

三氯氢硅精馏工艺的模拟研究

张远弟¹, 谢刚², 侯彦青²

(1. 昆明理工大学城市学院, 云南 昆明 650051;

2. 昆明理工大学冶金与能源工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 为了降低多晶硅的生产成本, 模拟和优化了三氯氢硅合成料精馏过程中脱轻-脱重和脱重-脱轻2种工艺路线, 比较2种了工艺路线的综合热负荷。结果表明, 在相同进料组成、操作压力、分离要求前提下, 脱重-脱轻工艺的综合热负荷显著大于脱轻-脱重工艺的综合热负荷。对进料1、进料2和进料33种情形, 分别高出17.6%、14.7%和11.3%, 平均高出14.5%。原因是与脱轻-脱重工艺中脱重塔相比, 脱重-脱轻工艺中脱重塔需要处理的物料流量大, 且其塔顶温度更低一些, 导致后一个塔的热负荷明显高于前一个塔的热负荷。

关键词: 多晶硅; 三氯氢硅; 精馏; 模拟和优化

中图分类号: TQ028.4

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)01-0166-04

Simulation of trichlorosilane distillation process

ZHANG Yuan-di¹, XIE Gang², HOU Yan-qing²

(1. City College, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650051, China; 2. Faculty of

Metallurgical and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: Aiming at reducing the cost of polysilicon distillation process, the process of removing heavy components after removal of light components and the process of removing light components after removal of heavy components for trichlorosilane distillation are studied. The results show, under the same feed composition, separation requirements and operating pressure, comprehensive heat duty of the latter process is 14.5% larger than that of the former process. The reason is that the total heat duty of the column removing heavy components of the latter process is higher than that of the column removing heavy components of the former process because of the larger material flow and lower overhead temperature.

Key words: polysilicon; trichlorosilane; distillation; simulation and optimization

随着化石能源的日益枯竭和环境保护力度的加大, 光伏产业迎来了跨越式发展的机遇^[1-2]。多晶硅行业经历了大起大落, 现在进入缓慢的复苏时期。要想继续生存和发展, 节能降耗是企业的必由之路。

目前, 生产多晶硅的最主流的化工途径是改良西门子法^[1-2], 其中精馏环节主要包括3个方面: 三氯氢硅合成料精馏、四氯化硅氢化料精馏和尾气回收料精馏。工业实际精馏过程中, 通常对三氯氢硅合成料进行粗馏, 除去相对挥发度很大的金属氯化物。之后, 针对 BCl_3 、 PCl_3 等杂质先后进行脱除轻组分和脱除重组分的精馏处理。而脱除轻、重组分的先后顺序的不同, 就区分出先脱除轻组分, 再脱除重组分(简称脱轻-脱重)和先脱除重组分, 再脱除轻组分(简称脱重-脱轻)2种工艺路线。

李群生等^[3]采用化工流程模拟软件, 对脱轻-脱重的三氯氢硅精馏的双塔流程进行了模拟计算。将优化后的参数应用于预塔和三塔的实际设计中, 预塔和三塔投入使用后运行稳定。实际生产中三氯氢硅的质量分数 >0.999 , 三塔塔顶各组分含量的模

拟结果与实际运行结果基本一致, 可用于指导工业生产。Diez等^[4]将蒸汽再压缩热泵应用于脱重-脱轻的三氯氢硅精馏两塔或单塔中。计算表明, 双热泵辅助系统年均节能达29%, 单热泵辅助系统年均节能达4%。李闻笛等^[5]分别将热泵和差压热耦合精馏节能工艺应用到脱轻-脱重三氯氢硅精馏提纯过程中, 并使用 Aspen Plus 软件对这2种节能工艺进行模拟分析比较, 结果表明, 塔顶蒸汽压缩型、塔釜液闪蒸型热泵精馏过程分别节能66.1%、62.8%, 差压热耦合精馏过程节能50.1%。Long等^[6]将隔壁塔应用于脱轻-脱重三氯氢硅精馏工艺中, 并利用响应面法进行设计。为进一步提高能量效率, 隔壁塔中还集成了热泵, 利用塔组分曲线来评估在隔壁塔中配置热泵的热力学可行性。结果表明, 在隔壁塔顶部集成顶部蒸汽再压缩热泵, 运行成本可下降83%。

