



(12) 实用新型专利

(10) 授权公告号 CN 213912399 U

(45) 授权公告日 2021.08.10

(21) 申请号 202021762382.9

(22) 申请日 2020.08.21

(73) 专利权人 江苏中能硅业科技发展有限公司

地址 221004 江苏省徐州市经济技术开发区协鑫大道66号

(72) 发明人 陈其国 刘丹阳 陈培 王海霞

刘群 仝健 满慈聆

(51) Int.Cl.

B01D 3/14 (2006.01)

B01D 3/32 (2006.01)

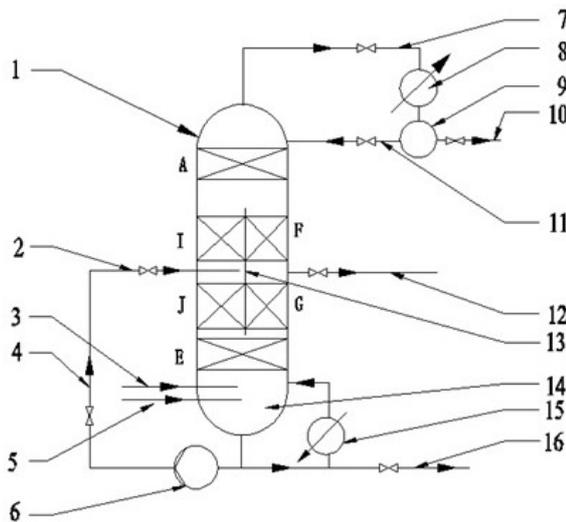
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 实用新型名称

一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统

(57) 摘要

本实用新型公开一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统,包括隔板反应精馏塔(1)、冷凝器(8)、储罐(9)、循环泵(6)、再沸器(15);所述隔板反应精馏塔(1)中设置一块垂直的隔板(13)将其分割为四部分,公共精馏段,公共提馏段,进料侧和产品侧;所述进料侧被分为I\J段;所述产品侧分为F\G段;所述隔板反应精馏塔的塔顶得到在1个标准大气压下沸点范围在5-40℃的单硅烷产品,所述隔板反应精馏塔的产品侧得到在1个标准大气压下沸点范围在50-90℃的单硅烷产品;所述隔板反应精馏塔的塔釜物料通过循环泵(6)返回进料侧。本实用新型所解决的技术问题是将隔板反应精馏塔技术应用于多硅化合物催化裂解反应,以节省投资与操作费用高,节省能源,实现降本增效。



CN 213912399 U

1. 一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统,包括隔板反应精馏塔(1)、冷凝器(8)、储罐(9)、循环泵(6)、再沸器(15);所述隔板反应精馏塔(1)中设置一块垂直的隔板(13)将其分割为四部分,公共精馏段,公共提馏段,进料侧和产品侧;其特征在于所述进料侧被分为I\J段;所述产品侧分为F\G段。

2. 根据权利要求1所述的一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统,其特征在于,进料侧分为I\J段时,I\J段不装填裂解催化剂,催化剂在隔板反应精馏塔(1)塔釜加入。

3. 根据权利要求1所述的一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统,其特征在于,进料侧分为I\J段时,I\J段中间、J段下部设置有进料口连接进料管线,隔板反应精馏塔(1)塔釜设置有进料口连接进料管线。

一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统

技术领域

[0001] 本实用新型涉及一种多晶硅制备技术领域,特别的涉及多晶硅副产物处理领域。

背景技术

[0002] 多晶硅是制造光伏太阳能电池等产品的主要原料,在制造高纯多晶硅的方法中,改良西门子法是目前主流的多晶硅生产方法;在改良西门子法中,在还原炉底盘安装有电极,在电极上安装有石墨组件,硅芯固定在石墨组件上,两个石墨组件上的硅芯用短硅芯搭接,形成Π形电流回路;在用高压电击穿硅芯成为导体,用电流将硅芯加热至900-1200℃;将三氯氢硅和氢气气体通入还原炉内反应,三氯氢硅中的硅被还原出来沉积在硅芯表面,形成120-200mm直径的多晶硅棒后停止通入原料,逐步减低电流至停加电流,在还原炉中的多晶硅棒逐渐冷却,冷却至一定温度后,用氮气进行置换,将多晶硅棒从还原炉中取出,从还原炉取出的多晶硅棒破碎成块状料后进行包装后运输至光伏产业链下游使用。

