

# 四氯化硅制备三氯氢硅技术研究进展

郑静<sup>1</sup>, 苏国良<sup>1</sup>, 黄国强<sup>1\*</sup>, 王国锋<sup>2</sup>, 潘金花<sup>2</sup>

(1. 天津大学化工学院, 天津 300072; 2. 天津市天大北洋化工设备有限公司, 天津 300192)

**摘要:** 阐述了多晶硅行业的生产背景和现状, 概述了由四氯化硅和二氯二氢硅反歧化反应制备三氯氢硅的反歧化方法和四氯化硅氢化制备三氯氢硅的氢化方法, 氢化方法主要包括热氢化法、低温催化氢化法、冷氢化法、氯氢化法、等离子体氢化法等, 重点归纳了新型氢化技术低温催化氢化法, 并介绍了反歧化方法和多种氢化方法在多晶硅生产过程中的应用, 通过对各种方法综合性的分类与讨论, 指出了现存方法的优缺点, 并对各种方法的应用前景进行了展望。

**关键词:** 多晶硅; 四氯化硅; 三氯氢硅; 反歧化反应; 氢化反应

中图分类号: TQ028.8

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2014)11-0014-05

## Recent research progress in preparation of trichlorosilane from silicon tetrachloride

ZHENG Jing<sup>1</sup>, SU Guo-liang<sup>1</sup>, HUANG Guo-qiang<sup>1\*</sup>, WANG Guo-feng<sup>2</sup>, PAN Jin-hua<sup>2</sup>

(1. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Peiyang Chemical Equipment Co., Ltd., Tianjin 300192, China)

**Abstract:** A general introduction of the background and status of polysilicon production is performed. The preparation of trichlorosilane by disproportionation method and hydrogenation of silicon tetrachloride which mainly includes thermal hydrogenation, catalytic hydrogenation, low-temperature-hydrogenation, hydrochlorination, and plasma hydrogenation, is reviewed. The new catalytic hydrogenation technology is highlighted. Practical applications of these methods are also introduced. Through comprehensive classification and discussion, the advantages and disadvantages of the methods are summarized. The prospect of each method in the application is proposed as well.

**Key words:** polysilicon; silicon tetrachloride; trichlorosilane; disproportionation; hydrogenation

近几年位于光伏中上游的多晶硅产业, 因产能过剩遭遇寒潮。国内大批多晶硅企业由于生产技术相对落后、成本过高等原因被市场淘汰, 截至2013年上半年国内已投产的43家多晶硅企业中, 仅剩6家企业尚在开工生产。但是, 从2013年下半年开始, 光伏产业呈现触底回升的好形势, 一方面产能得到恢复, 到2013年底, 国内大约有13家多晶硅企业恢复生产, 国内开工率达30%以上; 另一方面多晶硅价格持续走高, 自2013年底到今年2月, 国内多晶硅价格从13.3万元/t涨至16.1万元/t, 涨幅高达21.1%<sup>[1]</sup>。在今年年初光伏研究机构Solarbuzz公布的2013年全球光伏组件供应商前10名中, 有8家中国企业, 并预测2014年全球太阳能光伏需求将达到45 GW<sup>[2]</sup>。国内光伏行业正逐渐回归理性, 重塑供需关系、市场格局的平衡。

目前改良西门子法是生产多晶硅的主流工艺, 在三氯氢硅合成单元和还原单元会副产二氯二氢硅和大量的四氯化硅, 该方法每生产1 t多晶硅产品将消耗超过15 t的三氯氢硅, 并副产约2.5 t二氯二

氢硅和近10 t的四氯化硅<sup>[3]</sup>。四氯化硅极易与水反应生成硅酸和氯化氢, 直接排放对人和环境有极大危害, 也造成了资源的极大浪费。二氯二氢硅在提纯过程中富集, 易燃易爆十分危险, 传统工艺使用碱液淋洗将其当作废物处理, 既增加处理难度又增大物耗。长期以来, 国内外学者提出很多解决方法, 其中三氯氢硅是生产多晶硅的最主要原料, 利用四氯化硅制备三氯氢硅, 可实现物料的闭路循环, 同时降低了生产成本, 开始得到越来越多业内人士的认可, 成为目前最为理想的解决途径<sup>[4]</sup>。

