

张国杰 张永发 著

炭材料催化富甲烷气 二氧化碳重整制合成气

SYNGAS PRODUCTION FROM
METHANE-RICH GAS AND
CO₂ REFORMING OVER
CARBONACEOUS CATALYST



化学工业出版社

张国杰 张永发 著

炭材料催化富甲烷气 二氧化碳重整制合成气

SYNGAS PRODUCTION FROM
METHANE-RICH GASES AND
CO₂ REFORMING OVER
CARBONACEOUS CATALYST



化学工业出版社

· 北京 ·

《炭材料催化富甲烷气二氧化碳重整制合成气》在总结甲烷二氧化碳重整技术、催化剂、反应机理以及动力学基础上,重点介绍了炭催化甲烷裂解及富甲烷气二氧化碳重整转化制合成气的研究进展。阐述了炭材料催化剂组成、比表面积、孔结构、微观结构和所含矿物质等对重整催化性能的影响,以及炭材料对甲烷二氧化碳重整催化作用实质。在此基础上,介绍了炭材料改性和金属复合方法,阐述了改性和复合金属后炭基催化活性的核心要素。并进一步介绍了热重、气相色谱法、X射线粉末衍射仪、红外光谱和X射线光电子能谱等现代分析测试手段在炭材料催化剂上的应用。另外,对高温高压重整反应器开发也进行了简要介绍。

本书可供在化工、化学、催化、资源、能源、环境、材料等学科领域从事基础研究和工业应用的研究人员、工程技术人员和管理人员参考,也可作为高等院校催化专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

炭材料催化富甲烷气二氧化碳重整制合成气/张国杰,
张永发著. —北京:化学工业出版社,2016.10

ISBN 978-7-122-27991-0

I. ①炭… II. ①张…②张… III. ①甲烷-催化重整
②二氧化碳-催化重整 IV. ①O623.11②O613.71

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第210015号

责任编辑:杨菁 闫敏
责任校对:宋夏

文字编辑:汲永臻
装帧设计:张辉

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印 装:北京京华虎彩印刷有限公司
710mm×1000mm 1/16 印张13¼ 字数247千字 2016年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:49.00元

版权所有 违者必究

前言

CO_2 和 CH_4 是主要的温室气体，同时它们也是一种宝贵资源。随着全球变暖， CO_2 排放问题正在引起国际社会的关注。以气化煤气（ CO_2 ）和焦炉煤气（ CH_4 ）为源头的“双气头”多联产系统，不仅可以产生人类必需的能源和化工产品，而且可以综合提高能源的转化效率。该系统对环境温和，是煤炭洁净转化高效利用和解决温室气体排放的重要途径。在整个转化系统中，最关键的技术是焦炉煤气（ CH_4 ）和气化煤气（ CO_2 ）重整转化制合成气，其中重整催化剂是重中之重。因此，开发新的催化剂材料并通过对其改性，为工业化获得廉价的高活性催化剂，始终是材料科学和催化学科领域的热点研究课题。

炭材料因低廉的价格、丰富的孔结构和大的比表面积近年来受到了广泛的关注。炭材料的种类繁多，结构和官能团丰富，因而可以通过改性和改变其结构和官能团的组成来调控催化剂的活性。同传统的负载型催化剂相比较，炭材料种类的丰富性及性能的可变性，不仅为新型炭材料的制备提供了新的途径，也为重整催化剂的开发提供了新的机会。因此，炭催化重整催化剂越来越受到重视，有望在二氧化碳重整甲烷的工业化应用和节能减排中扮演更加重要的角色。

本书在总结甲烷二氧化碳重整技术的基础上，重点阐述了以炭材料催化甲烷二氧化碳重整的最新研究进展。本书首次介绍了太原理工大学山西省煤科学与技术重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地近十年来在炭催化重整甲烷二氧化碳催化剂制备及其改性等方面的研究进展。本书共 9 章。第 1 章对甲烷二氧化碳重整转化技术、催化剂、重整设备、重整反应机理和动力学进行了综述。第 2 章主要介绍了炭催化甲烷热解及甲烷二氧化碳重整反应热力学。第 3 章主要介绍了炭材料对焦炉煤气（甲烷）二氧化碳催化重整的本质。第 4 章主要介绍了积炭对甲烷二氧化碳重整的影响。第 5 章主要介绍了新型高温高压重整反应器设计开发以及加压对重整反应的影响。第 6 章主要介绍了重整过程中炭催化剂中硫的迁移和转化规律。

