

高纯硅烷制备技术研究进展

李馨怡^{1,2}, 郭 莉^{1,2}, 张豪豪^{1,3}, 华 超^{1,4}, 陆 平^{1,4}, 陈锦溢^{1,4*}

(1. 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;
2. 中国科学院大学化学工程学院, 北京 100049; 3. 华陆工程科技有限责任公司, 陕西 西安 710076;
4. 中国科学院绿色过程制造创新研究院, 北京 100190)

摘要: 系统综述了硅烷制备技术的研究进展, 从工艺安全性、能耗及转化率等方面对硅化镁法、新硅烷法与歧化法的技术特性进行对比分析, 重点聚焦歧化法工艺的创新突破, 讨论其中固定床与反应精馏 2 种技术路线的研究进展, 并分析先进控制策略的集成与应用。在此基础上总结并展望了歧化法工艺的未来发展方向。

关键词: 硅烷气; 多晶硅; 歧化法; 固定床; 反应精馏

中图分类号: TQ22

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)09-0058-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.09.011

Research progress on high-purity silane preparation technology

LI Xin-yi^{1,2}, GUO Li^{1,2}, ZHANG Hao-hao^{1,3}, HUA Chao^{1,4}, LU Ping^{1,4}, CHEN Jin-yi^{1,4*}

(1. Key Laboratory of Green Process and Engineering, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China; 2. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Hualu Engineering & Technology Co., Ltd., Xi'an 710076, China; 4. Innovation Research Institute for Green Process Manufacture, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: This paper systematically reviews the research progress in silane preparation technologies, comparing and analyzing the technical characteristics of the magnesium silicide method, the new silane method, and the disproportionation method from aspects such as process safety, energy consumption, and conversion efficiency. The focus is on the innovative breakthroughs in the disproportionation process, discussing the research progress of two technical routes: fixed-bed reactors and reactive distillation, and analyzing the integration and application of advanced control strategies. Finally, based on this analysis, the paper summarizes and looks forward to the future development directions of the disproportionation process.

Key words: silane gas; polysilicon; disproportionation method; fixed bed; reactive distillation

近年来,随着新能源、半导体及新材料产业的快速发展^[1],硅烷的应用领域不断拓展。硅烷不仅是流化床法生产光伏级多晶硅的核心原料,其高纯度特性也使其在薄膜太阳能电池、集成电路的制造中发挥着关键作用^[2-3],推动了全球硅烷气市场进入高速增长阶段。

2024 年全球硅烷气市场规模约 9.54 亿美元,预计 2031 年将增至 53.58 亿美元,年复合增长率达 30%。中国凭借产能扩张和技术突破,产能约占全球总量的 73%。目前硅烷主要应用于光伏和半导体领域,硅碳负极材料成为新兴增长点。随着 N 型

电池、固态电池及第三代半导体的发展,高纯硅烷市场将迎来结构性增长机遇。

本文中对 3 种主流硅烷制备方法—硅化镁法、新硅烷法和歧化法进行工艺介绍,综述其主要工艺流程、应用现状及优缺点,并详细总结了歧化法的 2 种技术路线、存在的挑战和研究进展。最后,对歧化法的未来发展方向进行展望。

1 硅烷制备方法

目前硅烷的工业化制备主要有 3 种工艺:硅化镁法、新硅烷法、歧化法^[4]。硅烷各生产工艺比较见表 1。

表 1 各种硅烷生产工艺比较

硅烷生产工艺	应用企业	主要优势	局限性
硅化镁法	日本 Komatsu 公司	工艺简洁,原料易得,硅烷收率可达 95% 以上	高能耗,高风险,高污染,高成本,适用于小批量间歇性生产 ^[5]

收稿日期:2025-11-03;修回日期:2026-07-08

基金项目:河北省全职引进高端人才科研项目(2024HBQZYCSB029);山东省重点研发计划重大科技创新工程项目(2024CXGC010405)

作者简介:李馨怡(2001-),女,硕士生;陈锦溢(1986-),男,博士,助理研究员,研究方向为化工分离与数值模拟,通讯联系人,chenjy@ipe.ac.cn。

