反歧化的应用,采用固定床反应器,以新型复合树脂作为催化剂,利用二氯二氢硅和四氯化硅的反歧化作用生成三氯氢硅,精馏提纯后作为原料进行循环。该工艺相比国内其他技术,具有一定的优势,但由于传统反应与精馏的限制,导致二氯二氢硅的转化率比较低<sup>[10]</sup>。

反应精馏从20世纪70年代后期开始扩展到非均相催化反应精馏<sup>[11-12]</sup>。它将非均相催化反应过程与精馏过程有机地耦合成一体,与传统的反应和分离分别进行的过程相比,具有转化率高、投资少、能耗小和操作费用低等优点<sup>[13]</sup>。

催化精馏中催化剂的装填技术是将非均相的固体催化剂颗粒均匀有效地分布于催化精馏塔内,在满足加速组分间化学反应的同时又能促进气液相间的热质传递。催化剂的装填方式对催化精馏效果具有很大的影响,同时也决定着塔的内部结构<sup>[14]</sup>。国内外已经开发出多种催化精馏塔结构,目前比较成功的有CR&L结构、IFP结构、Chevron结构和库列列结构等<sup>[15-17]</sup>。

本文中研究利用二氯二氢硅反歧化反应精馏制取三氯氢硅的工艺过程。选择合适的催化剂,采用改进型捆扎包进行催化剂的装填,充分考虑催化剂活性的影响因素和副反应,在理论分析的基础上,进行工艺和工业实验装置的设计。通过不断调试,对

工业实验装置操作条件进行优化,提高了DCS的转化率。

## 1 工业实验

### 1.1 实验材料与试剂

本工业实验装置工艺流程的设计是在企业原有精馏塔及配套系统的基础上改造完成的。

#### 1.1.1 原料的获取

生产多晶硅的过程中会副产大量的STC和DCS,主要有2个来源,一是来自氢化工段,二是来自还原工段。干法回收的STC和DCS由于来源于多晶硅还原炉,具有很高的纯度,可以直接作为反歧化的原料。氢化得到的STC和DCS必须经过再次提纯才能使用,将提纯后的DCS与干法回收得到的DCS混合后一起进入反歧化装置中。

#### 1.1.2 催化剂的选择

本次工业实验将采用Amberlyst A-21催化剂,并直接从国外采购,保证催化剂的质量。催化剂的催化效果由自身的活性决定,因此对催化剂活性的影响因素和停留时间进行研究有着十分重要的意义。

文献[18]研究了氯化氢气体对催化剂活性的影响,说明经过含有氯化氢的气体吹过以后,催化剂的活性得到了提高,氯化氢气体在反应前期会影响TCS收率,但随着时间的推移,影响可以忽略。文献[19]研究了催化剂中N含量对催化剂活性的影响,可知催化剂活性的降低也与其中的N含量下降有很大的关系。因而,提高催化剂活性及对催化剂进行再生,可以采用氯化氢气体与氮气混合对催化剂进行处理,有明显的效果。Li等<sup>[20]</sup>研究了不同温度对歧化反应中DCS收率的影响,得到80℃是催化剂的最佳反应温度,在此条件下,活性最高。Arvidson等<sup>[21]</sup>对TCS歧化反应在气相条件下反应达到平衡所需的时间进行了测定,得到结果说明气相条件下停留时间较短,DCS的摩尔收率很小。因此应尽量让反应在液相中进行,此时停留时间会比较长,所以催化剂床层的长径比应该设置比较大。

#### 1.1.3 催化剂装填方式

采用新型捆扎包的催化剂装填方式。新型捆扎包由不锈钢平面丝网和波纹丝网、合成专用布和阴离子交换树脂催化剂4部分组成。先将合成专用布缝制成具有很多小布袋的“长条”,长条的长度根据所需捆扎包直径确定,然后将袋口缝合住,保证催化剂不外漏。制成的催化剂带不锈钢平面丝网在外、