为了降低改良西门子法精馏过程的能耗, 本文中针对三氯氢硅合成料精馏工艺, 分别模拟和优化了脱重-脱轻和脱轻-脱重2种工艺路线, 分析和比

较 2 种了工艺路线的综合热负荷。在此基础上,找出适合于三氯氢硅合成料精馏的工艺路线。

1 2 种精馏工艺模型

脱轻-脱重工艺的模块图如图 1 所示。一级塔脱除沸点比 SiHCl_3 低的组分,富集到塔顶馏出,塔底物料进入二级塔。在二级塔,沸点比 SiHCl_3 高的组分富集到二级塔塔底,塔顶得到高纯三氯氢硅产品。

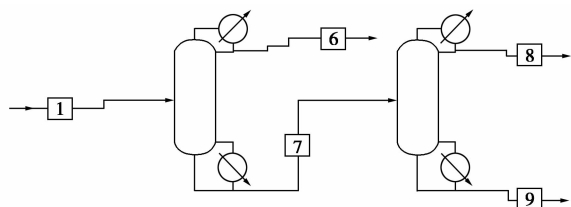


图 1 脱轻-脱重工艺模块图

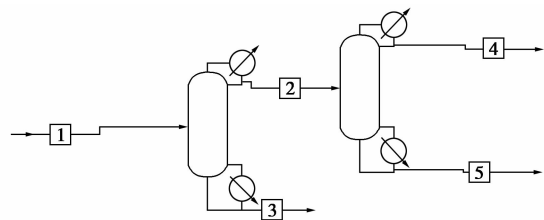


图 2 脱重-脱轻工艺模块图

脱重-脱轻工艺的模块图如图 2 所示,一级塔脱除沸点比 SiHCl_3 高的组分,富集到塔釜,塔顶物料进入二级塔。沸点比 SiHCl_3 低的组分由二级塔塔顶馏出,塔釜得到高纯三氯氢硅产品。

2 模型计算过程

对三氯氢硅合成料精馏中的 2 种工艺路线的每一个精馏塔模型,先用 Winn-Underwood-Gilliland 简捷法进行估算。根据进料组成、操作压力和分离要求,计算出最小回流比、最小塔板数,以及给定回流比下的塔板数和进料板位置。之后,将估算得到的塔板数和回流比代入严格法模型,同时联立求解物料平衡、能量平衡和相平衡关系,用逐板计算法求解给定精馏塔的分离结果。在分离要求得到满足的前提下,对进料板位置、回流比和塔顶(塔底)采出率进行优化,得到热负荷更低、采出量更高的操作方案。

在脱轻-脱重和脱重-脱轻 2 种工艺的一级塔进料组成方面,给出了 3 种不同组成的进料,对应于进料在较大范围变化时的典型情况。这样做的目的在于,既能考察单一工艺进料组成中三氯氢硅质量分数从小到大变化时各个精馏塔进料板位置、回流比和冷凝器负荷、再沸器负荷等关键参数的变化趋势,

用,1999,13(4):25-27.

[3] 足立浩一,大庭惠治. 一种三甲氧基硅烷的合成方法:JP,748386[P]. 1995-05-08.

[4] 叶庆国,韩平. 加盐萃取精馏技术进展[J]. 化学工业与工程技术,2009,30(2):44-46.

[5] 叶青,熊晓娟,秦继伟. 热集成变压精馏分离异丙醇-异丙醚混合物的动态控制[J]. 现代化工,2014,34(2):156-159.

[6] 刘建新,肖翔. 萃取精馏技术与工业应用进展[J]. 现代化工,2004,24(6):14-17.