续表			
硅烷生产工艺	应用企业	主要优势	局限性
新硅烷法	美国 MEMC 公司实现千吨级工业化生产,国内六九硅业和上海交通大学联合研发的 ZSN 法取得突破 ^[6]	高效率,无氯工艺,实现氯资源的高效循环利用 ^[7] ,技术成熟	高成本 ^[4] ,高风险,强腐蚀
歧化法	REC 公司,内蒙兴洋、天宏瑞科、江苏中能四川乐山协鑫等	高纯度、环保、较低能耗,闭路循环,副产物较少 ^[8] ,适合大规模工业生产	歧化反应相互串联耦合,转化率受限;工艺流程复杂,对催化剂和设备要求高

1.1 硅化镁法

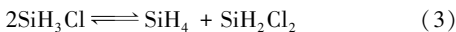
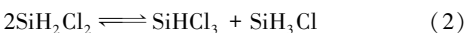
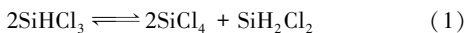
硅化镁法由日本 Komatsu 公司研发,工艺核心在于硅化镁(Mg_2Si)与氯化铵(NH_4Cl)在低温液氨环境中反应制备硅烷,副产六氨氯化镁。工艺包括 2 步:先在 $650\sim 700^\circ\text{C}$ 、真空或惰性气氛下^[9]合成 Mg_2Si ,再在液氨中与 NH_4Cl 反应制备并提纯硅烷,收率可达 95%以上^[10]。为提高效率与安全性,研究提出以流化床或连续操作替代传统间歇法^[11]。

1.2 新硅烷法

新硅烷法由美国 MEMC 公司开发,是一种无氯制备高纯硅烷的先进技术^[5]。该工艺的核心是利用氢化钠铝(NaAlH_4)还原四氯化硅(SiF_4)生成高纯硅烷。反应生成的粗硅烷经吸附塔、脱重塔和脱轻塔多级纯化,纯度可提升至 6N 以上。

1.3 歧化法

歧化法由美国 Union Carbide 公司开发,是硅烷制备的主流工艺之一^[5]。该方法以冶金级硅、四氯化硅和氢气为原料,经两步歧化反应生成高纯硅烷,并通过闭路循环回收四氯化硅和氢气,实现原料循环利用^[12],可制得 7~9N 级高纯硅烷。歧化反应方程式为:



对上述几种主流硅烷制备工艺的技术经济性分析可见,硅化镁法因高能耗和安全风险限制了其工业化应用,新硅烷法虽实现了无氯化工艺的突破,但仍受制于高昂的成本壁垒。相比之下,歧化法凭借闭路循环设计在工业化生产中展现出显著优势。

2 歧化法制备硅烷技术路线研究

歧化法制备硅烷工艺有固定床法和反应精馏法 2 种技术路线,2 种方法各有优劣,优缺点对比见表 2。

表 2 歧化法两种技术路线对比

技术路线	优点	缺点	应用企业
固定床法	技术成熟,运行稳定,适用于大规模连续化生产	转化率受热力学平衡限制 ^[13] ;产物分离需依赖多级循环和复杂流程,能耗偏高	合盛硅业、新特硅基、大全能源、宝丰能源等
反应精馏法	打破反应平衡限制,转化率提升;工艺流程紧凑,减少设备占地面积 ^[8]	涉及多级冷凝、吸附等步骤,操作复杂性、控制非线性特性增加,技术壁垒高	兴洋硅业、河南硅烷等

2.1 固定床法

在固定床歧化工艺中,三氯氢硅(TCS)经 T1 塔精馏除去四氯化硅(STC)后进入 T2 塔,塔底高浓度 TCS 送入 TCS 歧化反应器歧化生成二氯二氢硅(DCS)和 STC,产物返回 T1 塔分离。T2 塔塔顶的 DCS 进入 R2 反应器进一步歧化生成一氯三氢硅(MCS)和 TCS,其中 MCS 不稳定,会继续转化生成 DCS 和硅烷。最终,含硅烷气体进入 T3 塔提纯,得到高纯硅烷产品,TCS 及未反应的 MCS 回流至 T2 塔循环利用^[14],提高物料利用率。固定床法的工艺流程见图 1。

