

||||||| 分子碰撞量子干涉效应的发现 |||||

沙国河

光子、电子、原子、分子等,在其运动过程中,既有粒子的特性,同时也有波动性,这就是“波粒二象性原理”。分子在微观粒子中可说是最大的了,其波动性不显著而难于实验观察。

80 年代初,激光化学研究在世界上兴起,张存浩先生敏锐地意识到这一化学前沿的重要性,在大连化物所开创了激光化学研究方向。我们小组的课题是研究分子激发态的光谱和碰撞能量传递。我们以一氧化碳这样一个较简单的双原子分子作为样板分子,选择了当时国际上出现不久的共振增强多光子电离光谱(REMPI)作为探测谱技术,REMPI 有很多优点,但在实验中我们发现它存在着易受杂质干扰和光谱选择不高的缺点。针对这些问题,我们首先采取的一个办法是“激光双共振”,即用两台可调谐染料激光器。一台激光器首先把 CO 分子从基态共振激发到

一个中间激发态,另一台激光器再把中间激发态分子共振激发到更高的电子态,并使之电离,即所谓“双共振多光子电离”光谱(OODR-MPI)。我们发现这种双共振技术不仅灵敏度比原来提高了二至三个数量级,而且由于经过两次共振选择,OODR-MPI 光谱实现了完全的量子态分辨(即包括电子、振动、转动,以至亚转动的宇称分辨),从而我们不仅首次获得了 CO 分子的第一单重激发态($A^1\Pi$)的碰撞转动传能的绝对截面,而且做到了 e/f 宇称分辨。这一结果于 1984 年发表在美国化学物理通讯(Chem. Phys. Lett.)上,引起了国际同行的极大兴趣和很多引用。但是杂质干扰问题仍存在,它使光谱有一个大的本底,信噪比不够好,这样就影响数据的准确度。如何减少杂质呢?一般的方法是提高真空度。于是我们用分子泵对样品池抽真空,并同时烘烤,连续一个

星期。真空度到 10^{-7} 托光谱本底是降下来了,但维持不了一分钟就又上去了。要想解决问题,就得把真空度提高至超高真空(10^{-10} 托),这不是不可能,但建立这样一套超高真空设备,需要很大投资,而且时间也要很长。我们想到,这些干扰杂质主要是一些大分子。大分子是很容易用液氮冷冻下来的,于是设计了一个上部带液氮冷阱的样品池。一试,效果好得出乎预料,甚至只用机械泵抽空,杂质干扰也很少了。这样一来,不单光谱信噪比大为提高,而且实验起来也很容易了。你别小看这一个技术上的小改进,它可是我们后来一系列实验,包括发现碰撞传能量子干涉效应的基础。

在这以后的几年中,我们进行了 N_2 激发态($a^1\Pi_g$)碰撞传能到 CO 的研究;CO 三重态($e^3\Sigma^-$)的三个分量之间的传能;以及用圆偏振激光研究碰撞中(下转三版)

致
读
者

为了全面推进知识创新工程,2001 年 6 月,中科院党组做出了在全院范围内组织编写科技创新案例的决定。院党组认为,创新源于科技实践活动,科技成果充分体现了科技人员的创新精神,蕴涵了丰富的科学精神、科学思想和科学方法。编写科技创新案例就是发掘、整理、提炼在具体的科研活动、科研组织管理中体现的科学精神、科学思想、科学方法、科学管理等具有创新特点的实际工作案例,在弘扬科学精神,倡导科学思想,传播科学方法的同时,拓宽创新思路,激发创新活力,树

创新的足迹

立原始科学创新和突破性技术创新的信心,提升科技创新水平和能力。

院党组对科技创新案例编写工作给予了高度的重视,除了组织专人定期精心审查编辑《科技创新案例汇编》外,还要求院有关部门挑选部分科技创新案例,作为每次院党组扩大会议的参阅材料。

值得高兴的是,在所党委的高度重视和具体指导下,在各党支部的精心组织下,我所的科技创新案例编写工作取得了可喜的成果,在中科院已经编辑出版三辑《科技创新案例汇编》中,共收录各研究所编写的

创新案例 153 篇,其中我所编写的创新案例 10 篇;正在编辑中的第四辑案例汇编,已经确定收录我所 3 篇。自 2002 年开始,我所编写的创新案例先后入选院党组扩大会议参阅材料 9 篇。

本刊这次集中发表的这些创新案例,就是由我所同志编写的历年入选院党组扩大会议参阅材料的部分案例。内容涉及科研、国际合作、院地合作、发展规划等方面。可以说,从一个侧面展示了我所在实施知识创新工程实践中的创新的足迹。

衷心希望各位读者通过阅读这些创新案例,能够得到些许启迪,对自己的工作有所参考和帮助。(竹轩量)

经常听科技人员说：“要搞好科研工作，应抓三件事，一是抓选题；二是抓好一支训练有素的科研队伍；三是抓好必要的仪器设备；其中选题最重要，题选好了，研究工作就完成了了一半。”

作为一名优秀科学家,面对“选题”这一关键步骤,杨学明自然把目光瞄准该领域世界科学的前沿——反应中的共振现象,量子干涉效应,反应过渡态对反应动力学的影响等等。这些课题从量子态水平上认识化学反应的本质,探索深层次的现象和规律,无论从实验难度和学术意义来讲,都具有相当大的挑战性;在科研队伍方面,他的团队不乏人才,既有从事实验研究的高手,又有擅长理论计算的专家,形成了一个理论与实验密切配合的高水平研究群体;至于实验装置,杨学明博士更是游刃有余,他在短短的七、八年中,一连设计、建立了三套国际先进水平的实验设备,包括一台氢原子里德堡飞渡时间装置,它的探测灵敏度、飞渡时间分辨率、以及角度测量范围等各项指标均具世界领先水平;一台高灵敏度及低背景噪音的通用型交叉分子束装置;以及一套利用同步辐射光源的新一代交叉分子束装置。