第 7 章和第 8 章主要介绍了通过不同金属负载改性后炭基催化剂的特性。第 9 章主要介绍了炭催化甲烷裂解动力学和炭催化甲烷二氧化碳重整机理及动力学。本书在编写过程中得到了国家重点基础研究发展计划（编号：2005CB221202）、国家自然科学基金（编号：21006066 和 21376003）等项目的支持。在本书完成过程中，赵炜、成海柱、杜延年、段汝元、曹宏成、张丙模、张卫东、张猛、贝昆仑、王鹏、李玉洁等做了大量工作，在此一并表示衷心的感谢。

本书作者在探索炭催化焦炉煤气（甲烷）与气化煤气（二氧化碳）重整制合成气的研究中，深感学识功底不深，加之时间仓促，书中疏漏之处在所难免，恳请有关专家和读者批评指正，并提出宝贵的意见，让我们共同努力，促进中国富甲烷气的利用及二氧化碳减排技术的发展。

本书是通过对国内外大量文献的分析、学习并结合作者的科研工作编写而成的，是作者不断学习和总结的成果，希望对相关科研人员和生产工作者有一定帮助。

著者

目 录

第1章 绪论

1.1 引言	1
1.1.1 背景	1
1.1.2 富含甲烷的资源	4
1.2 工业上甲烷转化利用的几种主要技术	6
1.2.1 直接转化法	6
1.2.2 间接转化法	6
1.3 甲烷催化制合成气的主要途径	7
1.3.1 甲烷水蒸气重整制合成气	7
1.3.2 甲烷部分氧化制合成气	8
1.3.3 甲烷自热重整	9
1.3.4 二氧化碳重整甲烷制合成气	9
1.4 二氧化碳重整甲烷制合成气反应研究现状	9
1.4.1 二氧化碳重整甲烷制合成气反应的热力学研究	9
1.4.2 甲烷的活化和二氧化碳的活化	13
1.4.3 二氧化碳重整甲烷反应中的表面积炭和消炭研究	14
1.5 二氧化碳重整甲烷反应催化剂的研究	15
1.5.1 重整催化剂的发展	15
1.5.2 制备方法对催化性能的影响	18
1.5.3 载体对催化性能的影响	19
1.5.4 活性组分对催化性能的影响	20
1.5.5 助剂对催化性能的影响	21

1.6 二氧化碳重整甲烷催化反应机理和动力学模型研究	21
1.6.1 二氧化碳重整甲烷催化反应机理	21
1.6.2 二氧化碳重整甲烷催化反应动力学模型研究	23
1.7 实验室用高温高压反应器	25
1.8 炭材料催化剂在甲烷裂解及 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整反应中的应用	25
1.8.1 炭材料催化甲烷裂解研究现状	25
1.8.2 炭材料催化 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整研究现状	27
参考文献	29

第2章 炭材料催化甲烷分解及 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整反应热力学分析

2.1 引言	40
2.2 化学亲和势	40
2.2.1 不同炭材料对活性的影响	40
2.2.2 CH_4 热分解化学亲和势分析	41
2.3 炭材料催化甲烷二氧化碳重整制合成气实验平衡常数的计算	42
2.4 实验平衡常数与理论平衡常数的比较	45
参考文献	46