[7] 小林泰使,清水孝明. 合成三甲氧基硅烷的一种方法:JP,6296433[P]. 1987-07-09.

[8] Qin J, Ye Q, Xiong X. Control of benzene-cyclohexane separation system via extractive distillation using sulfolane as entrainer[J]. Ind Eng Chem Res,2013,52(31):10754-10766.

[9] Gil I D, Gómez J M, Rodríguez G. Control of an extractive distillation process to dehydrate ethanol using glycerol as entrainer[J]. Comput Chem Eng,2012,39(13):129-142.

[10] Arifin S, Chien I L. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethyl sulfoxide as an entrainer[J]. Ind Eng Chem Res,2008,47(3):790-803.

[11] Luyben W L. Plantwide control of an isopropyl alcohol dehydration process[J]. AIChE J,2006,52(6):2290-2296. ■

(上接第 165 页)

3 结论

(1) 运用 Aspen Plus 模拟软件对 TES/甲醇体系的萃取精馏进行研究。找到 2 种新的溶剂可用于该体系的分离,且相比于 PX 溶剂,都能大幅度降低能耗。其中,均三甲苯溶剂能够降低 81.26% 的能耗,节能效果显著。

(2) 对 TES/甲醇体系的萃取精馏进行条件优化,确定了以下较优的设计和参数。萃取精馏塔 24 块理论板,混合物进料位置为第 15 块塔板,溶剂进料位置为第 11 块板,溶剂比为 0.4,回流比为 0.6。溶剂回收塔 12 块理论板,进料位置为第 5 块塔板,回流比为 2.3。此时 TES 和甲醇产品的质量分数均能达到 99.6%。

参考文献

[1] 张墩明,周庆立. 三甲氧基硅烷的合成与应用[J]. 有机硅材料及应用,1994,1(1):11-14.

[2] 瞿晚星. 直接法合成三甲氧基硅烷工艺[J]. 有机硅材料及应

又能对比 3 种进料组成下 2 种工艺的综合热负荷大小,为三氯氢硅合成料精馏的工艺路线选择提供指导。

3 模拟和优化结果及分析

大多数情况下,三氯氢硅合成料中 SiHCl_3 、 SiCl_4 、 SiH_2Cl_2 占了很高比例,其他组分质量分数微小; SiHCl_3 的质量分数多在 60%~90%。由此,设定 3 种进料组成, SiHCl_3 的质量分数分别为 70%、80%、90%, SiCl_4 的质量分数分别为 28%、18%、8%,其他组分由于质量分数很小,保持不变。组成如表 1 所示。原料进料量为 1 000 kg/h,进料温度 25℃,进料压力 230 kPa,一、二级塔塔顶压力 120 kPa,塔底压力 150 kPa。分离要求为三氯氢硅

质量分数 $> 0.999\ 9$,三氯化硼质量分数小于 5×10^{-11} ,三氯化磷质量分数小于 8×10^{-11} 。

表 1 三氯氢硅精馏进料组成(质量分数)

分子式	进料组成 1	进料组成 2	进料组成 3
SiHCl_3	7.0×10^{-1}	8.0×10^{-1}	9.0×10^{-1}
SiCl_4	2.8×10^{-1}	1.8×10^{-1}	0.8×10^{-1}
SiH_2Cl_2	1.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}	1.5×10^{-2}
BCl_3	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}
PCl_3	3.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}	3.0×10^{-6}
H_2	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}	2.0×10^{-6}
HCl	4.99×10^{-3}	4.99×10^{-3}	4.99×10^{-3}

