

化学与社会

天然气的组成与应用^{*}

汪朝阳¹ 陈曼升² 章伟光¹ 钱扬义¹ 俞 英¹
(1. 华南师范大学化学与环境学院 广州 510006; 2. 广州市第 47 中学 510640)

摘要 由于我国天然气资源的大量发现以及原油可开采量的减少,利用天然气的技术和规模都获得快速发展,天然气的研究与开发越来越受到人们的关注。本文介绍了天然气的组成与最新的应用进展。

关键词 天然气 组成 应用 甲烷 甲醇

2003 年底,重庆发生井喷毒气伤人事件,引起人们的关注与疑惑,其中包括不少化学教育工作者,天然气何以会含有有毒气体?同时,随着世界原油可开采量的减少,关于天然气的开发与利用,也日益引起能源、化工专家的关注,并普遍认为天然气化工将有取代石油化工之势^[1,2]。

1 天然气的组成与分类

天然气通常是低碳烃的混合物,以甲烷为主,通常不含 C₁₀ 以上烃类^[3]。因此,一般中学教科书只介绍天然气的主要成分为甲烷,但事实上天然气还含有硫化氢(H₂S)、氰化氢(HCN)等有毒气体,以及少量氮气和微量的氨、氫等惰性气体,甚至某些地区的天然气以二氧化碳为主要成分(甚至高达 99% 以上)^[3]。2003 年底重庆的井喷毒气伤人事件,就是混杂在天然气中的 H₂S、HCN 等使人中毒。

从组成上讲,天然气可分为干气和湿气。一般将甲烷含量大于 90% 的天然气称为干气,而低于 90% 的叫湿气。湿气中乙烷、丙烷、丁烷及 C₄ 以上烃类占有一定含量。按来源分,天然气可分为 3 类,即纯气井生产的气井气(干气)、凝析气井气(湿气)和油田伴生气。随油田不同,油田伴生气的气量相差较大^[3]。

天然气的用途很广。一是作为一种高效、优质、清洁的能源,供民用或工业用;二是作为一种重要的化工原料,在以甲烷、二氧化碳等为原料的 C₁ 化学工业中,占有举足轻重的地位。专家预测,到 21 世纪中叶,世界能源结构中天然气将从 2000 年的 25% 增加到 40%,而石油将由现在的 34% 降到 20%。因此,天然气利用的开发显得尤为重要^[3]。

2 天然气在能源领域的应用

天然气直接应用于能源领域,主要表现为城市居民用气、商业用气、发电、工业燃料等方面,但用于

汽车燃料和燃料电池等也颇引人注目^[4]。

2.1 民用能源消费

随着大众对环境污染问题的日益关注,改善大气环境、改善能源结构已经成为各国政府共同关注的问题。在中国,大气污染物主要是由于使用燃煤造成的。据统计,全国烟尘排放量的 70%、二氧化硫排放量的 90%、氮氧化物的 60% 都来自燃煤。因此,在工业发达和人口集中的城市,都出现了严重的大气污染,形成的酸雨每年都造成巨大的经济损失^[4]。

用天然气代替燃煤,显然是改善大气环境的最佳选择,这也是北京 2008 年“绿色奥运”的亮点之一。我国大中城市的燃气结构(液化石油气、人工煤气和天然气)中,天然气的比重正在逐渐加大。据国家有关部门规划,到 2010 年,全国省会以上大城市的气化率要达到 85% ~ 90%,中等城市达到 80%^[4]。

2.2 天然气发电

与城市民用能源的清洁化类似,相对于目前的煤火力发电,环境污染小是天然气发电的主要优势之一。天然气发电的二氧化碳排放量约为燃煤电厂的 42%,氮氧化物排放量则不到燃煤电厂的 20%,而且不产生灰渣,也不排放二氧化硫和悬浮颗粒物。另外,天然气发电的基建费用和操作费用也较低^[4]。

因此,虽然 20 世纪末天然气发电量仅占世界火力发电总量的 19% ~ 20%,但由于天然气发电在环保、发电效率方面都优于燃煤发电,专家预测将会增长^[4]。目前,我国的天然气电站还刚刚起步(仅占全国火力发电总量的 1%),但随着“西气东输”的实施,国家拟建设 5 400 MW 左右的天然气发电厂,其中包括杭州半山电厂 3 台 350 MW 和萧山电厂 2 台 350 MW^[5]。