第3章 炭材料催化 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整研究

3.1 引言	47
3.2 炭材料催化 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整	47
3.2.1 炭材料对 CH_4 和 CO_2 转化率的影响	48
3.2.2 不同炭材料对活性的影响	49
3.2.3 CH_4/CO_2 不同配比的影响	50
3.2.4 空速的影响	50
3.2.5 反应温度的影响	51
3.2.6 炭材料催化 $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ 重整产品气的组成	53
3.3 炭催化焦炉煤气 (CH_4)- CO_2 重整制合成气的研究	53
3.3.1 炭材料对焦炉气中甲烷热解和焦炉煤气- CO_2 重整的影响	54
3.3.2 反应温度对产品气的影响	55
3.3.3 不同炭材料对焦炉煤气 (CH_4)- CO_2 重整的影响	56
3.3.4 不同 CO_2/CH_4 比对合成气 CO/H_2 的影响	57

3.3.5	水蒸气量对焦炉煤气中甲烷转化率的影响	58
3.3.6	停留时间对煤气中甲烷的影响	59
3.3.7	炭材料催化剂的稳定性	59
3.4	炭催化剂分析、表征及催化本质研究	61
3.4.1	炭催化剂 SEM 分析	61
3.4.2	比表面和孔结构的变化	63
3.4.3	炭催化剂中灰分的影响	64
3.4.4	含氧官能团分析	65
3.4.5	炭材料 XRD 分析	67
3.5	本章小结	68
	参考文献	70

第4章 过程积炭对二氧化碳重整甲烷的影响

4.1	引言	74
4.2	积炭的研究方法	74
4.2.1	热分析技术 (TG-DTA)	74
4.2.2	色谱技术	75
4.2.3	扫描电镜 (SEM)	75
4.2.4	透射电镜 (TEM)	76
4.2.5	光电子能谱 (XPS)	77
4.2.6	X 射线衍射 (XRD) 分析	77
4.2.7	拉曼光谱 (RS)	78
4.3	炭材料催化剂的热分析	80
4.3.1	CO ₂ 气氛下炭材料催化剂的热分析	80
4.3.2	O ₂ 气氛下炭材料催化剂的热分析	81
4.4	炭材料催化 CH ₄ -CO ₂ 重整反应过程中产生积炭的研究	82
4.4.1	有无积炭时炭材料催化剂对 CH ₄ -CO ₂ 重整反应的影响	82
4.4.2	不同温度产生的积炭对 CH ₄ -CO ₂ 重整反应的影响	83
4.5	表征分析	86
4.5.1	扫描电镜 (SEM) 分析	86
4.5.2	X 射线衍射 (XRD) 分析	92
4.5.3	光电子能谱 (XPS) 分析	93
4.6	本章小结	98

第5章 小型高温高压反应器的开发及压力对炭催化重整的影响

5.1 引言.....	103
5.2 压力对甲烷二氧化碳重整研究进展.....	103
5.3 小型高温高压反应器的开发.....	106
5.3.1 小型高温高压反应器及基本原理	106
5.3.2 反应器传热研究	107
5.3.3 反应器主要部件设计	108
5.4 反应器支架设计.....	115
5.5 反应器耐压和温度分布特性研究.....	116
5.5.1 反应器径向温度分布	116
5.5.2 反应器轴向温度分布	116
5.5.3 压力对反应器外表面温度的影响	117
5.6 压力对炭材料催化重整转化的影响.....	118
5.6.1 压力的影响	118
5.6.2 温度的影响	119
5.6.3 原料气配比的影响	120
5.6.4 停留时间的影响	121
5.7 炭催化剂反应前后表面性质的变化.....	122
5.7.1 BET 分析	122
5.7.2 反应前后炭材料催化剂红外光谱分析	123
5.8 本章小结.....	124
参考文献	125

第6章 重整过程中炭催化剂中硫的迁移和转化

6.1 引言.....	127
6.2 实验过程.....	127
6.3 炭材料催化剂中硫元素的变化.....	128
6.3.1 还原性气氛对炭材料中硫的作用	129
6.3.2 半焦中硫与还原性气体的反应	130
6.4 半焦中硫对 CH_4 转化制备所得合成气中硫含量的影响	132

6.5 还原性气氛下半焦中硫的脱除验证	132
6.5.1 热分析实验	132
6.5.2 CO 与 HNO ₃ 处理后的半焦的作用	133
6.5.3 还原性气氛下碱半焦中硫的脱除	133
6.6 本章小结	135
参考文献	135