利用四氯化硅制备三氯氢硅有反歧化方法和氢化方法。反歧化方法三氯氢硅收率高, 能耗低, 反应条件温和容易实现, 是利用四氯化硅制备三氯氢硅的最优方法, 但是受反应原料二氯二氢硅量的限制, 只能转化一部分四氯化硅, 还有大量的四氯化硅需要通过氢化途径制备三氯氢硅。四氯化硅氢化技术主要有热氢化、低温催化氢化、冷氢化、氯氢化、等离子体氢化等。国内对氢化技术的研究还不够成熟, 过去普遍采用的热氢化和现在采用的冷氢化, 都存在

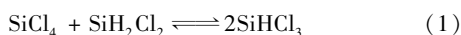
收稿日期: 2014-07-03; 修回日期: 2014-09-04

作者简介: 郑静(1990-), 女, 硕士生; 黄国强(1973-), 男, 博士, 副教授, 主要从事多晶硅精馏领域的研究、开发与工程设计, 通讯联系人, 022-27891125, hgq@tju.edu.cn。

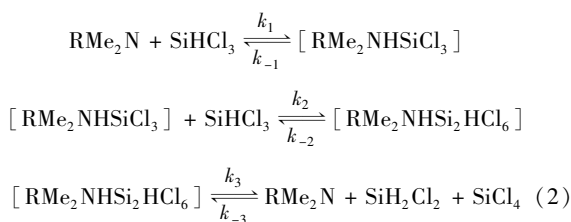
四氯化硅转化率低、投资成本大、物耗能耗高的弊端。因此,如何提高四氯化硅转化率,节能降耗成了四氯化硅氢化方法的研究热点。本文中对四氯化硅制备三氯氢硅的反歧化方法和多种氢化方法进行了综述,比较了各种方法的优缺点,并对以后研究方向进行了展望。

## 1 反歧化方法介绍与讨论

反歧化方法是在催化剂存在的条件下,二氯氢硅( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , DCS)和四氯化硅( $\text{SiCl}_4$ , STC)中的氢、氯原子发生重排,生成三氯氢硅( $\text{SiHCl}_3$ , TCS)。化学方程式见式(1)。此反应为可逆反应,通过精馏分离使产品 TCS 移出反应器,有利于反歧化反应,DCS 转化率理论上可达到 100%。反应温度为 30 ~ 80℃,反应压力为 0.2 ~ 0.5 MPa。此法将改良西门子法中的副产物 STC 和 DCS 转变为 TCS,提高了原料利用率,同时使生产过程中累积的 DCS 得到处理,其反应条件温和容易实现, TCS 收率高,可以大幅降低多晶硅生产成本。



王国锋<sup>[5]</sup>推导出了反歧化反应机理, STC、DCS 与弱碱性树脂的活性氨基形成二级配合物,之后二级配合物分两级分解为 TCS 与活性氨基,过程见式(2)。



Bill 等<sup>[6]</sup>设计了一种用于生产 TCS 的反歧化反应器。该反应器类似于列管换热器,列管内填充固体催化剂,DCS 与 STC 的混合物料在列管内发生反歧化反应生成 TCS,冷却剂流经反应器的壳程取走多余的反应热,避免因反应放热导致催化剂失活。当压力 0.1 ~ 0.5 MPa,反应温度 4 ~ 35℃,STC 与 DCS 的摩尔进料比 2.5 ~ 4.5 时,DCS 的转化率高于 98%。此法存在的问题在于反应温度偏低,反应热没有充分利用,而且反应器和多座精馏塔联用,生产工艺复杂。

国内学者对反歧化工艺进行了改进,黄国强等<sup>[7]</sup>报导了一种反应精馏工艺。DCS 与 STC 在反应精馏塔中上部反应,塔顶得到未反应的 DCS,冷凝后于塔顶和塔中部回流,塔底物流中含有少量 DCS、

产物 TCS 和大量未反应的 STC,依次进入脱轻塔、脱重塔分离。脱重塔塔顶得到产品 TCS,脱轻塔塔顶得到的 DCS 和脱重塔塔底得到的 STC 进入反应精馏塔循环利用。STC 适量过量,有利于提高 DCS 转化率和 TCS 收率。此法利用反应精馏技术 DCS 的最终转化率理论上达到 100%,三塔联合流程,容易操作,在工业上成功应用,DCS 一次转化率达到 98% 以上,分离效率 100%,效果理想。

DCS 易燃易爆十分危险,需在反应精馏塔内完全转化,因此采出物流只有 TCS 和 STC,据此,黄国强等<sup>[8]</sup>还提出一种塔底物料全循环塔顶单端出料的新工艺。此法 DCS 转化率可达 98.6%,单塔操作,降低了设备成本,但是对工艺条件的调控比较困难。