^{*} 广东省教育厅“高中化学新课程研究”资助项目

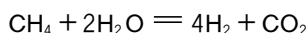
2.3 天然气汽车

随着汽车工业的发展,汽车排放物污染已经成为影响环境质量的主要不利因素之一,而天然气汽车的最大优点就是排放物造成的污染显著减少。由于天然气汽车以甲烷为主,排放的尾气不含铅、苯及芳烃等致癌物质,基本不含硫化物。与汽油车相比,一氧化碳减少 97%,碳氢化合物减少 72%,氮氧化物减少 39%,对于环保状况的改善十分有利^[4]。

作为一种优质的“绿色汽车”发展快速,世界约有天然气汽车 500 多万辆。在国内,北京、四川、山东、广东和浙江等省市已启动了天然气汽车产业。作为“绿色交通”的先行者,许多城市已经启用压缩天然气公交车,其将天然气压缩至 20 MPa 于汽车专用储气瓶中,使用时经减压供给内燃机,一次充气可行驶 200~250 km^[5]。

2.4 燃料电池

燃料电池是一种将燃料的化学能通过电化学反应产生电能的装置,通过燃料(H₂)在电池内进行氧化还原反应产生电能,其主要优点是效率高、占地少、无污染。天然气燃料电池通过天然气重整制氢,其发电系统由燃料处理装置、电池单元组合装置、交流电转换装置、热回收系统组成。燃料处理部分是将天然气与水蒸气催化转化为氢气:



H₂ 和 CO₂ 通过变压吸附分离。以天然气为原料的燃料电池按采用的电解质可分为:磷酸燃料电池(PAFC)、熔融碳酸盐燃料电池(MCFC)、固体氧化物燃料电池(SOFC)、质子交换膜燃料电池(PEMFC)4 类。其中 MCFC、SOFC 还处于试验研究阶段,PAFC、PEMFC 技术已经成熟,已接近工业化的标准,但要用贵金属铂作催化剂,仍需进一步降低成本^[5]。

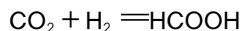
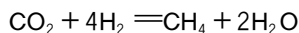
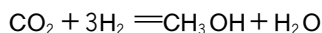
3 天然气在化工领域的应用

与天然气作为一般燃料的利用相比,天然气化工利用的技术含量较高。天然气化工是 C₁ 化学的重要组成部分之一,但天然气中非烃类资源的利用也同样引人注目。天然气化工利用的整体情况,如图 1 所示^[3,6]。

3.1 非烃类资源的利用

3.1.1 二氧化碳的利用

对天然气中的二氧化碳进行分离提纯后,催化加氢,不同的催化剂可以得到甲醇、甲烷或甲酸,反应式如下^[7]:



二氧化碳也可以与胺反应生成农药氨基甲酸酯和重要有机合成中间体异氰酸酯等^[7],以及可降解的二氧化碳聚合物塑料^[2](中国科学院长春应用化学研究所已经对其进行了产业化研究)和乙酸^[8]。

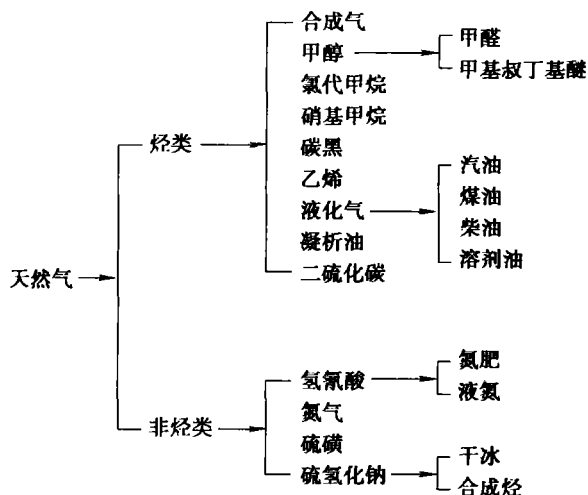


图 1 天然气在化工领域的应用

3.1.2 氮气和氮气的综合利用

氮气的工业价值比较高,主要用于电真空、化学分析、航空航天特殊材料制造等方面。目前,国内氮气生产的来源主要是空气分离的副产品。假如生产一万瓶空气,则只能得到一瓶氮气。松辽盆地天然气中氮气含量高达 0.2% 以上,是空气的 12 倍以上。因此,开发氮气资源能产生可观的经济效益^[3]。

另外,我国部分油田天然气中含丰度较高的氮气,这些氮气可直接加压或加工制成液氮,其经济效益也不容忽视^[3]。但与其他非烃类天然气资源(如硫、氮、二氧化碳、氩气等)的利用一样,目前我国该方面的回收与利用仍需加强^[6]。

