

激光化学及其应用成就

明长江

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘要: 本文介绍了激光化学的发展, 从新知识、新技术的角度评述了激光化学的实用性。

Laser chemistry and its achievements in applications

Ming Changjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica)

Abstract: In this paper, the research content and progress of laser chemistry are introduced. From the view of new knowledge and new technology, the utilization of laser chemistry is commented.

一、引言

自从1960年激光器问世以来, 人们就期望利用激光的单色性实现分子“剪裁”, 但至今未能如愿。目前, 激光已在激光加工、全息摄影、录象磁盘和光通信等机械工业和电子工业领域中取得了广泛的应用。近十年来, 激光在化学中的应用也取得了很大进展, 并开创了激光化学这门新的学科。激光化学是物理化学的一个分支, 亦有人称之为高能化学。激光是一种高能量的光子流, 因此, 用它来照射反应物质时, 会引起光分解、光化合、光聚合、光异构化和光氧化还原反应。

广义地说, 激光化学是研究激光与物质的相互作用, 它与传统光化学差别的一个主要点是以前所用的是汞灯等各种非相干光源所引发的化学反应, 而激光化学的独到之处在于利用激光的高强度、短脉冲, 它不仅可以研究高激发电子态物质的特性, 而且可以利用强红外激光作用下实现多原子分子的红外多光子离解, 这是过去传统光化学无法实现的。

狭义地说, 激光化学的定义是用激光来激发某一物质到激发态, 从而研究激发态物质的物理和化学性质, 并将这些激发态的特殊性应用到化学工业实际中去。

由于传统光化学所研究的主要对象是从基态为出发点, 对激发态的行为了解不多, 因此, 激光化学构成的特定激发态的行为有许多新的内容。

激光化学发展的第一个阶段(从70年代初开始)是激光分离同位素及各种材料的合成, 特别是以激光分离铀同位素为主要课题, 大约发展了几十种激光化学的分离及合成方法, 并探讨了有关的理论问题, 这一阶段的大量工作表明, 用激光实现分子剪裁的时代尚未到来。70年代中期, 由于准分子激光器的出现, 使人们对激光在化学工业中的应用发生了很大兴趣, 紫外光域相当于80kcal/mol以上能源, 适于断裂一般化学键, 可以有选择地控制化学

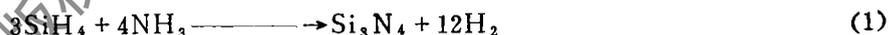
反应,由此出现了类似红外的紫外多光子离解,即紫外光化学,它是完全有可能用于化学工业的。现在激光化学的发展已进入第二阶段(80年代)我们称之为应用激光化学。应用激光化学的提出反映了各国科学家寄希望于激光化学造福于人类的共同心声,应用激光化学的主要内容包括激光用于杂质的清除和产物提纯、激光合成、激光显微光化学和激光生物化学等。预计,第三个阶段(到本世纪末)激光化学将使精细化学品、各种合成材料及铀同位素的分离工作达到工业化,并制造通用化学品。

本文仅对激光化学的实用性、知识性以及学科与学科之间的相互交叉,领域与领域之间的相互渗透加以评述,以使更多的人尽可能了解一些有关激光化学相关学科的发展状况,以引起对激光化学实用性的高度重视。

二、激光合成 Si_3N_4 、 SiC 等超细粉末材料

利用激光技术进行超细粉末材料的合成看来是比较经济的^[1,2],目前,利用 CO_2 激光器已成功的用于合成 Si_3N_4 、 SiC 等超细粉末材料作为陶瓷先质,其纯度之高粒子之小,原料和能量的有效利用使得这类加工过程可与传统技术相竞争。它的基本原理是利用反应物对激光的强烈吸收性,用吸收的能量引发气相化学反应,生成固态超细粉末材料。该反应的生成物最好对激光不吸收或很少吸收,其反应具有如下特点:(1)反应区界限分明且范围较小,(2)反应气体均匀快速的加热率($10^5 \sim 10^8^\circ\text{C}/\text{s}$),(3)生成物的快速冷却率($10^5 \sim 10^8^\circ\text{C}/\text{s}$),(4)具有反应温度阈值,当温度高于这一阈值时反应快速进行,均匀成核,而低于这一温度时几乎不发生化学反应。因此,当预先混合好的反应气体与激光束相遇后,反应气体可在 $10\mu\text{s} \sim 1\text{ms}$ 时间内达到反应阈值温度,使反应几乎同时进行,同时成核,同时生长,又同时脱离反应,停止粒子生长,整个过程在 $0.1 \sim 1\text{ms}$ 内就完成了,亚微米大小均匀的粉末粒子就形成了。