接着,黄国强等<sup>[9]</sup>对原有工艺进行了改进,提出了一种隔壁反应精馏工艺,将反应精馏技术和多塔分离提纯技术整合到一座隔板反应精馏塔内,直接得到质量分数 99% 以上的 TCS 产物,未反应的 DCS 和过量的 STC 在塔内循环,减小外循环量。此法提高了总转化率,节省了设备投资并降低了能耗。刘春江等<sup>[10]</sup>进一步改进,提出了热泵节能技术。但是隔壁反应精馏塔内的气液行为复杂,气相和液相的分配难以控制,需要调节的工艺参数多,目前应用还不成熟。

## 2 四氯化硅氢化方法介绍与讨论

### 2.1 热氢化法

热氢化法是过去国内多晶硅企业普遍采用的方法,化学方程式见式(3),以 STC 和  $\text{H}_2$  为原料,在热氢化炉内反应,炉内采用石墨棒作为加热体,反应温度为 1 200 ~ 1 400℃,反应压力为 0.20 ~ 0.40 MPa,  $\text{H}_2$  与 STC 的进料摩尔比为 2 ~ 6。热氢化工艺的单程转化率较低,大约为 15% ~ 20%。



热氢化过程中存在的主要问题是转化率一次转化率低,反应温度高,能耗高。对热氢化工艺的研究主要致力于提高反应转化率以及回收利用反应中高品质能量,降低能耗。

为提高转化率,赵兴华等<sup>[11]</sup>提出加入过量  $\text{H}_2$  的方法。 $\text{H}_2$  和质量分数 99% 以上的 STC 以 2 ~ 5 的摩尔比充分混合后通入温度为 1 200 ~ 1 400℃,压力为 0.3 MPa 的反应器进行反应,一次转化率可以达到 25%。此法优点是 STC 转化率高,反应速率快,缺点是  $\text{H}_2$  循环量大,能耗高。唐前正等<sup>[12]</sup>提供

了一种大流量进料的方法,STC 转化率可提至 32%,同时也提高了处理量。

为了抑制逆反应以及避免高温气体带来的安全隐患,氢化炉出来的高温尾气需快速降温。冯泽民等<sup>[13]</sup>对尾气管进行了优化,通过设定尾气换热管的长度控制尾气的温度,当尾气换热管的长度长于 4 cm 时,可以使用较高温度的冷却水对尾气进行快速降温。Garcia-Alonso 等<sup>[14]</sup>报道了一种用高温尾气加热反应气体的方法,根据不等式(4),高温尾气在 50 ms 内可以冷却至 700℃,既实现了反应产物的快速降温,同时能量集成降低了生产成本。

$$\tau \leq A \times e^{(B \times T_{\text{cooling}})/1000} \quad (4)$$

## 2.2 低温催化氢化法

低温催化氢化方法是在热氢化方法的基础上做的改进,由于热氢化反应的温度高,STC 转化率低,相应地带来能耗高和设备成本高等弊端,此方法通过寻求加氢催化剂和助剂,提高 STC 转化率,降低反应温度,实现温和转化过程。

### 2.2.1 过渡金属催化剂

Bohmhammel 等<sup>[15]</sup>提出将选自铈、钼、钨的一种金属或其金属合金制成加热单元,直接加热 H<sub>2</sub> 和 STC 混合气进行反应,通过改变电阻加热单元的电功率来设定 STC 转化率。此法免除了微细催化剂粉末的分离去除,而且直接加热减少了能量损失。但是加热元件较易损耗,需定期更换。

Katsoulis 等<sup>[16]</sup>报导了一种含硅的铜基催化剂。将铜基催化剂与 H<sub>2</sub> 和 STC 在 850℃ 的温度下接触,形成约含硅质量分数 4% 的催化剂,将催化剂与氯化氢在 300℃,0.3 MPa 下反应,得到 TCS 收率为 85.7%。此法反应温度显著降低,TCS 收率高,但是不同于原有工艺,增加了催化剂与氯化氢的反应,流程相对复杂。

刘桂林等<sup>[17]</sup>报导了一种二氧化硅负载铂纳米颗粒催化剂。催化剂中铂纳米颗粒的质量分数为 0.5% ~ 5.0%,粒径为 3 ~ 10 nm。在 200℃ 和 0.2 MPa 条件下,STC 的转化率为 28% ~ 35%。此法优点是铂粒分散性好,催化活性高,反应条件更为温和,但是铂催化剂的成本高需要考虑。