第7章 金属/炭材料催化二氧化碳重整甲烷研究

7.1 引言	137
7.2 浸渍方法对催化剂活性的影响	137
7.3 超声波浸渍对钴/炭材料催化剂活性的影响	138
7.3.1 超声波的影响	138
7.3.2 超声波振动时间和频率的确定	140
7.4 负载量对钴/炭材料催化剂活性的影响	141
7.5 焙烧温度对钴催化剂活性的影响	142
7.5.1 热重分析	142
7.5.2 焙烧温度对钴/炭材料活性的影响	143
7.6 工艺条件对钴/炭材料催化剂活性的研究	145
7.6.1 反应温度的影响	145
7.6.2 CH ₄ /CO ₂ 比值的影响	145
7.6.3 空速 (GHSV) 的影响	146
7.7 双金属 (Co-Cu)/炭材料催化剂的初步探讨	147
7.7.1 浸渍顺序对 Co-Cu/炭材料催化剂活性的影响	148
7.7.2 热重分析	148
7.7.3 焙烧温度的影响	149
7.7.4 浸渍量对 Co-Cu/炭材料催化剂活性的影响	151
7.7.5 寿命的考察	152
7.8 本章小结	153
参考文献	153

第8章 Co-Zr/活性炭催化CH₄-CO₂重整反应性能

8.1 引言	155
--------	-----

8.2 助剂金属的选取	155
8.3 制备条件对催化活性的影响	157
8.3.1 浸渍顺序对催化活性的影响	157
8.3.2 浸渍量对催化活性的影响	159
8.3.3 焙烧温度对催化活性的影响	160
8.3.4 焙烧时间对催化活性的影响	162
8.3.5 反应时间对催化活性的影响	163
8.4 催化剂的表征	163
8.4.1 TG-DSC 分析	163
8.4.2 XRD 分析	164
8.4.3 BET 分析	165
8.4.4 H_2 -TPR 分析	167
8.4.5 XPS 分析	169
8.4.6 SEM-EDX 分析	170
8.5 Co-Zr/AC 催化剂反应工艺条件的影响	171
8.5.1 反应温度对催化活性的影响	171
8.5.2 进气比对催化活性的影响	172
8.5.3 空速对催化活性的影响	173
8.5.4 加压恒温浸渍方法对催化活性的影响	174
8.6 本章小结	176
参考文献	177

第9章 动力学研究及重整反应机理讨论

9.1 引言	178
9.2 炭材料催化甲烷裂解及动力学	179
9.2.1 炭材料催化剂对甲烷裂解的影响	179
9.2.2 甲烷裂解动力学	181
9.3 炭材料催化 CH_4 - CO_2 重整及炭消耗动力学	183
9.3.1 炭材料催化 CH_4 - CO_2 重整反应过程中炭材料失重特性	183
9.3.2 炭消耗动力学	188
9.4 二氧化碳重整甲烷机理讨论及动力学	189
9.4.1 重整反应机理讨论	189
9.4.2 Eley-Rideal 机理及分析	191

9.4.3	Langmuir-Hinshelwood 机理及分析	191
9.4.4	炭材料催化二氧化碳重整甲烷反应机理初探	194
9.4.5	二氧化碳重整甲烷反应动力学	196
9.5	本章小结	204
参考文献		205

第1章 绪 论

1.1 引言

1.1.1 背景

温室气体指的是大气中能吸收地面反射的太阳辐射，并重新发射辐射使地球表面变得更暖的一些气体。主要的温室气体有 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 、CFC（氟氯烷烃）等。近年来的研究表明，人为造成的各种温室气体对全球的温室效应所起作用的比例不同，主要温室气体对总的全球辐射强迫的贡献见图 1-1^[1]。2011 年美国国家海洋和大气管理局（NOAA）更新的年度温室气体指数（AGGI）显示，二氧化碳和甲烷指数持续上升^[2]。 CO_2 和 CH_4 的增加是造成全球变暖的主要原因。