该法是采用连续波 CO_2 激光器作热源,将硅烷与氢气按一定比例预混合后通过喷嘴喷向反应区,激光束经过锗透镜聚焦后进入反应室并与反应气在喷嘴前几毫米处的反应区垂直交叉相遇,足够高的激光功率密度,再加上反应物的高吸收系数使反应物流进入激光束后,立刻从室温达到反应温度并开始反应,合成反应进行得相当迅速,超细粉末粒子形成后便离开反应区。制取 Si_3N_4 、 SiC 的化学反应如下:



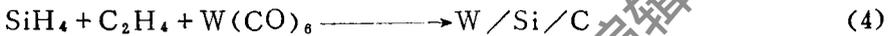
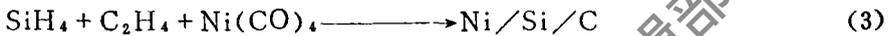
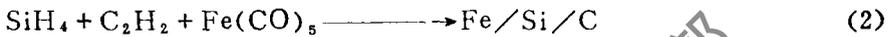
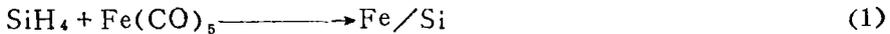
据估计,采用 $1.5 \sim 2.0\text{kW}$ CO_2 激光器,年产 $50 \sim 80\text{t}$ 的超细粉末就可以进入工程陶瓷领域,有工业化的前景。因为氮化硅、碳化硅是工程陶瓷的主要部分,它们有惊人的耐高温承压性能,具有抗热震性、抗氧化性、耐腐蚀性和低的热传导性,比金属轻等优点,其脆性弱点已经得到改善,断裂韧性赶上了铸铁水平。人们预料到本世纪末工程陶瓷将得到广泛的应用,特别是在汽车工业中,用氮化硅制作的内燃机汽缸将取代目前的内燃机汽缸,燃气轮机的叶片也将被陶瓷叶片代替,因为用氮化硅陶瓷材料制成的发动机可以工作在 1100°C 。这样高的工作温度传热效率大大提高。据英国工程陶瓷专家捷·贝尔估算,用陶瓷发动机代替目前的发动机、汽轮发电机等,仅欧洲每年就可以节省价值30亿英镑的能量;有人对美国预测指出:美国一年仅汽车发动机工业就能提供几十亿美元的市场。因此,激光合成氮化硅、碳化硅等精细陶瓷粉末的前景是很鼓舞人心的,目前,国内外采用此法均已开始批量生产。

三、激光热解合成C₁化学催化剂

激光热解合成C₁化学催化剂是在合成超细粉末的基础上发展起来的,用类似的方法制出了具有催化活性的Fe/Si/C等粉末催化剂^[3,4]。该催化剂具有较大的比表面和颗粒大小均匀等许多优点,是由煤的气化产物(CO+H₂)制取烯烃的理想催化剂。

我国是世界上以煤为主要的能源消费国,煤占能源消费量的74%,很多城市由于用煤作燃料城市降尘量已超过国家标准5~10倍,污染相当严重。根据国内外已有的经验,在我国应大力加强煤加工转化技术的开发。激光热解合成Fe/Si/C粉末催化剂正是煤转化的C₁化学催化剂,此法在国外进行的小规模生产中已获得了可喜的结果。因此,在我国开发激光合成超细粉末催化剂对国民经济发展具有重要意义。

其合成原理与上面所述的激光合成超细粉末完全类似,几种C₁化学催化剂制备如下:



采用激光法合成Fe/Si/C等催化剂有很大的比表面,一般为200m²/g,具有特殊的用途,同时,这种制备方法可以精确地控制化学成份可添加少量的难溶物质(如Ni、Pt、Pd等)作为催化剂的活性组份,这种催化剂材料具有高分散性和选择性,具有较好的化学稳定性,不易中毒,对反应物有较高的转化率。这是首次用激光法合成具有较好性能的催化剂,是激光在化学工业中应用的一个较好实例。目前,美国及日本对此工作已开始重视,在初步取得小试成功的基础上,已开始往中试生产过渡,同时探索新的催化剂开发工作。国内对此工作也很重视,认为这是一种从合成气出发制取低分子量烯烃的一种新型的C₁化学催化剂,有关单位已着手进行。

至于大规模的激光热解合成超细粉末催化剂,看来是比较经济的,据估算用1.5kW的CO₂激光器,可以达到年产50t催化剂的生产水平。预计到本世纪末用此法可以大规模生产C₁化学催化剂。采用激光法生产催化剂,将会使催化剂的生产进入一个崭新的阶段。

四、激光合成V_D

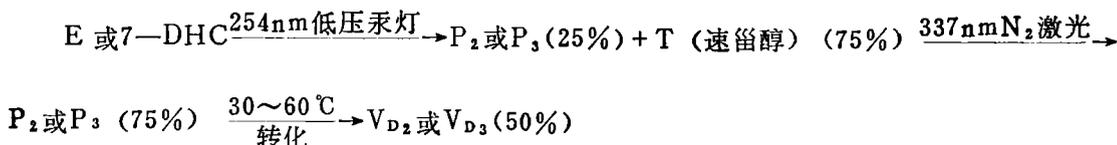
目前,全世界每年生产的V_D大约几十吨,其中,V_{D₃}是从金枪鱼肝油中提取或用汞灯辐照7-脱氢胆甾醇(7-DHC)的光化学反应制取的V_{D₂}则是以麦甾甾醇(E)为原料,其生产方法同V_{D₃}。

我国每年需要近10tV_{D₁},但由于常规生产方法技术落后,每年产量只有几百公斤,市场上每公斤V_{D₃}约为2万元,每公斤V_{D₂}约为1万元,而且供不应求。因此,对于V_D的生产一直为人们所关注。美国和加拿大等国一直重视该项技术的开发研究。

V_D的传统生产方法是采用汞灯或汞氙灯做光源,由于是混合频带辐照,所以,7-DHC或E转化率只有35%,V_D收率还不足10%。由于产物中含有大量的副产物,需要多次分离和反复重结晶,造成生产工艺流程复杂,成本大大增加。

70年代末期,国外发展起来一种生产V_D的新工艺——两步激光光解法^[5]。采用此法生产V_D其转化率可以提高到90%以上,P(V_D的前身)的收率可达70%以上,同时副产物大

大减少。中国科学院长春应用化学研究所综合了国内外有关生产 V_D 的近况,开展了 V_D 的激光化学研究^[6,7],利用激光光解法找出了最佳转化率及辐照时间,反应物浓度与产物的关系,为实现生产提供了必要的参数,并在此基础上探索了采用大功率256nm低压汞灯(加滤光片)与337nm N_2 激光器(或355nmYAG激光器)相结合方法生产 V_D 。由于采用常规的低压汞灯代替了昂贵的准分子激光器,使其成本大大降低,而转化率和收率仍保持在较高的水平上, V_D 生产的简单过程如下:

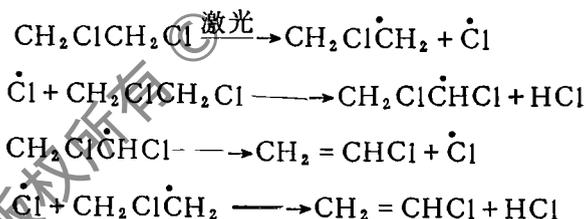


由此可见,由于应用激光化学的研究,促进了 V 的生产,由传统的一步光解法改为常规的低压汞灯与 N_2 激光相结合的两步光解法,使生产能力提高五倍以上,减少了副产物,简化了生产工艺,为改变生产 V 落后局面开辟了一条新路,使知识、技术真正物化为生产力,是学科与学科的相互交叉,领域与领域之间相互渗透的结果。