### 2.2.2 碱土金属催化剂

Bohmhammel 等<sup>[18]</sup>发现第 II 主族元素也具有催化活性。采用第 II 主族碱土金属钙、锶、钡中的 1 种以及它们的氯化物氯化钙、氯化锶、氯化钡中的 1 种,作为活性组分制备负载型催化剂。反应在 300 ~ 1 000℃,0.15 ~ 0.25 MPa 下进行,STC 转化率

为 20% 以上。此法避免了使用有毒的重金属作为催化剂组分,降低了催化剂的烧结。其缺点是反应温度依然较高,TCS 选择性差。

岳晓宁等<sup>[19]</sup>采用第一性原理模拟了 STC 在 BaCl<sub>2</sub> 表面的催化氢化过程。STC 能够稳定吸附在催化剂表面形成 ·SiCl<sub>3</sub> 自由基,BaCl<sub>2</sub> 通过吸引 STC 中的氯原子从而破坏硅氯键,硅氯键中的氯被氢原子取代生成 TCS。在 BaCl<sub>2</sub> 存在下,反应能垒由 464.45 kJ/mol 降至 184.97 kJ/mol,可在较低温度下反应。

### 2.2.3 复合催化剂

过渡金属催化剂成本高,易烧结失活,而碱土金属催化剂对 TCS 选择性较差,梁斌等<sup>[20]</sup>提出了一种复合催化剂,由具有加氢活性的过渡金属和具有脱氯活性的碱土金属组成。此复合催化剂使 STC 的脱卤加氢反应基本停留在第一个氯被取代的水平,TCS 收率和选择性较高,并且成本有所降低。

### 2.2.4 碳基催化剂

Lee 等<sup>[21]</sup>报导了一种碳基催化剂。研究发现,金属碳化物表面的缺陷位上形成表面官能团,促进生成 TCS,向催化剂中加入硅渗透会得到更高的 TCS 收率。反应温度为 650 ~ 750℃,TCS 收率为 20% 左右。

石墨具有良好的绝缘性能和导热性能被用作氢化炉的内衬材料和加热元件,但会引入微量的硼、磷、砷、锑等杂质,并且当温度高于 500℃ 时,会与 H<sub>2</sub> 反应,生成甲基氯硅烷。Paetzold 等<sup>[22]</sup>提出一种在氢化反应前把石墨表面转化为碳化硅层的工艺,避免引入杂质,操作简单。

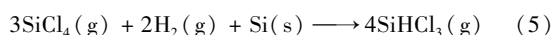
Stochniol 等<sup>[23]</sup>提出一种采用无压力烧结的 SiC 制成的反应管,并将催化剂制成悬浮液,施加在反应管内壁生成涂层。反应器管内填充惰性松散填料优化流动动力学,也可在松散填料表面布置涂层。此法优点是催化剂以涂层形式存在,省去提高载体表面粗糙度的预处理。其缺点是催化剂损耗,需定期制备新涂层。

### 2.2.5 其他催化手段

Pflugler 等<sup>[24]</sup>报导了一种在反应混合气的超临界压力下进行 STC 氢化的工艺,H<sub>2</sub> 和 STC 的摩尔比为 1 ~ 3 时,反应压力在 1.4 ~ 2.4 MPa。此法不加入催化剂,STC 转化率高于普通热氢化。时空产率高,由反应器放出的热量相应减少,周边设备如热交换器的尺寸减小。但是反应温度压力都较高,对设备要求高。

### 2.3 冷氢化法

冷氢化法是以硅粉、 $H_2$ 、STC 为原料,采用铜基、镍基或铁基等催化剂,在流化床反应器中进行气固相反应,反应温度  $400 \sim 600^\circ\text{C}$ ,压力  $1 \sim 4 \text{ MPa}$ , $H_2$  与 STC 的摩尔进料比为  $1 \sim 10$ ,从氢化反应器出来的混合气体经收尘器除尘、过滤,除去夹带的催化剂和硅粉。化学方程式见式(5)。此法的 STC 单程转化率为  $15\% \sim 35\%$ ,反应温度低,较热氢化能耗大大降低,在多晶硅生产中应用较多。