所有这一切都为他日后的实验研究、探索奠定了良好的基础。

氢原子与氢分子同位素变型反应是最简单的化学反应,一直作为化学反应动态机理阐释和量子反应动力学计算方法的“试金石”,这也是科研工作者争相探索的原因。科学研究不是简单的重复,也不是凭空想象,需要在实验基础上不断发现新问题,大胆提出假设,用严格的科学实验、理论计算加以验证,在总结前人工作的同时,要有自己独到的见解,这样才能有所突破。杨学明及其领导的课题组正是遵循这一科学规律,一步一个脚印走下去的。

随着更多精确实验和理论方法的使用,人们在 $\text{H}+\text{D}_2 \rightarrow \text{HD}+\text{D}$ 反应中发现产物存在前向散射分布。这归因于在反应过程中还存在着另外的慢速机制,使反应系统出现一个大约 25 飞秒的延迟。随后的问题是,这一延迟的物理机理是什么?对此存在两种不同的解释:一种是所谓的“阈值”效应,即当反应物接近反应过渡态势垒顶部时,由于较多能量变为势能而导致的延迟;另一种说法是“由于反应物被势能面所束缚,形成某种准束缚态造成了延迟”。杨学明以一个科学家特有的执着精神,对这一有争议的问题紧追不舍。为了探索

氢原子与氢分子同位素变型反应的新突破

李芙蓉 王秀岩 吴薇

真正的反应机理,他领导课题组对 $\text{H} + \text{HD} \rightarrow \text{H}_2 + \text{D}$ 进行了详细的研究。凭借先进的实验手段、敏锐的洞察力,他们观察到该反应存在非常有趣的向前散射的产物。实验的难点是:前向散射的信号非常微弱,只有靠 24 小时不停采集,依靠信号的叠加来解决。如果说前面的观察、分析、推理属于“巧干”,那么现在他们面临的的就是“苦干”了——解决弱信号的测试是一个艰苦的实践历程,有时一干就是几个月。量子态分辨的微分反应截面是分子反应动力学的最重要也是最基本的动力学信息,从实验上测量这一截面是一个极具挑战性的课题。杨学明小组将难点逐一解决,通过反应截面的测量,证实了该反应体系的中间过渡态是“量子化瓶颈态”,证明了反应体系存在延迟的机理是“阈值”效应。这一重要研究结果于 2002 年发表在 *Nature* 上。

对 H + HD 反应的研究取得突破性进展之后,杨学明没有停止前进的步伐,而是在此基础上,继续领导课题组在氢原子与氢分子同位素变型反应中寻觅、探索。

我们知道, 势垒型量子化过渡态结构的实验观察以及它们对动力学的影响一直是化学基础研究的一个重要课题。由于采用了自行研制的国际领先水平的氢原子里德堡飞渡时间谱装置, 使杨学明小组在研究中夺得先机——世界上首次观察到 $\text{H} + \text{D}_2$ 双原子分子反应量子化势垒型过渡态的结构。在进一步的探讨中遇了困难: 与固定波长的激光相比, 使用染料激光器所产生的激光较弱, 给测试带来一定难度; 另外, 在产生 H 时, 由于 HI 解离截面与波长有关, 所以反应截面需经校正。通过反复试验, 最终使这一技术难题得以解决——采用自行研制的“参考探测器”, 探测 H 的浓度作为校正基点, 这样, 将激光器能量的起伏、 HI 解离截面随波长变化等因素统统考虑了进去。杨学明课题组在实验中发现, 双分子反应过程的量子效应一般会因为碰撞参数的统计效应而在反应总截面的测量中难于体现。为了显现量子效应, 他们测量了实验室角度 70° 、相当于质心角度大约 160° 方向上, 碰撞能量从 0.4 到 1.0 电子伏特之间的微分截面。实验结果清晰地显示了, 在所测量的散射方向上, 反应截面随碰撞能量的变化而振荡。对实验结果的分析 and 精确的量子力学散射计算表明, 实验测得的振荡现象来自于不同的量子化过渡态(“量子化瓶颈态”)通道之间的干涉结构。所得结果发表在 2003 年的 *Science* 上, 它澄清了长期以来对反应过渡态这一重要概念的误解, 对今后更深入地理解化学反应的本质有很大帮助。

Science 审稿人对论文的评语是：“有两个原因使该文成为重要的研究结果：第一，尽管理论家们研究量子化瓶颈态很多年了，但对于它在双分子反应中的存在尚无实验上的证实；第二，量子化瓶颈态对微分截面的影响一直是一个没有明确定义的概念，而该文对此提供了合理的澄清。… …这是一篇质量相当高的论文。”

杨学明及其课题组的成功,使我们脑海中再次浮现了“知识、汗水、机遇、灵感”这八个含义深刻的大字……

(本案例入选 2004 年冬季院党组扩大会议参阅材料)

对于一个多学科综合性研究所来说,如何在实施知识创新工程试点工作的新形势下不断保持持续稳定健康发展的良好势头,如何在竞争日趋激烈的国内外大环境中于立于不败之地,制定一个科学合理的研究所发展战略规划并有效地组织实施是至关重要的。

在知识创新工程试点工作实施五周年之际,大连化物所进一步确立了研究所近期中长期的科技发展目标:在2010年把大连化物所建设成为一个集先导性基础研究、战略高新技术创新和高新技术产业化为一体、布局合理、具有较强的综合竞争能力的世界一流研究所的总体目标。这个总体目标的制定,既是一个不断论证、不断凝练的过程,也是一个不断创新、不断提升的过程。

规划的制定,既要扬长避短,又要创新跨越。基于这种认识,经过全所上下多层次、多方位的讨论、论证,大连化物所对进入知识创新工程试点的科技发展战略做了第一次凝练,确立了可持续发展的清洁能源、高效农药为主体的精细化工、绿色化学为目标的化工过程和环境工程、生物材料为主导的生物技术以及选控化学的前瞻性基础研究,简称“四菜一汤”。