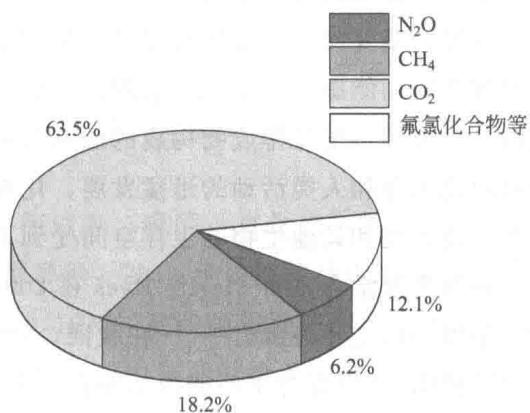


图 1-1 主要温室气体全球辐射强迫的贡献分布图

与人类活动有关的大气二氧化碳源主要是化石燃料燃烧、工业生产、人和动物的呼吸、陆地植被的破坏及生物体燃烧等。其中最为主要的是化石燃料的燃烧。中国已成为全球温室气体排放量最大的国家^[3]，见图 1-2。2010 年我国总的 CO_2 排放量中，“贡献”最大的产业是电力、热力的生产和供应业，占到总量的 40.1%。按照中国科学院预测科学研究中心估算办法，2017 年我国总的因能源消费而排放的二氧化碳量将达 80 亿吨^[4]。

能源与我们的生活密切相关，就如我们的生命一样重要，是人类生存及发展的

世界CO₂排放量分布图
29195000000吨 全球CO₂排放量

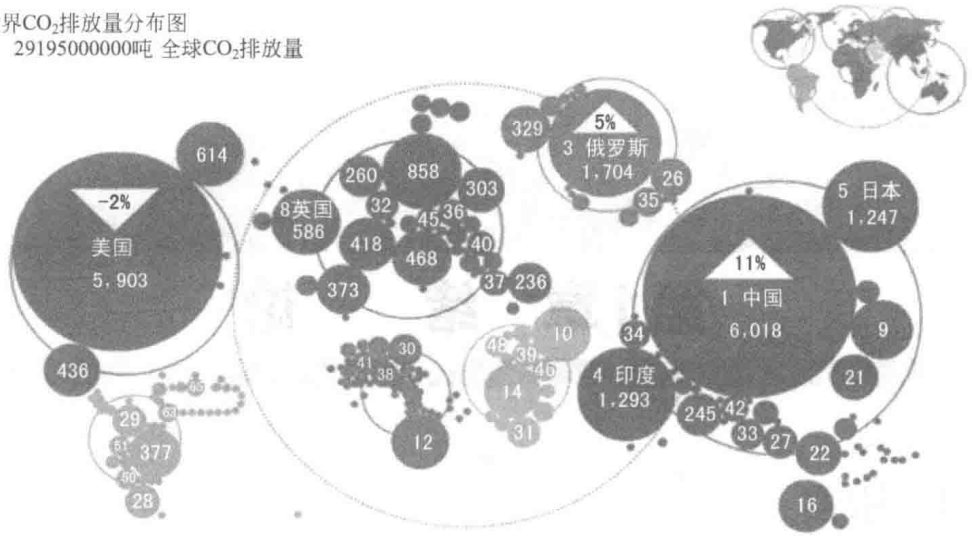


图 1-2 全世界 CO₂ 排放量分布图

[<http://www.ccchina.gov.cn/cn/NewsInfo.asp?NewsId=27086>]

物质基础，也是人类从事各种经济活动的原动力。能源和环境是一个国家或社会可持续发展的重要支柱，是经济发展、国家安全和人民健康生活的重要保障。但是，因为现在所用能源主要是化石能源，是通过“燃烧”转化为能量，会产生排放物造成污染。由各种气体排放物构成的温室气体，既污染环境又会导致全球气候变暖。随着现代工业和人类活动的迅猛发展，化石能源的大量使用给地球环境造成了严重危害，使人类和其他生物的生存空间受到了极大的威胁。