催化剂是影响冷氢化的关键因素,很多人致力于开发高稳定性、高转化率的催化剂。路新龙等<sup>[25]</sup>提出使用负载型镍催化剂,降低催化剂的流失。STC 转化率为  $25\% \sim 35\%$ ,TCS 选择性为  $98\% \sim 100\%$ 。任延涛等<sup>[26]</sup>进一步改进催化剂制备方法,在催化剂的负载过程中加入沉淀剂进行负载,解决了催化剂易流失问题。

任延涛等<sup>[27]</sup>报道了使用回收  $H_2$  取代高纯  $H_2$  作原料的工艺,实现了多晶硅生产过程中的氢循环,解决了  $H_2$  返回多晶硅生产步骤造成影响多晶硅质量的问题。为提高转化率,齐林喜等<sup>[28]</sup>提出采用串联的多级氢化反应器,STC 顺序经过每一级氢化反应器并在其中进行冷氢化反应。

华超等<sup>[29]</sup>提出一种快速循环流态化的氢化方法。采用循环流化床氢化反应器,反应器中宏观气体流速保持在  $0.2 \sim 4.0 \text{ m/s}$ ,硅粉在流化床中呈快速流态化状态快速反应。此法反应器内气固充分接触,传质传热迅速,STC 转化率可达  $31.6\%$ ,而且产能大,易于大规模生产。但是大流速下硅粉对设备的磨损更加严重,需要考虑。

### 2.4 氯氢化法

氯氢化法是对冷氢化法的改进,在反应气中加入适量的氯化氢,主要反应过程见式(6)、式(7)。式(6)中 STC 的热氢化过程是强吸热反应,而式(7)中硅的氯氢化反应释放出大量的反应热,将 2 个反应在 1 个反应器中同时进行,可以综合利用反应热,减少热量消耗。通过循环利用工艺中的各种副产物,从而提高该工艺的效率。

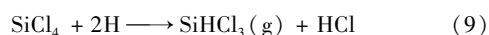


陈维平<sup>[30]</sup>提出一种沸腾床氯氢化方法。将预热后的 STC、HCl 和  $H_2$  一起通入到流化床反应器中进行反应。此法采用外部加热装置来预热反应气体,更容易控制反应器内的温度;采用湿法除尘除去

细小的硅粉和催化剂;用高温反应产物预热原料气,生产  $1 \text{ t TCS}$  可降低耗电  $250 \text{ kWh}$ 。

### 2.5 等离子体法

等离子体法是通过放电的方式使  $H_2$  形成等离子体,温度瞬间升至  $H_2$  离解温度以上,氢分子离解成氢原子,反应活性大大提高,使 STC 加氢生成 TCS 的反应极易进行。主要反应方程式见(8)、式(9)。文献中报道的放电方式有直流放电、射频放电、微波放电等。



四川大学<sup>[31]</sup>报道了用直流放电等离子体法还原 STC 生产 TCS 的试验,反应器功率为  $30 \text{ kW}$ ,放电区的有效功率是  $20 \text{ kW}$ ,最佳反应温度为  $3\,000 \sim 4\,500 \text{ K}$ 。此法 TCS 收率超过  $60\%$ ,其单位能耗为  $4.55 \text{ kWh/kg}$ 。目前已设计出工业化中试工艺,采用功率为  $500 \text{ kW}$  的等离子体发生装置,设计反应温度提至约  $4\,600 \text{ K}$ ,在保证 STC 转化率不低于  $50\%$  的前提下,理论单位能耗可降至  $3 \text{ kWh/kg}$  以下。

为降低反应温度,Gusev 等<sup>[32]</sup>报道了一种低压射频等离子体氢化工艺。射频等离子体发生器的功率是  $340 \text{ W}$ ,向放电区提供的有效功率是  $110 \sim 120 \text{ W}$ ,射频频率为  $40.68 \text{ MHz}$ 。反应压力为  $73.1 \text{ kPa}$  时,TCS 收率最高,达到  $60\%$ ;常压下反应,当  $n(\text{H}_2):n(\text{STC}) = 6.9$  时,TCS 收率为  $44\%$ 。放电区等离子体混合气的温度大约是  $900 \text{ K}$ 。此法优点是 TCS 收率高,反应温度低,缺点是会生成氯硅烷聚合物,而且受射频等离子体发生器功率的限制,目前无法实现工业化生产。