不锈钢波纹丝网在内,三者叠在一起卷成圆柱状捆束,结构如图 1 所示。由于催化剂固定于包中,减少磨损,因此具有催化剂寿命长、操作稳定、操作弹性大等优点。

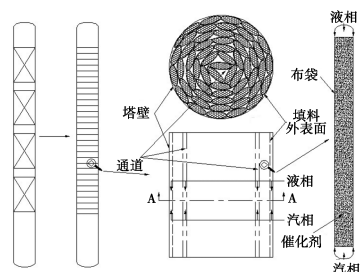


图 1 新型催化剂包结构示意图

### 1.2 工艺流程的建立

实验装置的工艺流程如图 2 所示,从图中可以看出,主要的装置包含反歧化预分离塔 T1 和反歧化反应精馏塔 T2。从氢化得到的 DCS 是含有大量 TCS 的初级原料,需采用预分离塔用于对 DCS 初级原料进行提纯。从预分离塔塔顶获得 DCS 产品,作为反应精馏塔 T2 的进料,塔底回收的 TCS 经过冷却后进入回收装置进行处理。反歧化反应精馏塔采用传统的反应精馏塔三段式设置模式(精馏段、反应段和提馏段),精制 STC 的进口位置在反应段的顶端,预分离得到的 DCS 与干法回收采出的 DCS 混合后从反应段的底部进入,塔底得到 STC 循环回塔继续使用。T1 和 T2 均配置了二级冷凝器,一级采用循环水进行冷凝,二级采用 -10℃ 的冷冻水进一步冷凝。表 1 给出了反歧化装置工艺计算参数。实验所需设备见表 2。

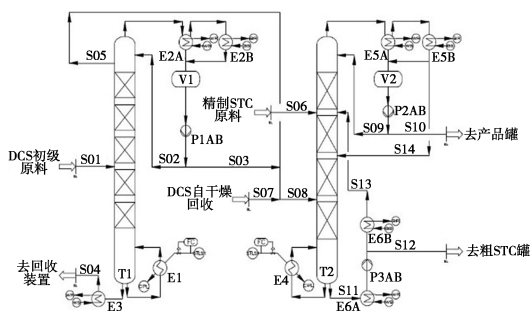


图 2 工业实验装置的工艺流程

表 1 模拟工况

操作参数	T1 塔	T2 塔
塔压(绝压)	420 kPa	150 kPa
塔板数	62	34
精馏段	2~39	2~13
反应段	—	14~21

提馏段	40~61	22~33
DCS 进料位置	40	22
STC 进料位置	—	14
塔底循环料进料位置	—	14
DCS 与 STC 进料摩尔比	—	1:1
回流比	1500 kg/h	5.65
STC 循环量	—	10 t/h

表 2 实验装置设备一览表

编号	名称	规格	数量
T1	预分离塔	φ500 mm×36750 mm	1
T2	反应塔	φ1000 mm×27350 mm	1
E1	T1 塔再沸器	φ700 mm×2000 mm	1
E4	T2 塔再沸器	φ700 mm×3000 mm	1
E2A	T1 塔塔顶冷凝器	φ600 mm×6000 mm	1
E2B	T1 塔塔顶深冷器	φ500 mm×3000 mm	1
E5A	T2 塔塔顶冷凝器	φ1000 mm×6000 mm	1
E5B	T2 塔塔顶深冷器	φ500 mm×3000 mm	1
E3	T1 塔塔底后冷器	φ400 mm×1500 mm	1
E6A	T2 塔塔底后冷器	φ600 mm×3000 mm	1
E6B	T2 塔塔底深冷器	φ400 mm×1500 mm	1
V1	T1 塔回流罐	φ1200 mm×3200 mm	1
V2	T2 塔回流罐	φ1600 mm×4200 mm	1
P1AB	T1 塔回流泵	流量 1.5 m <sup>3</sup> /h;扬程 17 m(水)	2
P2AB	T2 塔回流泵	流量 6 m <sup>3</sup> /h;扬程 19 m(水)	2
P3AB	T2 塔塔底循环泵	流量 7 m <sup>3</sup> /h;扬程 22 m(水)	2