从“四大学科”到“四菜一汤”，可以说，既承传了化物所 50 年学科积累的精华，又顺应了现代科技发展的趋势和知识创新工程试点工作的要求，使得研究所的学科方向更明确，科技发展目标更集中，适应国家需求的针对性更强。

从“四菜一汤”到“三步走”战略。按照江泽民同志对国立研究机构的战略定位，在新时期办院方针的指导下，立足创建世界一流研究所的目标，大连化物所在“四菜一汤”的基础上，对科技发（下转四版）

该式的推导中用了经典力学近似,忽略了叁重和单重两个传能通道间的干涉效应。而根据量子力学,传能过程应具有波动特性,也就是两个通道间应存在干涉,问题可能就出在这里。于是,我们进一步查阅有关文献,发现十多年前,国外一个理论家 Alexander 根据他的计算,提出在碰撞传能中可能有量子干涉效应,这理论却一直未得到实验证明。Alexander 的理论是出于对另一个分子体系的数值计算结果,并不能与我们的实验相关联。于是,我们就从量子力学的基本原理出发,推导了一个非常简明的混合态碰撞传能截面公式。用这个公式的计算结果,与我们的实验完全符合。为了验证这种符合是否偶然,我们进一步对六个转动态的共 24 个传能通道作了实验和计算,结果全部符合,无一不符。我们这一研究,于 1995 年在美国化学物理杂志(*J. Chem. Phys.*)以“碰撞诱导 CO 单/叁重混合态分子内传能量子干涉效应的证据”题名发表,*J. C. P.* 评阅人认为:“此文首次测量和精确定义了碰撞过程的干涉效应,是一篇重要文章”。1997 年初,我们突然收到一封国外来信,

那是在国际上知名的一个高登会议(Gordon Conference)主席来邀请我们去作报告,会议在美国牛津大学召开。信上说我们的这个研究是作为会议的中心主题,张存浩先生出席会议作报告,引起热烈反响。后来我们进一步测定了不同碰撞伴在不同温度下的干涉相位角。对 CO 另外一个混合电子态和 $\text{Na}_2(\text{A}^1 \sum_u^+ / b^3 \Pi_{ou})$ 的实验进一步验证了我们理论的普适性。我们关于“双共振电离法研究激发态分子光谱和态分辨碰撞传能”研究获 1999 年国家自然科学奖二等奖。其中最重要的一部分是关于碰撞传能量子干涉效应的研究。在 2000 年,此工作以“我国首次发现新的物质波干涉现象”为题,被评为中国十大科技进展新闻之一。

(本案例入选 2002 年夏季院党组扩大会议参阅材料)





(上接三版)展战略进行了又一次凝练,明确提出面向未来 10 年的“以可持续发展的能源研究为主导,坚持资源环境优化和生物技术协调发展”的科技发展战略。并根据科技规划布局,提出了创建世界一流研究所的“三步走”战略:

(1)2002 年——基本完成战略定位:

通过对创建国际一流研究所坐标体系的定位,结合学科规划和调整的讨论和集中意见,完成化物所战略定位,确定努力的方向。

(2)2005 年——努力实现国际接轨:

将通过艰苦的工作和努力,把化物所初步建成“科技目标明确、研究队伍完整、支撑条件完善、体制机制先进”的具有较高知名度的与国际接轨的研究所。

(3)2010 年——力争达到世界一流:

将再通过 5 年的努力和积累,把化物所建设成为拥有多位世界知名科学家和研究团队,建有多项国际合作研究机构,发起和承担多项国际合作项目,拥有多项国际公认的先进理论和先进配套集成技术,在我国能源可持续发展、资源优化利用和国民生命与健康,以及国家安全等领域发挥不可替代作用的世界一流研究所。

二、调整学科布局,整合优化资源,构建实现研究所发展规划的组织框架

按照创建世界一流研究所的发展规划,大连化物所对组织机构进行了较大调整,使各个学科的研究方向得到了进一步凝练。

成立生物技术研究部。整合原色谱分析开放实验室、生化工程研究室及生物技术相关课题组成立生物技术研究部,确立了以建设系统化学学生物学平台为基础,面向中药现代化、工业生物技术和医用生物材料为主的研究方向。

筹建燃料电池及氢源技术国家工程研究中心。积极应对国际燃料及氢源技术的发展态势,在国家层面架构新的研发单元,提升在该领域的国内影响力并进一步推进科研成果的产业化。2003 年底,以大连化物所为依托单位的“中国科学院燃料电池及氢源技术工程研究中心”获中科院批准;2004 年,在国家第一批振兴东北老工业基地高技术产业发展专项计划中,大连化物所申报的创新能力建设项目“燃料电池及氢源技术国家工程研究中心(筹)”获得批准,这将为大连新能源示范基地建设、为东北老工业基地振兴的战略能源储

备发挥更大作用。

成立理论与计算化学中心。坚持理论与实验结合,致力于发展有特色理论与计算方法,在分子反应动力学理论及计算方法、生物分子的结构性能及其动态学和计算方法、催化理论及表面化学动力学理论与计算方法等方面开展研究工作,使该中心在国际理论与计算化学界占有一席之地,为科研工作提供一个高性能的理论与计算化学平台。

筹建成立中国科学院北方生物技术研究发展中心。通过将技术与风险投资的对接、技术与产业界的对接,将具有自主知识产权的生物制药技术、医用材料技术、生化分离及分析技术、中药现代化、农业生物技术(包括氨基寡糖生防农药技术、环保型控释化肥技术等)等项目形成技术包推进产业化。

组建现代化工中心。整合石油天然气化工、精细化工、环境化工和生物化工、微化工等各方面的科研力量,组建现代化工中心,面向大连市乃至辽宁省为振兴东北老工业基地提供技术支持。