经过计算,3 种进料的脱轻-脱重工艺和脱重-脱轻工艺的分离结果如表 2 所示。

表 2 3 种进料经过脱轻-脱重工艺和脱重-脱轻工艺处理后的分离结果

组分	脱轻-脱重			脱重-脱轻		
	进料 1 二级塔塔顶	进料 2 二级塔塔顶	进料 3 二级塔塔顶	进料 1 二级塔塔底	进料 2 二级塔塔底	进料 3 二级塔塔底
SiHCl_3	0.99991613	0.99992652	0.99991213	0.99996625	0.99995245	0.99993307
SiCl_4	9.078×10^{-5}	8.36×10^{-5}	8.98×10^{-5}	9.8×10^{-5}	8.73×10^{-5}	6.22×10^{-5}
SiH_2Cl_2	1.11×10^{-16}	1.51×10^{-16}	1.29×10^{-16}	1.0317×10^{-16}	1.0317×10^{-16}	1.50×10^{-16}
HCl	1×10^{-35}	1×10^{-35}	1×10^{-35}	1×10^{-35}	1×10^{-35}	1×10^{-35}
H_2	1×10^{-35}	1×10^{-35}	1×10^{-35}	1×10^{-35}	1×10^{-35}	1×10^{-35}
BCl_3	4.21×10^{-11}	4.69×10^{-11}	4.47×10^{-11}	4.2061×10^{-11}	4.551×10^{-11}	4.7192×10^{-11}
PCl_3	3.2718×10^{-11}	3.2718×10^{-11}	1.4139×10^{-11}	1.99×10^{-11}	5.8×10^{-12}	1.01×10^{-12}

由表 2 可知,3 种进料经过脱轻-脱重工艺或脱重-脱轻工艺处理后,二级塔产品物流中三氯氢硅质量分数高于 0.999 9,四氯化硅质量分数低于 0.000 1,同时三氯化硼质量分数小于 5×10^{-11} ,三氯化磷质量分数明显小于 8.0×10^{-11} ,满足分离要求。2 种工艺两级精馏塔的操作方案总结如表 3 所示。

至此,在相同进料组成、操作压力、分离要求前提下,针对 3 种不同进料情形下的脱轻-脱重和脱重-脱轻 2 种三氯氢硅精馏工艺的模拟和优化已完成。由表 3 可得到以下结果。

(1)对 2 种精馏工艺的各级精馏塔来说,进料中的三氯氢硅质量分数越大,则实现分离要求所需的总热负荷越高;但同时,进料中的三氯氢硅质量分数越大,脱重塔的塔顶采出率越高,脱轻塔的塔底采出率越高。

(2)脱重-脱轻工艺的脱重塔的回流比和脱轻-

脱重工艺的脱重塔的回流比均很小,但对应的总热负荷均很大。因此,对 2 种精馏工艺来说,适当增加脱重塔的塔板数,以减小其回流比,从而减小其热负荷是可以考虑的改进方案。

(3)脱重-脱轻工艺脱轻塔的总热负荷很接近于脱轻-脱重工艺的脱轻塔的总热负荷,3 种进料情形下均小了 3~8 kW。

(4)脱重-脱轻工艺的脱重塔的总热负荷则显著大于脱轻-脱重工艺的脱重塔的总热负荷。进料 1 时前者高出后者 32.8%,进料 2 时高出 29.8%,进料 3 时高出 22.8%。

(5)脱重-脱轻工艺的综合热负荷显著大于脱轻-脱重工艺的综合热负荷。对进料 1、进料 2 和进料 3 3 种情形,脱重-脱轻工艺的综合热负荷比脱轻-脱重工艺的综合热负荷分别高出 17.6%、14.7%、11.3%。