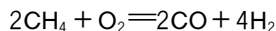
3.2 烃类资源的利用

天然气中最重要的烃类资源是甲烷,其开发与利用是天然气化工的重点,并且有直接化工利用和间接化工利用两种方式。

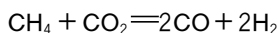
3.2.1 甲烷的化工利用

3.2.1.1 转化为合成气

甲烷有多种化工用途,其中最重要的是转化为合成气(氢气和一氧化碳的混合物, syngas)^[1]。合成气可以有多种方式生成,如 Rh 催化剂等作用下,甲烷和氧(或空气)混合反应,产物中氢气与一氧化碳比为 2:1^[7]:



在 Ni 催化剂等作用下, 甲烷和二氧化碳反应, 可以得到氢气与一氧化碳比为 1:1 的合成气^[7]:

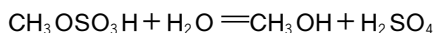
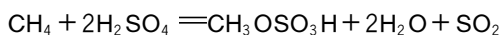


合成气在工业有重要的用途, 可以进一步合成氨、甲醇、乙醇、乙二醇、二甲醚、乙酸、草酸、草酸酯、甲酸甲酯、乙酸酐、乙烯、汽油、煤油、柴油等多种化工产品^[2,3,7~11]。

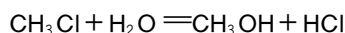
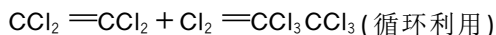
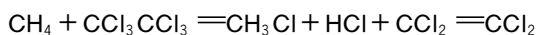
将甲烷先转化为合成气, 再合成多种化工产品, 是一种间接利用甲烷的方式。随着技术的不断进步, 甲烷在化工领域中的直接转化利用也取得了重大进展^[10,11]。

3.2.1.2 直接转化为甲醇等含氧化合物

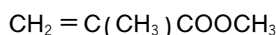
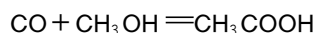
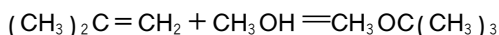
甲烷也能不通过合成气而转化为甲醇等含氧化合物。例如, 通过硫酸酯途径, 甲醇收率高达 43%^[7,10,11]:



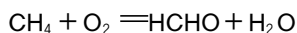
通过六氯乙烷、四氯乙烯中间体途径, 也可以使甲烷合成甲醇^[7]:



甲醇是重要的化工原料, 可以合成汽油添加剂甲基叔丁基醚、燃料二甲醚、化工中间体碳酸二甲酯, 以及甲醛、低碳烯烃(乙烯、汽油)等等, 特别是许多原子利用率 100% 的绿色化学工艺, 如异丁烯合成甲基叔丁基醚、丙炔羰基化制备甲基丙烯酸甲酯、直接羰基化制备乙酸, 大大促进了甲醇的开发与利用^[7~11]。同时, 甲醇可直接作为燃料, 甲醇燃料汽车、甲醇燃烧电池等日趋引人注目。

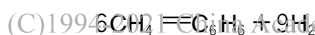


甲烷的分子氧催化氧化, 也可以直接合成重要的化工原料甲醛^[7]和乙酸^[8]:



3.2.1.3 直接转化为苯等多碳烃

甲烷也可以直接催化氧化, 通过偶联反应^[7,9,10], 合成多碳链烃或苯, 尤其是无氧芳构化, 为我国的科研人员首先发现^[10]:

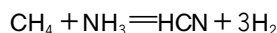


不论是甲烷部分氧化制 C_1 含氧化合物还是甲

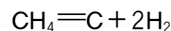
烷氧化偶联反应, 都需要在反应体系中引入氧, 这一方面有利于降低反应活化能, 提高反应活性; 但另一方面, 由于氧的引入, 不仅会使甲烷和目的产物发生深度氧化, 降低反应选择性, 而且由于使用空气氧, 势必会增加设备投资和生产成本, 进而降低该流程产品的市场竞争能力^[10]。因此, 我国科学家发现的甲烷无氧芳构化反应具有重要意义。

3.2.1.4 直接转化为 HCN 等化工原料

美国杜邦公司开发了一种氢氰酸的生产新工艺, 其将甲烷和氨一起催化, 可以转化为氢氰酸(HCN)和氢气, 产率高达 95%, 几乎没有废物排放^[7]:



利用甲烷热解制炭黑, 是重要的炭黑制备工艺, 该炭黑产品不含硫和灰分^[7]。同时, 甲烷的催化裂解也是氢能源的来源之一, 一定条件下同时生成纳米碳管材料, 清华大学金涌院士、魏飞教授领导的课题组已成功实现了由甲烷制备纳米碳管的规模生产^[2]。



利用甲烷热解制乙炔, 也是一个工业化的乙炔来源^[11]。



另外, 甲烷的氯化可以制备氯甲烷等卤代烃, 这是大家所熟悉的反应。

3.2.2 其他轻烃资源的化工利用^[11]