卢振西等<sup>[33]</sup>报导了一种微波等离子体氢化方法。研究者采用微波等离子体发生器,产生频率为  $2\,450 \text{ MHz}$  的微波, $H_2$ 、氯气混合气体作为起弧气。研究发现,在  $n(\text{H}_2):n(\text{STC}) = 1, n(\text{H}_2 + \text{STC}):n(\text{Ar}) = 1.2 \sim 1.4$  进料条件下转化率最高,最优反应压力随输入功率不同在  $26.6 \sim 40.0 \text{ kPa}$  之间变化,在最优进料条件下 TCS 单位能耗仅为  $0.72 \text{ kWh/kg}$ 。此法能耗远低于现有氢化方法,值得进一步研究,实现工业化。

### 2.6 各种方法的对比

反歧化方法可以将部分 STC 转化制备 TCS,其余部分的 STC 通过氢化反应转化为 TCS,循环回到多晶硅生产过程,实现了物料的闭路循环,可以大幅降低生产成本。反歧化技术和氢化技术对降低多晶硅生产过程的能耗物耗有重要意义,成为整个行业

研究的焦点。国内对 DCS 反歧化技术研究起步较晚,过去 DCS 作为废物处理,现利用反应精馏技术由副产物 DCS 和 STC 反歧化制备 TCS,反应条件温和, TCS 收率高,能耗低。氢化技术在工业应用中仍主要为热氢化和冷氢化方法。热氢化反应温度很高,能耗高,STC 转化率较低,而冷氢化由于加入冶

金级硅粉在高压下进行反应,存在设备磨损以及产品提纯难等问题,等离子体氢化转化率很高,但技术还不成熟尚不能工业放大,催化氢化反应条件温和 STC 转化率高,经济高效的催化剂还有待进一步研发,现有各种处理方法都存在优点和不足,表 1 对此进行了概括性的总结。

表 1 四氯化硅制备三氯氢硅各方法的对比

处理方法	反歧化	热氢化	催化氢化	冷氢化	氯氢化	等离子体氢化
优点	TCS 收率高,能耗低,反应条件温和易实现,解决了 DCS 富集问题	工艺流程简单,简单、容易操作	反应条件温和,能耗低,STC 转化率高	反应温度低,能耗低,STC 转化率较高	利用副产 HCl, STC 转化率较高	转化率极高,有望降低能耗
缺点	受原料 DCS 限制,只能转化部分 STC	反应温度高、能耗高、STC 转化率低	催化剂制备复杂,成本高,研究不成熟	TCS 选择性低,除杂提纯复杂,压力高,设备费用高,操作危险性大	除杂提纯复杂,设备磨损,操作难度大	TCS 选择性低,技术不成熟,不易实现工业化

### 3 结语

反歧化技术将多晶硅生产过程中副产的 STC 和 DCS 转化成 TCS 回到多晶硅生产中, TCS 收率高,能耗低,反应条件温和易实现,是 STC 制备 TCS 的最优方法。但是只能转化一部分 STC,其余部分 STC 则利用氢化技术制备 TCS。氢化技术研究的关键在于提高反应转化率以及降低过程能耗,因此能够突破此问题的方法才是未来研究的重点。国内使用传统热氢化和冷氢化方法由于各自存在明显的弊端,不具有竞争力,等离子体氢化技术和低温催化氢化技术因高转化率以及低能耗更具有发展前景。尽管目前对等离子体法和低温催化氢化法的研究还不够充分,如等离子发生器由于功率限制不易进行工业放大、催化剂的选择和制备等,但经过不断研究创新,假以时日必将给多晶硅行业的发展带来一个崭新的局面。

### 参考文献

- [1] 梁钟荣. 多晶硅价格或将预见[N]. 21 世纪经济报道, 2014 - 03 - 17(22).
- [2] 于慧. 2014 年光伏产业将变成供应驱动市场[N]. 中国工业报, 2014 - 03 - 11(B4).
- [3] 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.
- [4] 陈维平, 姚又省. 四氯化硅利用: 氯氢化技术最理想[J]. 化学工程, 2009, 37(6): 1005 - 1006.
- [5] 王国锋. 氯硅烷反歧化反应精馏研究及其隔板精馏工艺的建立[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- [6] Bill J M, Merkh C W, Griffith Iii C L. Enhancements for a chlorosi-

lane redistribution reactor; US, 2010/0150809A1 [P]. 2010 - 06 - 17.