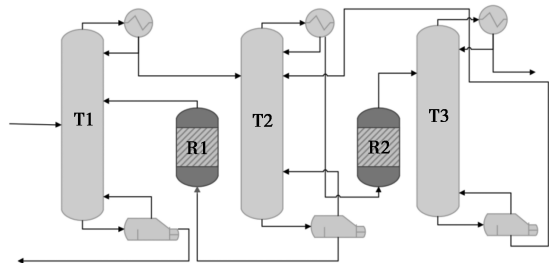


图 1 固定床法工艺流程

2.2 反应精馏法

反应精馏法采用典型的双塔流程结构,由反应精馏塔 T1 和高压分离塔 T2 组成^[15](图 2)。在 T1 塔内,TCS 发生连续歧化反应,塔内设置中间冷凝器

以实现部分冷凝回流,有效回收 MCS 和未反应的 DCS,未冷凝气体则进入精馏段分离。T2 塔对来自 T1 塔顶的硅烷进一步提纯,实现物料循环利用。反应精馏工艺通过在反应过程中实时移除生成的硅烷产物,有效降低了体系中产物浓度,从而打破热力学平衡限制,显著推动反应正向进行^[13]。

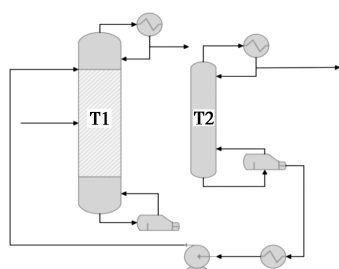


图 2 反应精馏法工艺流程

3 歧化法制备硅烷研究进展

歧化法硅烷制备工艺面临硅烷体系易燃易爆、设备复杂,固定床法转化率受限、控制结构非线性程度高等技术难点。因此,系统研究歧化反应的过程强化与动态控制策略,提高转化率和安全控制性能,成为推动歧化法制备硅烷技术进步的关键。下文将重点探讨歧化法中,固定床法与反应精馏法 2 种技术路线的研究进展,并深入分析先进控制策略的集成与应用。

3.1 固定床法研究进展

固定床法受温度、压力、床层厚度等多因素影响,且 TCS 歧化过程中生成的中间产物会降低 DCS 产率^[16]。Liu 等^[17]结合 CFD 模拟与实验验证,系统分析了反应器中温度、进料流量、床层高度和长径比等因素对歧化反应转化率的影响,确定最优操作条件。Zhuchok 等^[18]明确了反应器中压力对歧化反应的影响,确定 0.6 MPa 为实现硅烷最大产率的最佳操作压力,并提出了一种耐温型强碱性阴离子交换树脂 AN-251 作为氯硅烷歧化催化剂,其失活温度提高到 230℃。Sun 等^[19]结合实验与 DFT 计算,系统揭示了歧化机理及影响 MCS 收率的关键因素。结果表明,DCS 脱氢为歧化反应的速率控制步骤,与 MCS 歧化存在拮抗作用,导致 MCS 收率随温度升高先增加后降低,这一发现为提高反应器内歧化反应收率与设计高效氯硅烷歧化催化剂提供了理论依据。

3.2 反应精馏法研究进展

反应精馏法制备硅烷始于 1976 年,Bakay^[20]首

次提出单塔连续歧化,实现反应、分离一体化以提升硅烷收率。近年来的研究中,Zang 等^[21]通过对比单、双和三反应段歧化反应精馏塔的稳态性能,验证了随反应段的增加,冷凝器和再沸器的热负荷呈现逐步降低的趋势,并证实了多反应段的热力学合理性。Tututi-Avila 等^[22]通过优化操作条件,在同一反应精馏塔内实现 TCS、DCS 和 MCS 多产品切换,简化了工艺流程。Lee 等^[23]为减少硅烷生产过程中冷却公用工程的消耗,在反应精馏塔中添加中间冷凝器,并采用模拟退火算法(SAA)和混合整数线性规划(MILP)作为优化方法,确定中间冷凝器的最优位置和热负荷。Zhang 等^[13]对于歧化工艺提出了常规反应精馏、带中间冷凝器的反应精馏、反应变压精馏和多级冷凝反应精馏 4 种优化设计方案,以降低硅烷生产的高品位制冷剂成本。Wang 等^[24]针对 TCS 歧化的差压热集成工艺和 3 种强化隔壁塔构型(Kaibel 塔、Agrawal 塔和 Sargent 塔),基于遗传算法优化了工艺设计参数,实现了显著的节能效果和经济效益。