建立 BP 中国面向未来的清洁能源研究中心。以大连化物所为基础,中国科学院与世界第二大石油公司 BP 国际有限公司于 2002 年联合建立“BP 中国面向未来清洁能源研究中心”。双方在天然气、氢能领域开展为期 10 年的基础性研究,BP 公司将资助 1000 万美元。包信和研究员为中方首席科学家。

组织推进大连净能源国家实验室建设。面向国家能源洁净、安全和可持续发展的需求,在原有学科的基础上,大连化物所聚焦化学能源转化和利用技术,前瞻太阳能和生物质能源技术,发展化学及生物科学和技术基础,开展化石能源优化利用、新能源与替代能源、可再生能源、能源生态环境和特种能源技术的研究与开发,同时开展相关的科学基础研究和能源战略研究,为我国的能源系统从高碳的化石能源优化利用到洁净高效的低碳经济直至理想的无碳经济的转化和过渡提供基础和技术支撑。

三、引进领衔将帅人才,拓展国内外交流合作,打造实现研究所发展规划的创新队伍

培养和引进将帅型人才。引进台湾原分所杨学明教授担任分子反应动力学国家重点实验室主任,并任“973”项目《化学

反应的本质与选控》首席科学家;聘请中科院上海生物工程研究中心杨胜利院士担任生物技术研究部主任,规划化物所生物研究发展战略;引进新加坡国立大学张东辉研究员,聘任为理论与计算化学研究中心主任。近两年来共引进海外人才 22 位,其中,中科院“百人计划”入选者 8 位。

引进和组建青年研究团队。目前,所内拥有由张华民、孙公权、程谟杰研究员、明平文副研究员和 10 多位博士等科研人员组成的燃料电池青年研究团队;由杨学明、韩克利、李海洋、王利、戴东旭研究员和国外相关专家组成的中科院国际合作伙伴计划创新团队;由李灿院士和 16 位研究员组成的国家自然科学基金创新研究群体。这些研究团队承担了各自领域的前沿研究课题,做出了卓有成效的工作。

拓展国际交流与合作。大连化物所特别注重加强与国外研究机构和企业联合,在中科院和各级政府的支持下,相继成立了中法催化联合实验室、中德“催化纳米技术”伙伴小组、英国石油有限公司(BP)中国研究中心、中德海洋生物技术联合研究中心和中韩燃料电池联合实验室等联合研究机构。六年来共主办“第三届亚太催化会议”、第七届国际天然气转化会议、亚洲科学院院长会议等国际会议 25 次,邀请来访 932 人次,派出人员 696 人次。

加强与国内各界的科技合作。先后与国内大企业建立了 12 家联合实验室,在石油化工、清洁能源、天然药物等领域建立了与企业长期紧密的合作关系,取得了明显成效。与国内高校和其它科研机构的科技合作和交流也得到进一步发展,先后与北京大学、清华大学、复旦大学、南京大学、南开大学、大连理工大学等国内数十所大学在科技项目、科研平台建设、共建联合实验室、人才培养等方面建立了密切的合作关系。

2005 年是中国科学院知识创新工程试点工作全面推进阶段的最后一年。大连化物所清醒认识到目前所面临的机遇和挑战,切实加强对国家中长期科技发展规划和“十一五”科技规划的整体把握,不断加强科技创新能力建设,开拓创新,奋发进取,扎扎实实将知识创新工程试点工作推进到“创新跨越、持续发展”新阶段。

(本案例入选 2005 年夏季院党组扩大会议参阅材料)



科研单位与大型企业的合作是强强联合,能够发挥各自的特长。中科院大连化物所充分利用在天然气化工和石油化工的催化领域一流的研究基础与工作积累,在长期与中国石油天然气股份有限公司(中石油公司)、中国石油化工股份有限公司(中石化公司)的基层企业合作取得显著成效的基础上,不断拓展合作领域,针对影响行业发展的重大技术难题,通过共建研究中心、承担委托研究课题等形式,与两大石化公司及其下属分公司开展紧密的科技合作,取得了一系列具有自主知识产权的技术成果,在有力推动了石化行业技术进步的同时,促进了研究所相关学科的发展和科技创新能力的提升。

一、面向需求 奠定全面合作基础

大连化物所建所五十余年来,紧密围绕国民经济建设和国防安全工作,出色地完成了一系列重大科研任务并取得了许多重大科研成果,为我国科学事业和国民经济的发展做出了重要贡献。实施知识创新工程试点工作以来,广大科技人员进一步转变观念,加强知识和技术创新,充分发挥学科优势,面向国民经济发展的需求,积极开展与大型企业的合作,有力推进了技术转移和高新技术成果的商品化、产业化,取得了显著的成效。

催化裂化干气制乙苯项目就是与企业合作的成功范例之一。我国催化裂化生产能力大,每年达 6000 多万吨,居世界第二位,副产干气近 200 万吨,其中含乙烯 40-50 万吨,是发展化工利用的宝贵资源,但却一直当燃料烧掉了;另一方面,我国苯乙烯每年产量 70-80 万吨,而需求量每年 100 万吨,缺口 20-30 万吨。大连化物所研制了将干气直接与苯反应制乙苯的催化剂,并开发了流程,进行了实验室小试。随后在抚顺石油二厂进行了中试和工业化生产,建成了世界上第一套不经精制,直接用干气(含稀乙烯)与苯经过催化反应制乙苯的工业化装置。这套年产乙苯 3 万吨的工业化装置一经面世,就得到了相关企业的关注和青睐。随后,1996 年在大庆建成第二年产 3 万吨装置;1999 年大连石化公司 10 万吨 / 年乙苯装置投产。先后建成的 3 套共 16 万吨生产规模的乙苯装置,生产的产品占我国乙苯生产总量的 15%以上,每年产值可达 6.4-7.2 亿元,利税 0.85 ~ 1.0 亿元。这项创新技术,开发了合理利用干气中的乙烯资源、“变废为