[0003] 早期多晶硅还原炉每批次生产9对、12对、24对多晶硅棒,目前多晶硅沉积用还原炉已普遍大型化,包括36对、40对、48对、60对、66对、72对棒等大型还原炉已投入生产使用;由于在大型还原炉中内部温度较高,相比于较低多晶硅棒数的还原炉更容易产生硅的聚合物,成分为含有两个以上硅原子的氯硅烷,这部分硅的聚合物沸点较高,在多晶硅还原尾气回收分离后通常被称为高沸物。随着多晶硅生产规模的扩大,高沸物的产量随着越来越多,这些高沸物直接水解处理导致了硅元素和氯元素的损失,目前多数企业采用通过裂解的方法回收三氯氢硅和四氯化硅,或者将其回收分离作为高附加值产品或作为原料生产硅油。

[0004] 此外,有机硅行业在合成有机硅单体过程中,也会产生较有机硅高沸点化合物,其主要组分为二硅烷类的多硅化合物,通常也被称为高沸物。

[0005] 无论是在多晶硅生产过程中,还是在有机硅单体合成过程中,产生的多硅化合物都可在催化剂的存在下与氯化氢或氯气等发生裂解反应生成可再利用的单硅化合物。

[0006] 多晶硅生产过程中产生的多硅化合物主要裂解产物为四氯化硅、三氯氢硅、二氯二氢硅;有机硅单体合成过程中产生的多硅化合物主要裂解产物为甲基三氯硅烷、二甲基二氯硅烷、甲基一氢二氯硅烷等。

[0007] 目前多晶硅和有机硅行业对于多硅化合物裂解的催化剂类型主要为有机胺催化剂(根据碳链结构的不同,有机胺催化剂可呈液体也可呈固体)、三氯化铝催化剂、钨磷配位化合物催化剂、磷酸盐催化剂、分子筛催化剂和活性炭催化剂。

[0008] 高沸物通过上述催化剂裂解后的产物通常需要经过精馏塔将原料多硅化合物与产物单硅化合物进行分离;目前在对多硅化合物进行裂解处理时,反应单元和分离单元多数在两类单独的装置中进行,设备投资与操作成本高,且高沸的裂解反应主要为放热反应,此部分热量不能得到有效利用,导致了能源浪费。

[0009] 专利CN101659672B公开了一种有机硅单体合成过程中形成的废渣浆的裂解处理方法;将有机硅废渣浆固含量为20%的液固混合物,加入相同质量的高沸物,配成裂解原料液;催化剂为三丁胺,裂解反应温度为80 ~ 160℃,通入HCl 气体,氯化氢进料速度,与原

料混合液比为1:1.05 ~ 1:1.12 ;高沸物为含固量为20%的渣浆与高沸物混合,裂解过程中直接分离产物单硅烷,转化率在70%以上,二甲基二氯硅烷选择性大于35%,一甲基氢硅烷选择性大于40%。

[0010] 专利CN104130279A公开了一种固体碱催化裂解有机硅高沸物的方法,将三正丁胺、双十八烷基仲胺、全氟三乙胺和大孔交联聚甲基丙烯酸羟乙酯树脂进行负载反应,反应结束后得到复合催化剂,在带有分馏塔的裂解釜内加入除杂后的有机硅高沸物、复合催化剂,然后通入氯化氢气体,反应生成二甲基二氯硅烷、三甲基一氯硅烷、一甲基二氯硅烷、一甲基三氯硅烷四种单体为主的混合产物,通过分馏塔顶冷凝器冷凝收集。

[0011] 专利CN109384233A涉及一种处理硅聚合物的方法,它以离子液体作为催化剂,以硅聚合物和无水氯化氢为原料,硅聚合物和无水氯化氢在反应器中于30-180 °C、0.02-1.2MPa的条件下进行反应,得到含1 个硅原子的氯硅烷产物,氯硅烷混合物从反应器顶部出来。