### 1.3 装置的开车

#### 1.3.1 催化剂预处理

对催化剂的预处理要分成 2 步来进行,第一步是在制作新型捆扎包前须做一次处理。将新鲜树脂根据需要分多次进行清洗,去除树脂本身携带的杂质,将用高纯水清洗后的树脂用专用的干燥装置进行干燥,得到水分含量小于 5% 的干燥树脂,根据设计的塔径制成新型捆扎包。

将制作好的新型捆扎包装填入塔内以后,还需要对树脂进行第二步的处理。往反应塔内加入大量甲醇,通过甲醇溶剂置换出残存在树脂内的水分,排出甲醇后往塔内吹热氮气,直接采出的气体中检测不出水分就可以停止吹扫,最后用含氮气和氯化氢各 50% 的气体往塔内吹至少 0.5 h。经过第二步的处理后,催化剂的含水量降低至完全满足反歧化反应的使用,同时也使催化剂活化,有助于催化效果的提高。

### 1.3.2 T1 塔的开车、正常操作及工艺控制

T1 塔采用常规精馏塔的开车方案, T1 塔正常状态下的操作参数如表 3 所示。

表 3 T1 塔正常操作参数

序号	进料量/ ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	塔顶 采出量/ ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )	釜压/ MPa	釜温/ $^{\circ}\text{C}$	顶压/ MPa	顶温/ $^{\circ}\text{C}$	回流量/ ( $\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ )
1	560.4	87.6	0.349	87.10	0.32	51.47	967.8
2	673.2	90.0	0.351	86.91	0.32	51.22	996.2
3	556.9	79.1	0.352	81.45	0.32	51.02	917.7
4	782.5	92.7	0.352	87.42	0.32	50.75	1019.6
5	430.2	54.6	0.350	78.97	0.32	51.04	911.0
6	602.0	91.9	0.352	89.07	0.32	51.35	903.3

T1 塔的工艺控制说明: T1 塔为预分离塔, 作用是将 DCS 与 TCS/STC 分离, 塔顶采出纯的气相 DCS, 塔釜得到 TCS 粗产品, 进入回收装置。工艺控制原则是第一控制住塔压, 第二稳定回流量, 第三通过控制加热量控制灵敏板温度, 稳定建立塔内温度梯度, 实现组分分离。在控制以上参数的同时, 采用单回路控制进料量、塔顶、塔釜采出量, 保持物料平衡, 稳定回流罐及塔釜液位。

### 1.3.3 T2 塔的开车、正常操作及工艺控制

T2 塔开车需用其中一种的反应物建立起全回流, 考虑在没有 STC 存在的条件下, 如果用 DCS 建立全回流, DCS 在反应段将会产生歧化反应, 生成沸点更低的一氯三氢硅  $\text{SiH}_3\text{Cl}$  和硅烷  $\text{SiH}_4$ , 塔顶则无法对其冷凝, 造成塔压的剧增。因此采用 STC 进行全回流比 DCS 操作更加稳定。现场采集的开车前期数据如表 4 所示。

在操作的过程中, 可能会出现塔压或者回流量的稍微波动, 只需要通过微调下液阀等就可将塔调回稳定状态。

有了前面建立的稳定状态, 全回流几天后, DCS

表 4 开车前期数据

时间	顶压/ MPa	顶温/ $^{\circ}\text{C}$	釜压/ MPa	釜温/ $^{\circ}\text{C}$	回流量/ ( $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ )	STC 回流/ ( $\text{t}\cdot\text{h}^{-1}$ )
7.21	0.036	63.60	0.051	69.4	~6.5	—
7.21	0.042	65.30	0.065	72.3	7.8	~2.0
7.24	0.047	66.70	0.071	73.7	6.7	~3.0
7.25	0.049	67.82	0.074	74.3	6.8	~3.5

就可以开始通过 S07 管线往塔内进料, 进料也需缓慢地加大。DCS 进塔后, 塔内开始发生反歧化反应, 塔顶的 TCS 组分也会慢慢增多, 此时塔顶的温度会下降, 必须控制好塔顶的压力, 使其保持在表压 50 kPa。同时塔顶的回流量稳定在 3~4 t/h。当塔顶温度降低到 50 $^{\circ}\text{C}$  左右时, 塔顶可以开始采出, 保持 DCS 的连续进料, 同时补充 STC, 当塔釜液位太高则停止 STC 进料。