3.3 先进控制研究进展

在化工应用中,PI 控制是温度和杂质控制的主要方法,如 Wang 等^[24]对于 DCS 歧化反应精馏塔采用“温度控制器+前馈比例控制器”的串级控制结构,通过进料流量前馈补偿,减少瞬态偏差。然而 PI 控制在应对多变量、非线性和时变系统时存在一定局限性。模型预测控制(MPC)是一种以在线实时优化为核心的先进控制策略,广泛应用于工业领域,市场份额超过 10%^[25]。与 PI 控制相比,MPC 能更有效地处理多变量耦合的非线性过程,并通过预测与优化实现高效控制效果^[26]。Arpornwichanop 等^[27]对固定床反应器采用正交配点法,实现 MPC 设定跟踪和扰动抑制,使控制在模型不匹配条件下仍具鲁棒性。Wu 等^[28]采用循环神经网络(RNN)和集成学习方法构建了机器学习辅助的 MPC 控制策略,有效抑制固定床反应器的热点问题,避免催化剂失活。Zhang 等^[29]为分离氯硅烷混合物的隔板精馏塔设计了多回路 PI 控制、先进 MPC 控制和 PI-MPC 混合控制结构,并比较了各控制结构的积分绝对误差值,结果表明 MPC 在该强耦合系统中具有优越性。Zhang 等^[30]针对氯硅烷体系隔板反应精馏塔提出机器学习辅助的多目标优化与分布式 MPC 系统,实现了更优的闭环性能与安全冗余。

4 总结与展望

高纯硅烷作为光伏、集成电路等领域的关键原

料,有着良好的发展前景,制备工艺的优化对降低成本、提高品质至关重要。歧化法凭借闭路循环等特点成为硅烷制备的主流工艺,但存在转化率偏低、副产物分离复杂、控制结构非线性程度高等问题。

针对上述挑战,近年来的研究主要聚焦于歧化法的工艺参数和设备结构优化。然而,对于固定床反应器和反应精馏设备,先进控制策略(如模型预测控制)的设计与集成还较为欠缺。未来的工作应面向硅烷实际工业装置,进一步优化工艺,构建硅烷装置的先进控制策略,以推动硅烷制备过程向绿色化、高效化与安全化方向持续发展,为光伏及集成电路产业的可持续发展提供坚实的技术支撑。