英国皇家学会主席 Martin Rees 在 2008 年曾经表示^[5]：“煤炭在未来 50 年将继续是世界的主要能源之一。”在我国，2010 年 4 月的国家能源战略（工作稿）中也明确指出：“以煤为主的能源结构在未来较长时期内难以根本改变。”根据中国工程院的预测^[6]，到 2020 年，中国煤炭需求将达到 23.7 亿吨标煤，占一次能源的 55.1%；2030 年 24.3 亿吨标煤，占一次能源的 46.1%。图 1-3 为 2015 年和 2020 年中国能源消费结构^[7]，从图中可以看出，我国能源结构已经发生了改变，但我国的资源特点决定了以煤为主的能源结构在相当长的时间内不会改变，而煤炭却是环境的主要污染源和温室气体的来源之一。从长远来看，发展以煤气化为基础的多联产技术作为战略选择，走出一条具有中国特色的煤炭洁净高效开发和利用之路^[8]是十分必要的。

现有的多联产模式均是以单一煤气化为气头，通过水煤气变换反应调整合成气中的碳氢比，这不仅增加了系统和技术的复杂性，也增加了能量损耗，还增加了温室气体的排放。世界气象组织 2010 年的最新数据显示^[9]，CO₂ 水平现已达到

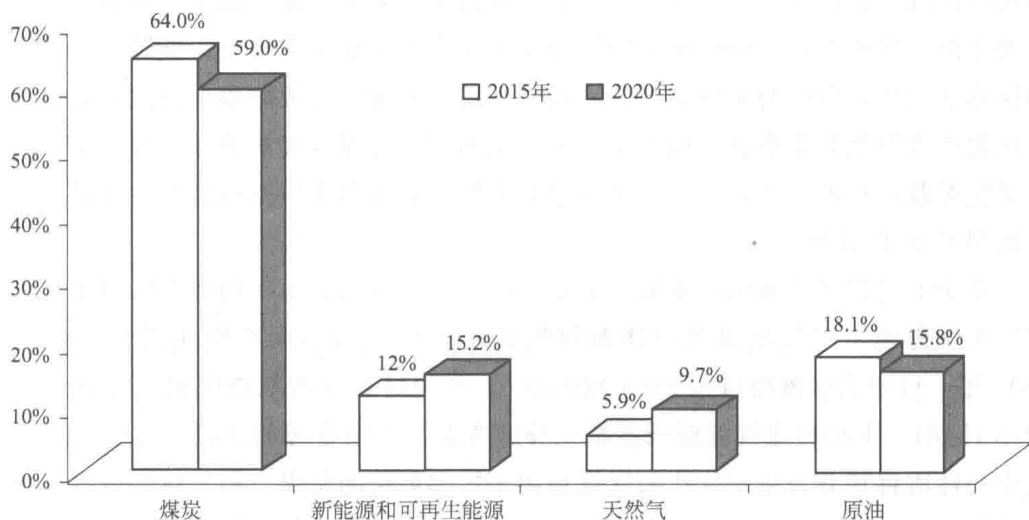


图 1-3 十三五规划中国能源消费结构

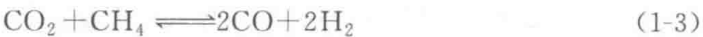
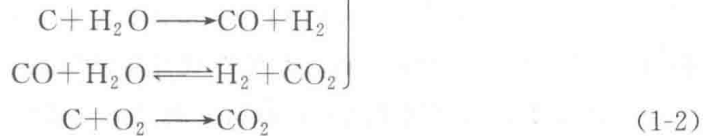
389 μ L/L, CO₂ 的排放量比 250 年前的 280 μ L/L 增长了 39%。迫于全球气候变化、生态环境恶化以及资源紧缺等问题, 温室气体减排已引起全人类的关注。我国也不例外, 2009 年 11 月 25 日党中央国务院常务会议决定, 到 2020 年中国单位国内生产总值二氧化碳排放比 2005 年下降 40%~45%; 2011 年《“十二五”控制温室气体排放工作方案》中指出, “到 2015 年全国单位国内生产总值二氧化碳排放比 2010 年下降 17%”。