T2 塔的工艺控制说明: T2 塔为反应精馏塔, 作用是在催化剂下将 DCS 与 STC 通过反歧化反应生成 TCS, 然后通过精馏对反应物与产物进行分离, 塔顶采出 TCS/STC, 塔釜物料经过冷却后循环回塔继续使用。工艺控制原则是第一控制住塔压, 第二稳定回流量, 第三通过控制加热量控制灵敏板温度, 稳定建立塔内温度梯度, 实现反歧化反应和组分分离。在控制以上参数的同时, 采用单回路控制进料量、塔顶采出量、塔釜采出与循环量, 保持物料平衡, 稳定回流罐及塔釜液位。

## 2 实验数据及分析

通过不断的调试, 结合 T2 塔塔顶产品的分析结果, 对具体的操作参数进行微调, 最终得到产品中 DCS 的含量小于 1%, TCS 的含量 ~90%, STC 的含量 ~10%, 达到了设计要求。具体的装置操作参数见表 5。

表 5 T1 塔正常操作参数

序号	STC/DCS/( $\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	空速 $S_V$	回流比	DCS 转化率/%	釜压/MPa	釜温/ $^{\circ}\text{C}$	顶压/MPa	顶温/ $^{\circ}\text{C}$
1	19.11	0.089	7.890	99.19	0.073	67.80	0.052	46.9
2	17.06	0.100	7.740	99.15	0.072	67.85	0.050	47.3
3	17.50	0.098	8.510	99.67	0.074	68.00	0.053	47.5
4	15.85	0.109	6.710	98.97	0.072	67.20	0.050	47.3
5	16.88	0.102	6.750	99.09	0.072	67.40	0.050	47.6
6	17.50	0.098	8.019	99.33	0.072	71.60	0.047	47.0
7	11.68	0.151	4.420	98.53	0.069	67.90	0.051	51.1
8	18.58	0.092	7.580	99.62	0.075	66.20	0.054	46.5
9	15.85	0.109	6.050	98.78	0.072	68.00	0.050	48.1

从操作参数表上可以看出,塔的操作条件具有稳定性。在调试初期,塔底循环量为 3 t/h, T2 塔的 DCS 进料量较小,塔运行十分平稳,塔顶产品中 DCS 的含量很低,很快就达到设计值要求。但是当把 DCS 进料量提高到大于 400 kg/h 时,塔顶压力会升高,通过 E5B 冷凝下来的液体量增多,说明塔顶气相中含有的 DCS 量增多,DCS 转化率偏低。这是因为,DCS 进料量增加以后,气体的上升速率增加,在喷淋密度保持不变的情况下,气体通过反应段的停留时间变短,造成 DCS 无法完全反应,而随着 TCS 进入塔顶冷凝器。在随后的操作中,增加塔顶的循环量,塔内的喷淋密度相应提高,经过一段的调试,塔恢复到稳定状态,E5B 的冷凝液明显变少了,塔压也能保持稳定。对塔顶采出的产品进行检测,得到产品中 DCS 含量小于 1%,DCS 转化率大于 98%。

### 3 经济效益分析

通过本研究的 DCS 和 STC 反歧化装置的应用,可以为企业带来巨大的经济效益。以二氯二氢硅的设计处理量 500 kg/h 计算,则四氯化硅的消耗量为 850 kg/h,产品三氯氢硅 1 350 kg/h,年处理时间按 8 000 h 计算。经过综合核算,二氯二氢硅处理量为 4 000 t/a,四氯化硅处理量为 6 800 t/a,转化得到三氯氢硅为 10 800 t/a。以三氯氢硅 1 万元/t 计,年创造经济效益超过 1 亿元。同时也大大解决了多晶硅生产中的环保、安全、品质等问题。