参考文献

- [1] 赵帅凯,袁振军,余学功,等.集成电路用电子特气应用研究进展[J].化工进展,2026,45(3):1504-1516.
- [2] 丁伟杰.冶金硅间接加氢制硅烷反应过程的机理及动力学研究[D].上海:上海交通大学,2015.
- [3] 王少帅,魏富增,王俊华,等.电子级多晶硅副产综合利用[J].中国集成电路,2024,33(11):31-35.
- [4] 王乃治.三氯氢硅歧化制取硅烷及硅烷热分解制备多晶硅工艺研究[D].天津:天津大学,2014.
- [5] 王丽丽.氯硅烷歧化反应的研究[D].天津:天津大学,2015.
- [6] 李毛,肖文德,梁正.ZSN 法高纯硅烷气产业化进程与应用前景[J].中国煤炭,2019,45(7):88-93.
- [7] Braga A F B, Moreira S P, Zampieri P R, *et al.* New processes for the production of solar-grade polycrystalline silicon: A review[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008, 92(4): 418-424.
- [8] 张旗,赵丹,徐倩,等.反应精馏系统驱动硅烷制备过程的模拟及优化[J].太阳能学报,2025,46(2):381-386.
- [9] Mara W C, Herring R B. Handbook of semiconductor silicon technology[M]. Park Ridge, NJ: Noyes Publications, 1990.
- [10] 顾克军,王芳.硅化镁制备单硅烷的工艺研究[J].煤炭与化工, 2013, 36(6): 75-76, 81.
- [11] 祁宏祥,顾克军.流化床法制备硅化镁的工艺研究[J].广东化工, 2013, 40(21): 50-51.
- [12] 肖全松,张纯.谈硅烷法制备太阳能级多晶硅的工艺[J].江西化工, 2011, (3): 21-25.
- [13] Zhang Q Y, Geng Q, Huang G Q. Investigation into economically viable reactive distillation assisted trichlorosilane disproportionation to produces silane[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 368: 132983.
- [14] Lv Q H, Yuan X P, Guo L J, *et al.* Advances in production and optimization of electronic-grade polysilicon: A review of modified Siemens and silane methods[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2025, 283: 113446.
- [15] Li X G, Huang X, Xiao W D. Reactive distillation-aided ultrapure silane production from trichlorosilane: process simulation and optimization[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(7): 1731-1738.
- [16] Li K Y, Huang C D. Redistribution reaction of trichlorosilane in a fixed-bed reactor[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 1988, 27(9): 95-104.
- [17] Liu J H, Zhang B J, Yuan Z J, *et al.* Engineering optimization of producing high-purity dichlorosilane in a fixed-bed reactor by trichlorosilane decomposition[J]. ACS Omega, 2024, 9(42): 43106-43114.
- [18] Zhuchok O, Stolkov Y, Kalinina A, *et al.* Promising catalyst for chlorosilane dismutation[J]. Sci, 2024, 6(3): 38.
- [19] Sun K, Mao Q Y, Zheng J Y, *et al.* Deciphering the reaction cycle mechanisms and key reaction factors of monochlorosilane by disproportionation of dichlorosilane via experiments and density functional theory[J]. ACS Omega, 2025, 10(19): 19480-19490.
- [20] Bakay C J. Process for making silane; US 3968199[P]. 1976-07-06.
- [21] Zang X X, Huang K J, Yuan Y, *et al.* Reactive distillation columns with multiple reactive sections: A case study on the disproportionation of trichlorosilane to silane[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2017, 56(3): 717-727.
- [22] Tututi-Avila S, Medina-Herrera N, Ricardez-Sandoval L, *et al.* Dynamic transitions in a reactive distillation column for the production of silicon precursors[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2019, 46: 1333-1338.
- [23] Lee H Y, Chen Y Y, Eiamsuttitum P, *et al.* Comparison of optimization methods for the design and control of reactive distillation with inter condensers[J]. Computers & Chemical Engineering, 2022, 164: 107871.
- [24] Wang X L, Ge X L, Liu B T, *et al.* Optimal design and control of trichlorosilane purification process integrated with production of silane through dichlorosilane disproportionation[J]. Separation and Purification Technology, 2025, 372: 133446.
- [25] 张豪豪,郭莉,李馨怡,等.隔板精馏塔的优化设计及动态控制研究进展[J].化工学报,2025,76(6):2434-2450.
- [26] Qin S J, Badgwell T A. A survey of industrial model predictive control technology[J]. Control Engineering Practice, 2003, 11(7): 733-764.
- [27] Arpornwichanop A, Kittisupakorn P, Patcharavorachot Y, *et al.* Model predictive control of an industrial pyrolysis gasoline hydrogenation reactor[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2008, 14(2): 175-181.
- [28] Wu Z, Tran A, Ren Y M, *et al.* Model predictive control of phthalic anhydride synthesis in a fixed-bed catalytic reactor via machine learning modeling[J]. Chemical Engineering Research & Design, 2019, 145: 173-183.
- [29] Zhang H H, Lu P, Ding Z, *et al.* Design optimization and control of dividing wall column for purification of trichlorosilane[J]. Chemical Engineering Science, 2022, 257: 117716.
- [30] Zhang H H, Lu P, Hua C, *et al.* Machine learning-aided optimal design and distributed model predictive control of reactive dividing wall column[J]. Computers & Chemical Engineering, 2026, 204: 109355. ■