**在
开
展
院
地
合
作
中
促
进
学
科
发
展
与
企
业
技
术
进
步**

袁秀忠

宝”的具有自主知识产权的新技术路线,有效地缓解了我国苯乙烯产品市场供不应求的局面。

近年来,大连化物所又成功开发低温液相反烃化的干气制乙苯第三代技术,通过 2003 年抚顺石油二厂 6 万吨规模工业生产装置投产和一年多的运转,装置烃化反应乙烯转化率达到 99%, 选择性 99.5%, 反烃化反应多乙苯转化率大于

70%,选择性 99.5%,乙苯产品中二甲苯含量降低到 1000ppm,大幅度降低了干气制乙苯过程的能耗和物耗。该技术引起中石化和中石油两大公司的兴趣和重视,从 2004 年 6 月至 2005 年 3 月相继转让到中石油的锦西、锦州和大庆等分公司共 24 万吨规模的生产装置,转让到中石化的海南 8 万吨规模的生产装置,近期还将继续向中石化的岳阳、安庆、长岭等沿江分公司转让,扩建共 30 多万吨的乙苯生产规模,达到催化裂化干气资源综合利用,为提高我国石油资源的利用率、扩大我国乙苯产量做出贡献。

为确保催化裂化干气制乙苯技术不断发展,近年来,大连化物所与企业合作,先后完成了催化裂化干气催化蒸馏低温烷基化制乙苯第四代技术的中试以及“催化裂化干气中稀乙烯与苯自热式变相催化分离生产乙苯”第五代小试,将进一步大幅度降低过程能耗和物耗以及生产装置投资。

长期的科技合作,奠定了大连化物所与国内大型石化企业全面紧密合作的基础。

二、拓展领域 形成紧密合作关系

通过长期的技术合作,大连化物所已成为推动石化行业技术进步的重要研究力量,逐渐形成了与中石油、中石化两大企业集团多种形式的紧密合作关系。

1、成立联合实验室

1997 年中国石化总公司进行改组后,分成南北两大集团公司,新成立的中石油公司为适应市场竞争,基于双方长期以来的合作关系,选择大连化物所作为其科研依靠力量和合作伙伴。

在炼油板块,由于 2005 年将执行新的汽油和柴油标准,中石油公司所属企业急需技术改造使产品升级;在化工板块,该公司同样面临着需要技术改造和研究新的产品升级换代等问题。大连化物所在天然气化工和石油化工的催化领域里有很好的研究基础与工作积累,加之与中石油公司的基层企业有着长期的成功合作基础,中石油公司逐渐形成了与大连化物所长期紧密的合作关系。特别是近年来,双方的合作关系逐步升级,在科研项目合作的基础上,联合建立了一系列研究中心和联合实验室,主要有:中国石油天然气集团公司(CNPC)催化重点实验室(该实验室以石油大学为主,由石(下转六版)



(上接五版)油大学、大连化物所、北京化学所、兰州炼化分公司、兰州石化分公司、吉林石化分公司、西南油气田分公司、抚顺石化分公司等单位组成)、大庆石化天然气化工转化中试基地以及中国石油抚顺石化催化技术中心。

2、承担重大科研项目

自 1999 年开始,大连化物所承担中石油公司、中石化公司的研究项目 40 余项,合同经费达 4000 余万元。在这些项目中,既有为后期工作铺路的前期探索性项目;又有旨在提高产品质量或降低成本,对现有装置催化剂进行改进项目;既有研究开发新产品和新工艺项目,又有研究新工艺路线项目。这些研究内容几乎都集中在尚未工业应用的催化剂和工艺方面,因此都具有较大的难度。通过几年的努力工作,所有项目都取得了较好的进展,有的进入了中试放大阶段,显示出巨大的产业化应用前景。

三、联合攻关 不断形成核心技术

大连化物所在同企业进行大量项目紧密合作的同时,形成了一系列具有重大应用前景的技术成果和核心技术。

围绕资源优化利用,与中石油公司开展战略合作。中石油公司拥有 29 个炼油企业,拥有全国 80% 以上的天然气和石油资源。结合中石油公司在清洁油品生产等方面迫切的技术需求以及在资源优化利用等方面的重大战略需要,大连化物所承担了中石油公司 30 余项研究开发项目,合同经费近 3000 万元。经过几年的协作攻关,这些项目均取得良好进展,其中部分项目已完成中试或已开展工业性试验。

“重油催化裂解制丙烯催化剂研制及中试放大”是石化行业“重变轻”重大战略项目,大连化物所结合中科院知识创新工程方向性项目,针对原料油的组份特点,在催化剂研制上不断创新,成功开发出高反应性能的催化剂及相关工艺技术。采用该创新技术生产乙烯、丙烯,将大幅度降低烯烃生产成本,为我国乙烯、丙烯的生产提供了新的原料路线。目前,该项目正在与中石油公司所属企业合作,开展 10 万吨/年规模的工业化试验。

针对中石油公司清洁油品生产方

面的迫切技术需求,大连化物所成功开发出催化裂化汽油非临氢芳构化新反应技术,可望为我国的高品质汽油生产提供一条实用和先进的技术路线;为提高天然气对原油的替代程度,“天然气空气催化部分氧化制合成气与二甲醚集成技术”预计将于 2005 年完成中试,该集成技术将显著降低生产装置投资和合成气的制造成本,对于国民经济建设和保障我国的能源安全具有重要的战略意义。

瞄准重大需求,与中石化公司联合发展创新技术。中石化公司是我国最大的一体化能源化工公司,也是中国最大的石油和石化产品的生产商和供应商。大连化物所针对中石化公司重大技术需求,积极组织相关优势学科的科研力量,开展了一系列优势互补的项目合作,共承担中石化公司技术开发项目近 20 项,合同经费 1500 余万元。通过几年的工作,这些项目获得良好的进展,取得了一系列具有重大应用前景的创新成果。