原因是,对脱轻-脱重工艺而言,先脱除轻组

表3 2种精馏工艺路线操作方案汇总

参数	进料1	进料2	进料3
TCS质量分数/%	70	80	90
脱重-脱轻工艺			
脱重塔			
塔顶温度/°C	35.88	36.03	36.14
塔底温度/°C	69.83	69.82	69.8
塔板数	35	35	35
回流比	1.3	1.2	1.1
冷凝器负荷/kW	180.1	195.7	209.1
再沸器负荷/kW	146	155.5	162.9
总负荷/kW	326.1	351.2	372.0
脱轻塔			
塔顶温度/°C	-3.24	-3.26	-3.21
塔底温度/°C	43.67	43.67	43.67
塔板数	95	95	95
回流比	31	35	39
冷凝器负荷/kW	95.7	107.8	119.8
再沸器负荷/kW	97.6	110.1	122.7
总负荷/kW	193.3	217.9	242.5
综合热负荷/kW	519.4	569.1	614.5
脱轻-脱重工艺			
脱轻塔			
塔顶温度/°C	-3.28	-3.21	-3.24
塔底温度/°C	48.34	46.52	44.88
塔板数	95	95	95
回流比	31	36	40
冷凝器负荷/kW	95.8	110.7	122.8
再沸器负荷/kW	100.2	114.7	126.4
总负荷/kW	196	225.4	249.2
脱重塔			
塔顶温度/°C	37.1	37.09	37.09
塔底温度/°C	69.83	69.82	69.79
塔板数	35	35	35
回流比	2.2	2.1	2.1
冷凝器负荷/kW	120.1	133	149.6
再沸器负荷/kW	125.5	137.6	153.5
总负荷/kW	245.6	270.6	303.1
综合热负荷/kW	441.6	496	552.3

氯氢硅的沸点即可。相比之下,对于脱重-脱轻工艺来说,先脱除重组分,不但使得脱重塔需要处理的物料流量最大,而且由于轻组分的显著存在,使得脱重塔塔顶温度要更低一些才行,这样,造成脱重-脱轻工艺的脱重塔的总热负荷显著大于脱轻-脱重工艺脱重塔的总热负荷,并最终导致脱重-脱轻工艺的综合热负荷显著大于脱轻-脱重工艺的综合热负荷。

4 结论

(1)对2种精馏工艺的各级精馏塔来说,进料中的三氯氢硅质量分数越大,则实现分离要求所需的总热负荷越高;但同时,进料中的三氯氢硅质量分数越大,脱重塔的塔顶采出率越高,脱轻塔的塔底采出率越高。

(2)脱重-脱轻工艺的脱重塔的回流比和脱轻-脱重工艺的脱重塔的回流比均很小,但对应的总热负荷均很大。因此,对2种精馏工艺来说,适当增加脱重塔的塔板数,以减小其回流比,从而减小其热负荷是可以考虑的改进方案。

(3)对于三氯氢硅合成料精馏而言,在相同进料组成、操作压力、分离要求前提下,脱重-脱轻工艺的综合热负荷显著大于脱轻-脱重工艺的综合热负荷。对进料1、进料2和进料33种情形,分别高出17.6%、14.7%和11.3%,平均高出14.5%。脱轻-脱重工艺是更好的精馏工艺路线。

参考文献

- [1] 马文会,戴永年,杨斌,等. 太阳能级硅制备新技术研究进展[J]. 新材料产业,2006,(10):12-16.
- [2] Balaji S, Du J, Whit C M, et al. Multi-scale modeling and control of fluidized beds for the production of solar grade silicon[J]. Powder Technology, 2010, 199(1): 23-31.
- [3] 李群生,白洁,郭增昌,等. 三氯氢硅精馏过程的模拟与优化[J]. 北京化工大学学报,2012,39(1):1-5.
- [4] Diez E, Rodriguez A, Gomez J M. Distillation assisted heat pump in a trichlorosilane purification process[J]. Chemical Engineering & Processing, 2013, 69: 70-76.
- [5] 李闻笛,廉景燕,丛山,等. 高纯三氯氢硅精馏节能工艺的模拟分析[J]. 现代化工,2012,32(9):93-97.
- [6] Long N V D, Kwon Y S, Lee M Y. Design and optimization of thermally coupled distillation schemes for the trichlorosilane purification process[J]. Applied Thermal Engineering, 2013, 59(1/2): 200-210. ■

分,再脱除重组分,不但使得进入脱重塔的物料流量减小了20%,而且使得脱重塔塔顶温度只要高于三