### 4 结论

在工业生产现有的精馏塔和配套系统基础上设计改造了二氯氢硅反歧化反应精馏实验装置,通过增设原料预处理精馏塔解决了原料无法满足反应精馏要求的问题,同时考虑了催化剂活性的影响因素,提出了催化剂的预处理方法。基于上述改进方案,综合考虑系统节能和催化剂活性及温度对寿命的限制,最终确定了装置的操作条件。

该工艺方案在工业装置上成功运用,取得了比较满意的效果,DCS 的转化率达到 98% 以上,为企业彻底解决了 DCS 富集的问题,并将 DCS 转化成原料 TCS,带来可观的收益,为国内自主的改良西门子法生产多晶硅装置的技术升级提供了基础。

### 参考文献

[1] Qyyum M A, Qadeer K, Lee M. Comprehensive review of the design

optimization of natural gas liquefaction processes: Current status and perspectives [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 57(17): 5819-5844.

- [2] 唐玉泉,李光茜,董涛.浅谈多晶硅副产物四氯化硅的利用途径[J].低温与特气,2010,28(4):10-13.
- [3] Li Y G, Nie Z F, Zhou Y M, *et al.* Research progress in reduction process of polysilicon production by modified Siemens method [J]. *Modern Chemical Industry*, 2018, 38(5): 38-42.
- [4] 宋玲玲,李世鹏,刘金生,等.多晶硅生产工艺的现状与发展[J].化工管理,2021,(3):167-168.
- [5] Union Carbide Corporation. Flat-plate solar array project: Experimental process system development unit for producing semiconductor-grade silicon using the silane-to-silicon process [R]. Washington D.C.: National Aeronautics and Space Administration, 1983.
- [6] Kruger M. Process for the disproportionation of chlorosilanes and organosilanes: US 3627501 [P]. 1971-12-14.
- [7] Hemlock Semiconductor Corporation. Development of a polysilicon process based on chemical vapor deposition (phase 1 & phase 2) [R]. 1982.
- [8] Bill J R, Jon M, Merkh C W, *et al.* Enhancements for a chlorosilane redistribution reactor: US 2010150809A1 [P]. 2010-11-17.
- [9] 吴峰,钟真武.西门子法多晶硅绿色生产工艺:“第十一届中国光伏大会暨展览会会议”论文集[C].南京:东南大学出版社,2010.
- [10] 黄国强,孙帅帅.反歧化反应精馏处理二氯二氢硅[J].化学工程,2014,42(1):19-23.
- [11] Sawistowski H, Pilavakis P A. Distillation with chemical reaction in a packed column [J]. *Institute of Chemical Engineers Symposium Series*, 1979, 56: 49-63.
- [12] 徐学勤.关于催化精馏新技术的应用性研究[J].天津科技,2009,36(5):18-19.
- [13] Lee J W, Hauan S, Westerberg A W. Circumventing an Azeotrope in Reactive Distillation [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2000, 39(4): 1061-1063.
- [14] 高晓荣,常宏宏,魏文珑,等.催化精馏技术及其应用进展[J].现代化工,2008,28(1):136-140.
- [15] 肖剑,刘家祺.催化精馏塔催化剂装填技术研究进展[J].化工进展,1999,(2):8-11.
- [16] 黄益平,徐义明,陆晓咏,等.高通量催化精馏规整填料的流体力学性能[J].化学工程,2015,43(5):44-48.
- [17] 李岭.催化精馏催化填料反应及传质特性实验研究[D].福州:福州大学,2019.
- [18] Breneman W C, Mui J Y P. Low cost silicon solar array project task I, JPL954334-76/3 [R]. California, 1976.
- [19] Breneman W C, Mui J Y P. Low cost silicon solar array project task I, JPL954334-76/4 [R]. California, 1977.
- [20] Li K Y, Huang C D. Redistribution reaction of trichlorosilane in a fixed-bed reactor [J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 1988, 27(9): 1600-1606.
- [21] Arvidson A N, Midland M. Recovery of lower-boiling silanes in a CVD process: EP 0334664A2 [P]. 1989-09-27. ■