环己烷催化氧化合成环己酮(醇)项目,是大连化物所为解决中石化提出的技术难题而研发的项目。该项目采用多相催化技术,以空气、氧气等为氧源,对环己烷直接氧化合成环己酮(醇)的催化新材料进行研究,该项目于 2002 年 10 月通过中石化公司组织的专家评议,专家认为:所开发的催化剂具有原创性,已达到国际领先水平。2003 年该项目被列为中石化科技开发中试项目和中石化科技攻关“十条龙”项目。2004 年该项目又在中石化巴陵分公司进行了 600L 反应规模的环己烷选择氧化工业侧线实验,转化率为 5~10%,选择性为 85%~95%,超过国外 DSM/HPO 的工业技术水平,为工业应用提供了创新技术。

针对中石化所属炼厂的氢气资源明

显紧缺等方面的技术需求,大连化物所与中石化公司开展了包括移动氢源、膜法氢气回收等多项技术开发的项目合作。膜技术国家工程研究中心开发的我国首套膜法中低压加氢裂化干气氢回收装置在镇海获得成功应用,为我国炼油行业氢气回收开辟了新途径。“天然气经合成气一段法合成汽柴油”项目,经过几年的攻关,研制成功一段法合成汽、柴油两种创新催化剂,有效简化了工艺流程,显著降低合成油的生产成本。该项目在完成百吨/年级中试和单管模试后,正在开展 1500 吨/年的工业性试验。该项目对于中石化公司合理运用其海外油气资源,具有重要的意义。

大连化物所与石化企业的合作,是在经常性的、不同层面的科技和信息交流的基础上建立的。有关项目的显著进展逐步得到了石化企业的高度重视,双方的合作由此不断发展,合作领域不断拓展。目前,在资源优化利用、清洁油品、微化工、氢分离新技术等方面,有 10 余项新的与中石化公司的合作项目已经开始启动,双方还计划建立材料科学与表面化学联合实验室,加强基础研究方面的长期合作。中石化公司高级副总裁曹湘洪院士在访问大连化物所时,对相关项目的工作以及大连化物所的科技水平和科研能力给予了高度的评价,并欣然题词:“发挥双方优势,坚持友好合作,搞好科技创新,加快成果的转化和产业化,为资源优化利用、环境不断改善、国民经济可持续发展做贡献”。

(本案例入选 2005 年夏季院党组扩大会议参阅材料)



行团队





(上接七版)激烈碰撞、产生灵感的良好氛围,为大家营造了一个在总目标下自由探索的宽松环境。该团队虽然只有四、五年的历史,但成员们在实干中逐步成熟了,他们善于学习,甘于奉献,乐于与难题打交道,因为科学谜团最能激发他们的兴趣,最能证明他们的能力。

还是让我们看一下,2005 年杨学明团队是如何一举拿下 $F+H_2$ 这块硬骨头的吧!这是团队力量与智慧的生动体现。

$F+H_2$ 反应看似简单,难点却不少,这也是为什么在世界范围内无法突破的原因。另外,一些颇具挑战性的前沿课题是需要低碰撞能条件下进行的,因为只有在“低能”下,才能观察到一些奇特而有价值的现象,如共振、隧道效应以及其它有趣的苗头……但这又是一个棘手的难题,因为能量的降低使分辨率变得很差,此时的谱图变成了一个大包。总之,“凡是人们感兴趣的位置都是微弱信号,凡是想测的东西都测不到”,实验陷入了困境。一时间,几乎所有矛头都指向了“F 原子束源”,看来,为提高分辨率,改进束源迫在眉睫!

这一技术听起来似乎不太复杂,而答案却显得“扑朔迷离”,文献上无现成记载,从海内外同行那里也找不到直接而有效的解决方法,那只能靠自己了!杨学明及团队成员怀着浓厚的兴趣和必胜的信心,绞尽脑汁,互相切磋,相互启迪,甚至连吃饭、睡觉“满脑子也是 F 原子放电……”,终于有一天灵感来了:“为什么不能在……处增加一块放电板?”于是依靠自主设计、自行加工,一个经改造的新 F 原子束源出台了!这个看似简单的改动却对随后的实验研究产生了重大影响,这一看似不经意的想法却对“破解难题”起了至关重要的作用。难道这只是偶然的灵感闪现?不,它来自团队的不懈努力,体现了集体的聪明才智。

新 F 原子束源虽然出炉了,但距离“捣兔子”还很遥远,征途上还有“艰难险阻”——例如新束源安装调试时,并没有出现想象中的“奇迹”,原来改进的 F 原子束源虽然使分辨率提高了、信号增强了,但同时也引起了脉冲

阀过热、绝缘材料易破损等系列问题,最终导致了“背景”加大,而想在“大背景”下测到量子态分辨的小信号是不可能的。面对新挫折,团队成员没有泄气,大家为寻找新谜底献计献策,携手并肩将难点逐一排除,因而在实验中获取了不错的数据。此时,一些同志认为“可以写文章了”,但杨学明却指出,实验结果还不十分令人满意,新装置的性能还需进一步改进。于是众人“马不停蹄,继续战斗”,进一步搞清了放电过程,重新精确确定了交叉束碰撞角度。经过数月的努力,终于使新装置的分辨率得到了显著提高,实验数据达到了国际上有分子束技术以来的最好水平。在这里,我们看到了团队成员团结一致奋力拼搏、不断进取的精神,吃苦耐劳的品质,破解难题的智慧和毅力。此时,团队的整体实力已大于它各部分力量之和,因而攻破难关也就在情理之中了!