[0012] 专利CN103663460A采用氯硅烷高沸物和氯化氢在有机胺催化剂的作用在裂解反应塔内裂解,在常压下100-140°C进行裂解反应,反应生成氯硅烷混合物后将产物混合物直接从塔顶采出。

[0013] 上述利用催化裂解高沸物的方法或装置在多硅化合物裂解处理过程中,反应采出为氯硅烷混合气,在没有反应精馏耦合的体系中,反应采出的产物中含有较高含量的高沸物;在反应精馏耦合的反应体系中,只是简单的反应耦合,高沸物通过精馏返回反应体系,反应产物中单硅烷没有经过粗分,需要后续工艺单独再用一个精馏塔进行分离操作,造成的投资与操作成本高,能源浪费的问题,本发明所解决的技术问题是将隔板塔技术应用于多硅化合物催化裂解反应,以节省投资与操作费用高,节省能源,实现降本增效。

发明内容

[0014] 本实用新型所要解决的技术问题是提供一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统,以解决现有无反应精馏耦合及简单反应精馏耦合不足的问题。

[0015] 本实用新型采用的一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统是在精馏塔中加一块垂直挡板,将进料侧与采出侧隔离,减小塔内物料返混;在隔板精馏塔内产物将多硅化合物分离返回多硅化合物裂解装置继续处理,将裂解产品进行初步分离分别在隔板精馏塔的中部和顶部采出;同时在塔内形成完全热耦合,进一步减少投资、降低能耗。

[0016] 本实用新型的技术方案如下:

[0017] 隔板反应精馏系统,包括隔板反应精馏塔1、冷凝器8、储罐9、循环泵6、再沸器15;隔板反应精馏塔1中设置一块垂直的隔板13将其分割为四部分,公共精馏段A,公共提馏段E,进料侧和产品侧;在1个标准大气压下沸点范围在5-40°C的单硅烷产品从隔板反应精馏塔1塔顶采出,在1个标准大气压下沸点范围在50-90°C的单硅烷产品从产品侧采出,多硅化合物和单硅化合物的混合物通过塔釜釜底料的循环泵6返回进料侧。

[0018] 进料侧可分为2至4段,优选的2-3段;隔板反应进料系统的多硅化合物裂解反应在隔板反应精馏系统的塔釜中进行时,进料侧不填充催化剂,催化剂通过进料管道加入隔板反应精馏塔的塔釜。

[0019] 当多硅化合物裂解反应在精馏塔塔釜进行时,进料侧有1个进料口连接进料管线,

通入经循环泵6返回的多硅化合物与单硅烷的混合物,连接进料管的进料口位置选择在任意两个部分的中间;精馏塔塔釜有2个进料口连接进料管,1个塔釜进料口连接进料管通入反应原料无水氯化氢或者氯气,另1个塔釜进料口连接进料管通入多硅化合物或多硅化合物与单硅烷的混合物。

[0020] 产品侧可以分为2-4段,优选2段,产品可从任意两段中间采出,当产品侧分为3-4段时,可以设置1-2个采出口,但优选的设置1个采出口。

[0021] 所述的精馏塔1 的操作压力范围为0.2-1.0 MPa。所述的装填在进料侧的催化剂为含氮离子交换树脂、固载季铵盐催化剂或同类催化触媒;所述在精馏塔塔釜参与反应的催化剂可以是含氮离子交换树脂、固载季铵盐催化剂或同类催化触媒,也可以是阳离子为季铵盐类、阴离子为 CF_3SO_3^- 、 CF_3COO^- 、 PF_6^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 、 $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ 、 $\text{N}(\text{CN})_2^-$ 、 Cl^- 类的离子液体,或苯乙胺、三乙胺等含胺基的化合物。

[0022] 应用上述处理多硅化合物的隔板反应精馏系统,可以有效的将多硅化合物在该反应器中进行裂解,产生四氯化硅、二氯二氢硅、三氯氢硅等,与现有技术相比,本实用新型具有进一步减少投资、降低能耗的优点。