五、激光合成氯乙烯及烯丙基氯单体

激光可以方便的引发产生自由基,人们利用这一特点已开始用于生产氯乙烯及烯丙基氯等单体。

联邦德国Max Planck实验室利用准分子激光器以二氯乙烷为原料生产氯乙烯单体^[2],二氯乙烷每吸收一个紫外光子,就可以得到5000分子的氯乙烯单体,即量子效率为5000,其链反应过程如下:



通过上面链锁反应不但能高效地获得选择率为99%的高纯氯乙烯单体,而且还可以抑制副反应。通常氯乙烯单体的生产是在 $500^\circ C$ 和10个大气压的条件下通过裂解来进行,其收率只有58%,并有许多副产物。激光法则利用氯化汞为引发剂,用308nm的准分子激光器来照射二氯乙烷,单体收率可提高到70~80%,温度下降至 $150^\circ C$ 时收率也可达60%左右,能量消耗仅为常规法的十分之一。

前不久,日本国家工业化实验室利用类似的方法成功地开发了烯丙基氯的制备。该法采用工业上无用的二氯丙烷为原料来制备高价值的烯丙基氯材料。新方法反应效率高,能抑制烟灰的生成,防止烯丙基氯热分解。

目前,二氯丙烷是石油化学工业加工尿烷产生的副产物,用处不大。为了用二氯丙烷制取烯丙基氯,需要在 $500^\circ C$ 或更高的温度反应除去氯化氢。新法是采用248nm氟化氩激光器来辐照二氯丙烷气体,分离并使其变成氯基以引起脱氢反应,这时反应温度升高至 $450^\circ C$ 。采用激光法其总转化率为63.8%,若只在 $500^\circ C$ 加热反应,由二氯丙烷制取烯丙基氯其总转

化率只有33.8%。

以上仅是激光在化学工业上应用的一些成功的实例，都是很有前途的应用领域，其将来的发展取决于装置开发的进展情况。当今，学科与学科之间的相互交叉，领域与领域之间的相互渗透现象愈来愈普遍，对于激光化学尤其是这样，从上面成功的各种实例已证明了这一点。激光化学是近十多年来才兴起的一门新学科，从理论到实践都还有许多新东西有待发展和积累。预计，激光化学的第一阶段主要是用于材料合成和同位素分离；第二阶段将使精细化学品及铀同位素的分离达到工业化并制造通用化学品。总之，激光化学的应用前景是美好的，希望人们能高度重视，广为利用并以此开辟新的应用领域。

参 考 文 献

- [1] Connon W R, Danforth S C, Flint J H *et al.* Sinterable ceramic powders from laser-driven reaction: I, process description and modeling. *J Am Ceram Soc*, 1982; 65 (7) : 324
- [2] 明长江. 激光在化学工业中的应用. 自然杂志, 1986; 9 (8) : 580
- [3] Yaraley J, Gupta A. Production of light olefins from synthesis gas using catalysts prepared by laser pyrolysis. *Proc SPIE*, 1984; 131: 458
- [4] 明长江, 侯耀武, 王文韵. CO₂激光合成超细粉末C₁化学催化剂. *石油化工*, 1987; 16 (4) : 288
- [5] Malatesta V, Willis C, Hackett P A. Wavelength-controlled production of previtamin D₃. *J Am Chem Soc*, 1981; 103: 6781
- [6] 明长江, 金昌泰, 周大凡. 维生素D生产的新工艺——两步光解法. *化工进展*, 1987; (5) : 26
- [7] 明长江, 金昌泰, 周桂兰 *et al.* 激光辐照时间及7-DHC浓度对V_{E3}光化学影响. *激光杂志*, 1989; 10 (1) : 20

* * *

作者简介: 明长江, 男, 1939年12月1日出生。高级工程师。现从事高新技术开发及管理工作。

收稿日期: 1990年7月26日。

· 产品简讯 ·

脉冲Nd : YAG激光器

美国加州Continuum公司设计的光电调制YAG激光器可用于工业生产和医学应用。技术指标为: 在1064nm的输出能量大于300mJ (定Q或调Q); 固定重复频率10Hz, 外接工作形式时可调至10Hz; 标准光束直径6mm; 光束发散角小于2μrad (能量在86%时), 瞄准稳定度小于±50μrad (升温后), 脉冲宽度为6~9ns (半最大值全宽度, 调Q)。

译自LF World, 1991; 27 (2) : 185 于祖兰 译 刘松明 校