(三)有多台自主研制的一流实验装置

按照所谓的“打兔子理论”,自然离不开“打兔子”的工具啦!可以说,杨学明团队所拥有的自主研制的高水平“打兔子”工具,为他们实现一系列创新立下了汗马功劳。

事实证明,要想在微观世界的探索中“有所发现,有所作为”,如果没有一流的实验装备,没有过硬的技术系统作支撑,再好的创新思想也是难以实现的。正因为如此,杨学明始终把仪器设备放在了重要的地位。早在八、九年前他就倾力打造了各项指标均居世界领先水平的四台大型装置,为开展实验研究奠定了良好的基础。

近年来,杨学明团队研制实验装置的步伐迈得更大了。在中科院、化物所的全力支持、资助下,杨学明带领团队在 2004 年成功建造了国内第一台“里德堡态飞渡时间谱仪”,与国际上同类仪器相比较,该

装置多项技术指标处于领先地位,具有一些独到之处和明显的优势:引入了转动束源,使反应碰撞能可调;扩大了探测角度范围;减低了背景碳氢化合物浓度;采用了双探测器等技术。正是利用了本领域这一最先进的实验手段,杨学明团队“旗开得胜”,于 2004 年底在新装置上首次获得了 $F+H_2$ 产物转动分辨的微分反应截面;2005 年继续在这一难度较大的课题中获得了新突破。可以毫不夸张地说,所得实验数据达到了国际上有分子束技术以来的历史最好水平,相应的论文也就顺理成章地很快被 Science 接受。

这一切似乎向人们揭示一个事实:2004 年自主研制的“里德堡态飞渡时间谱仪”功不可没,它不愧是态-态反应动力学实验研究的“精锐武器”,这项技术为探索与氢原子产物相关的基元化学反应动力学提供了一个不可多得的实验工具。

而新仪器的出台决非易事,它来自不断变换的思维,是脚踏实地与探索求新精神相结合的产物,是团队精神的体现。杨学明在设计该装置时对主要零部件作了重大的、有实际意义的变动,并亲自“操刀”绘制蓝图。在这台“庞然大物”的建造过程中,小组成员付出了辛勤的劳动,一次次的跌打滚爬,一次次的汗流浃背,一遍遍的冥思苦想……这是一个团结和谐、才能互补、勤勉、高效、自律、为共同目标而无私奉献的群体,正是这样的一个团队影响了新装置的进程——使得这台大型、复杂、精密的“动力学实验研究新利器”,从图纸设计、主体加工到配套设备到位、整体安装、全面调试仅用了两年多一点儿时间,于 2004 年 10 月顺利通过中科院验收并获得好评。

(本案例入选 2006 年冬季院党组扩大会议参阅材料)





乙烯、丙烯等低碳烯烃是重要的基本有机化工原料。近年来,随着国际原油价格高涨,乙烯、丙烯生产原料的多元化已是关系国家能源安全的重大课题。中国科学院大连化学所将开发以煤、天然气为原料经由甲醇制取低碳烯烃的新工艺过程列为战略性重点课题。其深远意义在于发展一条制取基本有机化工原料的非石油原料路线,不仅能减轻和缓解对石油的需求和依赖,为顺应原料路线转移的必然趋势作充分的技术准备,而且还可为我国一些富煤(气)少油、缺油地区提供一条发展化工产业的现实可行的新途径。

从小试到中试 进入 MTO 技术领跑者行列

天然气或煤经由甲醇制取低碳烯烃的路线中,天然气或煤经合成气生产甲醇的技术日臻成熟,而关系到这条路线是否能畅通的核心技术主要集中在甲醇制取低碳烯烃(MTO)过程。自 20 世纪 80 年代开始,大连化物所集中力量协力攻关,成立了甲醇制取低碳烯烃课题组,并从研究计划、人力设备、工作安排和学术讨论方面都进行了统一协调部署,经过 3 年多的艰苦努力,科技人员克服了种种困难,取得了可喜的成果。他们研制的 ZSM - 5 沸石催化剂的主要性能,包括乙烯选择性和耐热稳定性等,均达到国外同类工作的先进水平。这项成果 1985 年获得中国科学院自然科学奖二等奖,1986 年获中国科学院科技进步奖三等奖。大连化物所为我国实现“以煤代油”的战略目标迈出了可喜的一步。

甲醇制取低碳烯烃实验室小试原始创新成果受到国家有关部门的高度重视

甲醇制低碳烯烃技术的自主创新之路

邹淑英 齐越

和关注。“七五”期间,原国家计委科技司和中国科学院将该项目列为国家“七五”重点攻关项目和中国科学院“重中之重”项目,并决定在大连化物所建立甲醇制取低碳烯烃中试基地,对该过程进行中试规模的攻关研究。1993 年,甲醇制取低碳烯烃的催化剂放大制备和固定床反应中试放大取得了预期结果,这项成果 1995 年获得中国科学院科技进步奖二等奖。固定床 MTO 技术从中试的规模和技术指标两方面均达到了当时的国际领先水平。

催化剂的反应工艺突破有制 MTO 技术向工业化迈进

甲醇转化制烯烃的核心技术之一是催化剂,催化剂的性质和性能将主要决定着 MTO 新工艺技术的发展方向。随着研究工作的不断深化和发展,科研人员认为,不能停留在固定床 MTO 水平上,要发展就要解决催化剂的更新换代。探索和应用新型小孔分子筛催化剂,是实现 MTO 技术总体上再突破的关键,也是 MTO 技术从开发初期一直进行探索的研究课题。1982 年,美国联合碳化物公司(UCC)发现了新一类分子筛(SAPO),所申请的专利两年后被公开,大连化物所的研究人员敏锐地意识到,小孔 SAPO 类分子筛作为新催化材料对甲醇转化具有特殊意义。当时,大连化物所在国际上首次报道了 SAPO - 34 用于 MTO 反应的优异结果,引起了广泛关注。大连化物所科研人员及时将 MTO 催化剂的研制集中在小孔 SAPO 分子筛上,尤其是 SAPO - 34 分子筛方面。在国际上首创了“合成气经由二甲醚制取低碳烯烃新工艺方法”(简称 SDTO 工艺),被列为国家“八五”重大科技攻关课题,其中 SAPO 分子筛催化剂和流化反应工艺的开发成为 MTO 换代技术的主攻方向。“八五”期间,大连化物所研制出了具有我国特色和廉价的新一代微球小孔磷硅铝(SAPO)分子筛型催化剂。在实验室和常压反应条件下,取得二甲醚转化率接近 100%, 乙烯、丙烯和丁烯选择性 85% ~ 90%, 乙烯选择性 50% ~ 60% 和乙烯、丙烯总选择性接近 80% 的优异结果。在试验过程中,解决了许多难点。首先是改变了反应方式,由固定床变为流化床,以适合催化剂寿命短的特性,使催化剂连续反应,连续再生,反应过程正常延续下去,成功地开发出 SAPO - 34 廉价合成的新方法,并研制出以 SAPO - (下转十版)