附图说明

[0023] 图1是本实用新型涉及的进料侧具有1个进料口的一种处理多晶硅副产高沸物的反应精馏系统。

[0024] 图中,1-隔板反应精馏塔,2-管道一,3-管道二,4-管道三,5-管道四,6-循环泵,7-管道五,8-冷凝器,9-储罐,10-管道六,11-管道七,12-管道八,13-隔板,14-隔板精馏塔塔釜,15-再沸器,16-管道九。

具体实施方式

[0025] 下面结合本实用新型的附图,对本实用新型实施例中的技术方案进行清楚、完整的描述,显然,所描述的实施例仅仅是本实用新型一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本实用新型中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性改变的前提下所有其他实施例,都属于本实用新型的保护范围。

[0026] 图1是本实用新型的具体实施例,在本实施例中,隔板反应精馏塔1被隔板13分割成4部分,分别为公共精馏段A、公共提馏段E、进料侧和产品侧,进料侧被分为两段I\J,产品侧分为两段F\G,I段和J段未填充多硅化合物裂解催化剂。多硅化合物或多硅化合物与单硅烷的混合物通过管道二3进入隔板精馏塔塔釜14,无水HCl或者氯气通过管道四5进入隔板精馏塔塔釜14,催化剂通过管道二3或者管道四5加入隔板反应精馏塔的塔釜14;在隔板反应精馏塔的塔釜14多硅化合物被裂解成单硅烷。1个标准大气压下沸点范围在5-40℃的单硅烷产品在经塔顶管道五7进入冷凝器8被冷凝后进入储罐9,一部分通过管道七11回流,一部分通过管道六10采出;1个标准大气压下沸点范围在50-90℃的单硅烷产品从管道八12采出;多硅化合物经公共提馏段E返回塔釜14,用循环泵6通过管道三4和管道一2返回隔板精馏塔进料侧;反应所需的热量通过再沸器15补充,需要停车检修或需排出塔釜14中的物料时,通过管道九16排出。

[0027] 尽管上文参照附图对本实用新型的具体实施方式给予了详细描述和说明,但是应

该指明的是,本领域技术人员可以依据本实用新型的构想对上述实施方式进行各种等效改变和修改,其所产生的功能作用仍未超出说明书所涵盖的精神时,均应在本实用新型的保护范围之内。

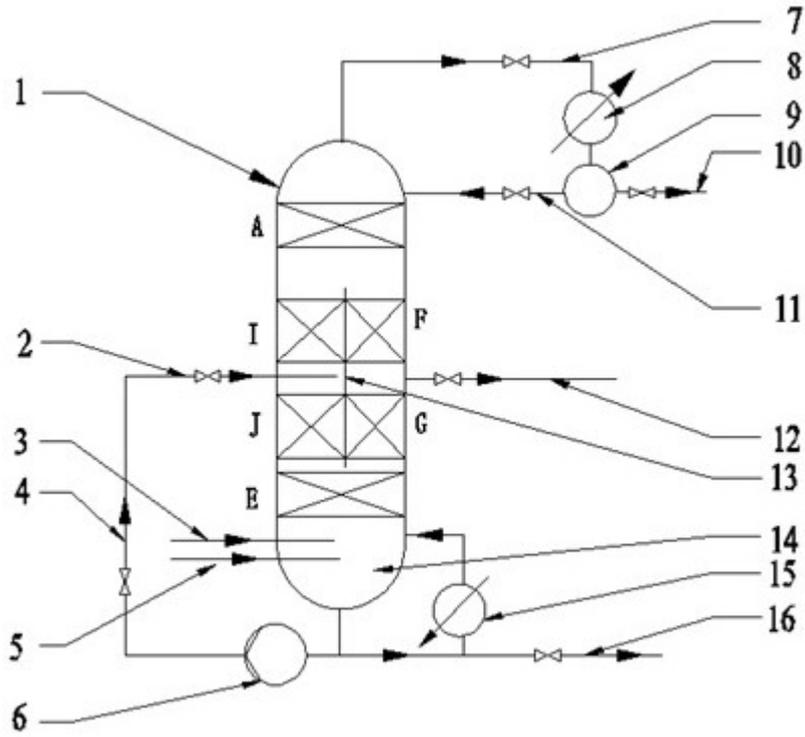


图1