- [7] 黄国强, 王国锋, 王红星, 等. 利用反歧化反应通过反应精馏制备三氯氢硅方法及设备: CN, 101955187 [P]. 2012 - 11 - 21.
- [8] 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.
- [9] 黄国强, 王国锋, 王红星, 等. 隔板反应精馏设备及进行二氯二氢硅和四氯化硅的反歧化反应: CN, 102068829 [P]. 2012 - 12 - 26.
- [10] 刘春江, 段长春, 黄哲庆, 等. 用于混合氯硅烷制备三氯氢硅的反应精馏装置及方法: CN, 102491341 [P]. 2012 - 06 - 13.
- [11] 赵兴华, 蒲晓东, 陈绍章, 等. 四氯化硅生产三氯氢硅的方法: CN, 10144524 [P]. 2009 - 06 - 03.
- [12] 唐前正, 何劲, 赵新征. 由四氯化硅制取三氯氢硅的方法: CN, 101700886 [P]. 2010 - 05 - 05.
- [13] 冯泽民, 潘和平, 谭忠芳, 等. 一种四氯化硅氢化装置: CN, 202808380 [P]. 2013 - 03 - 20.
- [14] Garcia-Alonso Nuria, Christoph Ruedinger, Hans-Jurgen Eberle. Method for producing trichlorosilane by thermal hydration of tetra-chlorosilane; US, 0308465 [P]. 2012 - 12 - 06.
- [15] Bohmhammel K, Hone H J, Kother S, et al. Method for the production of HSiCl<sub>3</sub> by catalytic hydrodehalogenation of SiCl<sub>4</sub>; US, 0173671 [P]. 2007 - 07 - 26.
- [16] Katsoulis D, Larsen R T, McLaughlin M J, et al. Method for preparing a trihalosilane; US, 0156676 [P]. 2013 - 06 - 20.
- [17] 刘桂林, 李西良. 催化氢化四氯化硅的催化剂及其制备方法: CN, 102909006A [P]. 2013 - 02 - 16.
- [18] Bohmhammel K, Hoene H J, Koether S, et al. Process for preparing SiHCl<sub>3</sub> by catalytic hydrodehalogenation of SiCl<sub>4</sub>; US, 0035205 [P]. 2009 - 02 - 05.
- [19] 岳晓宁, 龙雨谦, 黄韬, 等. 四氯化硅催化氢化合成三氯氢硅机理研究[J]. 分子催化, 2013, 27(3): 279 - 286.
- [20] 梁斌, 周齐领, 黄韬, 等. 一种用于催化氢化四氯化硅制备三氯氢硅的复合催化剂: CN, 103007995 [P]. 2013 - 04 - 03.

(下转第 20 页)

泥<sup>[5]</sup>。为了提高沼气热值,使其成为高附加值商品,欧洲各国都将沼气进行净化处理,使其品质达到民用天然气或车用燃料气水平。根据欧盟不完全统计,截至 2005 年,瑞典已有 223 家沼气工厂和 31 家沼气净化厂;2007 年共使用车用生物沼气 2 800 万 m<sup>3</sup>;2009 年达到 4 400 万 m<sup>3</sup>;2010 年全国使用压缩生物质甲烷的车辆有 7 万辆,相关加气站 500 个。首都斯德哥尔摩从 2003 年起,开始使用以生物质甲烷为动力的公交车,目前已占到所有运营公共汽车的 1/3 以上<sup>[6-8]</sup>。另有数据显示,截至 2008 年,瑞士已有车用压缩生物甲烷加气站 100 座,首都伯尔尼市在 2010 年已有 1.5 万多辆汽车使用高纯度生物质甲烷。

## 2 沼气净化制取高纯度生物质甲烷技术

根据发酵原料的不同(污水、畜禽粪便、秸秆和填埋垃圾等)及厌氧发酵方式(低温、中温或高温)的不同,沼气中的组成及各组分含量也会发生较大的变化。一般而言,沼气主要由甲烷、二氧化碳和少量的 H<sub>2</sub>S、H<sub>2</sub>O、卤化烃等物质组成。如果是垃圾填埋气,还会含有一定量的 N<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub>。由于不同沼气工程所产沼气成分差异大,各组分含量不稳定,以及沼气中含有较多的阻燃性气体 CO<sub>2</sub> 等原因,沼气的能量密度较低,限制了其利用范围。不仅如此,沼气中含量最多的 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 都是导致温室效应的主要气体;若随意将沼气排入大气,会对环境造成严重影响。因此,如何提高沼气的热值,扩大沼气的使用范围,实现沼气的高效利用是当前国内外沼气行业研究的重点。