(上接九版)34 分子筛为主活性组分的新一代甲醇转化为低碳烯烃的催化剂。

20 世纪 90 年代,新一代的学术带头人刘中民研究员带领课题组积极开展更加深入的基础研究和应用研究。首先对 SPAO 系列分子筛的合成、不同模板剂的选择进行了系统深入的探索,并经由调变改性深入考察了其对应反应性能的影响,考察了在 SAPO 型催化剂上再生过程对乙烯选择性的影响以及反应生成物、烃类耦合对乙烯生成选择性的影响;并进一步考察了反应器—再生器系统的匹配及反应进料分布对反应性能的影响,确定了高乙烯方案和高丙烯方案的反应工况及条件。同时,对 SAPO 型分子筛催化剂放大过程中的添加剂、粘结剂的选择进行了多方向的探索和考察,并成功地解决了制备过程中的粒径分布等的调控,进一步提高了催化剂的性能、降低了催化剂的生产成本。与此同时,MTO 过程中的基础理论研究也被列为国家 973 研究课题,并就 MTO 过程中碳—碳键的生成及反应机理、沸石分子筛的形状选择性、甲烷的形成、积碳过程等与国家催化基础重点实验室进行了合作研究。这些结果丰富了对 MTO 过程的认知,提供了宝贵的信息。在此基础上,形成了具有自主知识产权的一整套专利和技术。1995 年,完成了流化床 MTO 过程的中试运转,并通过了中国科学院组织的专家鉴定,适合两段

反应的催化剂及流化反应工艺达到国际先进水平。1996 年,这一成果获得中国科学院科技进步奖特等奖和国家计委、科委与财政部联合颁发的“八五”重大科技成果奖。这项技术为进一步工业放大奠定了基础。

万吨级试验成功 百万吨级工业化生产装置进入建设

把科研成果转化为生产力,是课题组科技人员始终追求的目标。他们认为,科研成果只有运用到生产实际中,才能体现出它的真正价值,并产生重大的经济效益和社会效益。课题组在完成了“八五”攻关任务后,向中国石化集团洛阳石化工程公司通报了中试结果,并进行了技术交流。洛阳石化工程公司一些长期从事催化裂化工艺和装置设计的专家认为,中试技术直接放大建设工业规模的装置存在很大风险,提出进行中间级的工业性试验很有必要。由此,加紧了与有关企业联系,着手准备进行工业性试验。但是,一项成果实现工业化往往要经过一个漫长的过程,而核心技术的创新与发展将是持续性的。基于这一认识,大连化物所加强技术推广的同时,又积极探索和发展新一代催化剂,并申请了专利,从根本上保持 MTO 技术的持续领先。

2004 年,陕西省投资集团与大连化物所、中国石化集团洛阳石油化工工程公司签订了甲醇制烯烃项目合作开发合同。经过所企三方一年同心协力的合作,完成了 1.5 万吨/年甲醇加工能力的工业性示范装置的设计、安装、工艺技术放大及催

化剂工业化生产等环节的相关基础理论和实践的研究,在陕西华县陕化集团公司化肥厂建成了世界上首套万吨级甲醇进料规模的甲醇制低碳烯烃的装置,2005 年底完成了试验设备的调整工作,并正式投入工业性示范运转。在整个工业试验期间,课题组先后有 20 多名科技人员在陕西华县试验现场奋战了 8 个多月,其中十几个人长期坚守在那里,每天都到现场和操作人员、技术人员一起观察试验运行情况,发现问题及时解决。在工业试验中最主要又很复杂的问题是装置与工艺相互匹配,这之间的影响因素有上百个。合作三方都投入了大量人力物力,找到主要因素之间的内在联系,使运行达到了指标需要。历时 8 个多月的试验运行考察结果充分证实大连化物所的“甲醇制烯烃”技术过硬,提供的工艺技术参数准确可靠,实验室和工业上的参数相吻合。经过两年的通力合作,工业化试验圆满完成了预定的阶段目标,取得建设大型化工业装置的设计基础数据,实现了工业化成套技术的开发。大连化物所的研究人员将这一具有自主知识产权的甲醇(或二甲醚)转化制取低碳烯烃技术命名为 DMTO 技术。2006 年,DMTO 技术成果通过了国家级鉴定。鉴定专家组认为,大连化物所首次将 SAPO—34 催化材料应用于甲醇制烯烃的催化过程,并开发了相应的催化剂和与之配套的循环流化床中试技术;利用该中试技术建成了目前世界上第一套万吨级甲醇制烯烃工业化装置,该项技术是具有自主知识产权的创新技术;装置规模和技术指标处于国际领先水平。试验装置的成功运转及下一步大型化 DMTO 工业装置的建设,对我国综合利用能源、拓展低碳烯烃原料的多样化具有重大的经济意义和战略意义。

目前,采用大连化学物理研究所 DMTO 技术的神华集团 180 万吨甲醇制烯烃项目已经开始建设。一条以煤、天然气为原料,经由甲醇制取基本有机化工原料——低碳烯烃的非石油原料路线正在变成现实。

(本案例入选 2007 年夏季院党组扩大会议参阅材料)