天然气中含有相当数量的 $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ 烷烃, 在石油资源日趋短缺的情况下, 合理利用这些廉价的烷烃资源近年来也受到国内外的普遍重视。例如, 使 $\text{C}_3 \sim \text{C}_5$ 烷烃脱氢, 制备丙烯、丁烯、异丁烯, 异丁烯是用于生产汽油添加剂甲基叔丁基醚的原料; 丁烷氧化制备顺酐、进一步加氢制备四氢呋喃(THF)和丁二醇, 顺酐、THF、丁二醇都是重要的化工原料。

参 考 文 献

- [1] 韩景城. 石油化工技术经济, 2002, 17(1): 32-35
- [2] 刘昌俊, 许根慧. 化工学报, 2003, 54(4): 524-530
- [3] 黄福堂, 沈殿成, 宗瑞等. 国外油田工程, 2000, (12): 28-31
- [4] 门存贵, 胡徐腾. 炼油设计, 1999, 29(9): 3-6
- [5] 黄军军, 方梦祥, 王勤辉等. 能源工程, 2004, (1): 24-27
- [6] 罗凤英, 赵延芳, 米庆来. 国际石油经济, 1998, 6(4): 24-27
- [7] 王熙庭. 天然气化工, 1995, 20(4): 39-45
- [8] 黄宇恒, 刘昌俊, 于开录. 化学工业与工程, 2004, 21(2): 96-100
- [9] 李选志. 当代化工, 2004, 33(6): 321-325
- [10] 王 华, 刘中民. 化学进展, 2004, 16(4): 593-602
- [11] 沈师孔. 石油与天然气化工, 1996, 25(4): 179-183

记录手段,引导理科教师运用反思策略对科学本质教学研究的每一过程进行持续、周密、深入地思考,使他们能够发现并清晰表征其科学本质观形成过程中遇到的各类细节问题。希望通过对这些细节问题的解决,使理科教师逐渐完善他们已初步建立的科学本质观。

总之,要想使理科教师获得稳定的、相对较为理想的科学本质观,研究者就必须将集中干预和个别干预 2 种策略有机结合,交替使用,促使理科教师反复经历“接受、思考、使用、反思”这一高效率的科学

本质观发展过程。

参 考 文 献

- [1] 中华人民共和国教育部制订. 科学(3~6 年级)课程标准. 北京:北京师范大学出版社,2001
- [2] 梁永平. 教育科学,2005,(3):59-61
- [3] Abd-El-Khalick F, Bell R L, Lederman N G. Science Education, 1998, 82:417-436
- [4] Lederman N G, Abd-El-Khalick F, Bell R L et al. Journal of Research in Science Teaching, 2002, 39(6):497-521
- [5] Abd-El-Khalick F, Lederman N G. International Journal of Science Education, 2000, 22(7):665-701

Exploration of Strategies for Developing Science Teachers' View of Nature of Science

WEI Zhuangwei

(Department of Applied Chemistry, Yuncheng College, Yuncheng Shanxi Province 044000)

Abstract Helping students to develop proper view of nature of science is one of the important goals of education of science, and that the teachers have ideal view of nature of science is an essential condition to achieve this goal. However, some investigation shows that nowadays the science teachers' view of nature of science is basically in a simple level, and needs to improve. Therefore, this paper gives a set of strategies for developing science teachers' view of nature of science based on the comprehensive analysis of domestic and foreign correlation research.

Keywords science teacher, view of nature of science, developing strategies

(上接第 3 页)

Composition and Application of Natural Gas

WANG Zhaoyang¹ CHEN Mansheng² ZHANG Weiguang¹ QIAN Yangyi¹ YU Ying¹

(1. College of Chemistry and Environment of South China Normal University, Guangzhou 510631;

2. No. 47 Middle School of Guangzhou, 510640)

Abstract Due to the discovery of abundant domestic natural gas resources and the decrease of minable crude petroleum oil, the technology and scale of using natural gas are developed rapidly, and more and more attention is paid to the research and exploitation of natural gas. This paper introduces the composition and new application of natural gas.

Keywords natural gas, composition, application, methane, methanol

(上接第 6 页)

Green Chemistry Education in Organic Chemistry Course

JIN Chunxue¹ XU Yazhou²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering of Xinyang Normal College,

Xinyang Henan Province 464000; 2. Henan Vocational and Technical College 473000)

Abstract In this paper some practices and suggestions about green chemistry education are given for students in organic chemistry teaching, including greening of reagent, greening of reaction condition and greening of aiming product.

Keywords organic chemistry, green chemistry, education