由于 CO<sub>2</sub> 的存在,降低了沼气的热值和能量密度,使得沼气高位热值比常规天然气低 30% ~ 50%,沃泊系数仅为天然气的 1/2 左右,这样就极大地限制了沼气的利用范围。因此,需要将沼气进行净化处理,净化后所制得的沼气中甲烷体积分数在 95% 以上,真正成为高纯度生物质甲烷。由于我国沼气净化技术尚未完全成熟,以及各个沼气工程所产沼气成分不稳定,因此尚未制定关于沼气净化的相关技术标准。我国主要以管道天然气标准和车用天然气标准作为产品气的标准进行参考,相关工艺设计和净化目标也按照上述 2 种标准进行制定。

当前,沼气脱碳方法大多是借鉴常规天然气脱碳工艺技术,根据沼气成分及产品目标要求,对相关脱碳技术进行改良而发展起来。目前主要的脱碳方式有物理吸收工艺、PSA 工艺、化学吸收工艺、膜分离工艺和原位脱碳工艺等。

### 2.1 物理吸收工艺

物理吸收工艺是利用 CO<sub>2</sub> 比 CH<sub>4</sub> 在吸收剂中溶解度高的特性,对沼气中 CO<sub>2</sub> 进行吸收净化的一种净化工艺。

高压水洗工艺是最古老的物理吸收 CO<sub>2</sub> 的方法。其原理是,利用 CO<sub>2</sub> 加压情况下在水中溶解度与 CH<sub>4</sub> 差异较大这一特性,用水吸收加压后沼气中的 CO<sub>2</sub> 气体,从而实现沼气的净化。图 1 是高压水洗工艺流程。首先,沼气经过压缩机压缩后,从吸收塔底部进入;然后,在吸收塔内自下而上与水逆流接触,完成 CO<sub>2</sub> 被水分的吸收;接着,净化后的沼气从塔顶引出,经过干燥处理后成为生物质甲烷;最后,吸收了 CO<sub>2</sub> 的水进入闪蒸罐,通过减压或者用空气

(上接第 18 页)

- [21] Lee J Y, Lee W H, Park Y K, et al. Catalytic conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane for a poly-Si process[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012, 105: 142 - 147.
- [22] Paetzold U, Reisbeck A, Sumner M. Process and apparatus for the hydrogenation of chlorosilanes: US, 007305 [P]. 2008 - 10 - 28.
- [23] Stochniol G, Müller T, Pauli I. Catalytic systems for continuous conversion of silicon tetrachloride to trichlorosilane: US, 0216464 [P]. 2013 - 08 - 22.
- [24] Pfluegler B, Ring R. Method for the production of trichlorosilane: US, 8197784 [P]. 2012 - 06 - 12.
- [25] 路新龙,李世勤,舒兴田,等.四氯化硅氢化制备三氯氢硅的催化剂及其制备:CN,101972657 [P]. 2011 - 02 - 16.
- [26] 任延涛,周东松.一种四氯化硅氢化制备三氯氢硅的方法:CN,102633263 [P]. 2012 - 08 - 15.
- [27] 任延涛,东松,张晓昕,等.一种四氯化硅转化生产三氯氢硅的

方法:CN,101941702 [P]. 2011 - 01 - 12.

- [28] 齐林喜,刘灵犀,王晓亮.四氯化硅冷氢化生产三氯氢硅的系统及方法:CN,103101913 [P]. 2013 - 05 - 15.
- [29] 华超,闫岩,王军武,等.一种快速循环态化的四氯化硅氢化方法:CN,102674369 [P]. 2012 - 09 - 19.
- [30] 陈维平.制备三氯氢硅和多晶硅的改进方法和装置:CN,1011437123 [P]. 2010 - 09 - 01.
- [31] Wu Q, Chen H, Li Y, et al. Preparation of trichlorosilane from hydrogenation of silicon tetrachloride in thermal plasma[J]. Inorganic Materials, 2010, 46(3): 251 - 254.
- [32] Gusev A V, Kornev R A, Sukhanov A Y. Preparation of trichlorosilane by plasma hydrogenation of silicon tetrachloride[J]. Inorganic Materials, 2006, 42(9): 1023 - 1026.
- [33] Lu Zhenxi, Zhang Weigang. Hydrogenation of silicon tetrachloride in microwave plasma[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2014, 22(2): 227 - 233. ■