另一个不容忽视的现实是, 自 2000 年以来, 我国一直是焦炭的第一生产、消费和出口大国。中国国家统计局公布数据显示, 2014 年我国共计生产焦炭 4.77 亿吨, 表观消费量约 4.68 亿吨, 同比增长 0.12%, 是我国焦炭消费历史上消费最多的一年。2015 年该项数据则呈负增长趋势^[10], 当年共计生产焦炭 44778.2 万吨, 同比增长-6.9%。

焦化产生的荒煤气(又称焦炉煤气)含有丰富的氢气和甲烷(75%~87%), 是宝贵的化工原料。这些焦炉煤气除约 10%以城市煤气供应、发电等形式被回收利用外, 按照 2011 年 4.2 亿吨焦炭产量计算^[11], 约 600 亿立方米被白白排放掉, 相当于耗资 1200 亿元的“西气东输”设计年输气量的 5 倍。从图 1-1 中可以看出, 甲烷也是重要的温室气体之一, 在所有的温室气体中甲烷对全球辐射强迫的贡献占据第二位, 仅次于二氧化碳气。焦炉煤气的大量排放, 不仅浪费了宝贵的资源和能源, 而且污染了环境。总之, 由于对化工能源的需求和对环境的关注, 二氧化碳催化重整甲烷生成合成气重新引起学者们的兴趣。显然, 在国家将能源战略、环境战略和可持续发展战略列为基本发展战略的情况下, 保证能源供应、减轻环境负担、

满足可持续发展已成为经济发展和社会进步的重大需求。而实施能源战略离不开以煤为主的一次能源，实施环保战略回避不了燃煤发电这个主要的污染源。经过多年的探索和比较，以煤为基础的多联产技术是符合上述三大战略要求的优先途径。在炼焦生产大型化和集中化的前提下，如果能利用气化煤气和焦炉煤气组分互补的特性实施多联产技术，不仅可以实现洁净的焦炭、电力和车用燃料生产，而且可以同时实现 CO₂ 的减排。

基于上述背景和考虑，本着“有限目标、突出重点、重在创新”的原则，太原理工大学提出了“气化煤气与热解煤气共制合成气的多联产应用的基础研究”。2005 年，科技部将该项目（2005CB221200）列为国家重点基础研究发展规划项目（973 计划）。本项目建议的联产系统充分地考虑了中国资源的现状，首先按照煤的组成和性质将其分为用于气化的气煤和用于热解焦化的焦煤。将气煤和由空分装置分离的 O₂ 及水蒸气进行加压分级部分气化 [反应 (1-1)]，生成气化煤气，主要组分为 CO（约 35%）、H₂（约 40%）、CO₂（约 20%），加热及气化所需的热量由煤炭的部分燃烧提供 [反应 (1-2)]，产生的高压蒸汽用于蒸汽发电。净化后的大部分气化煤气用作燃气轮机的燃料生产电力产品，少部分用作热解焦化的燃料和化工合成原料。在部分气化煤气的加热下，焦煤发生热解焦化，生成焦炭、焦油和焦炉煤气，焦炉煤气的主要组成为 CO（5%~8%）、H₂（55%~60%）、CH₄（23%~27%）。按照一定比例，将焦炉煤气加压和气化煤气混合，进入催化重整反应器，使混合气体中的 CH₄ 和 CO₂ 发生重整反应 [反应 (1-3)]，生成 CO 和 H₂，加压后最终达到合成混合醇燃料要求的最佳合成气组成（H₂/CO 约为 2，400℃）（具体过程如图 1-4 所示）。该过程中，充分考虑了我国大量生产焦炭的国情，综合利用气化煤气和焦炉煤气中化学组成的相互补充和化学转化，使化工合成过程达到最优，并且避免了传统的 CO 变换制氢工艺，实现了 CO₂ 和 CH₄ 的减排和充分利用，并降低能量损耗。



1.1.2 富含甲烷的资源

(1) 天然气 天然气的主要组分是 CH₄，通常含量为 83%~99%，对其合理

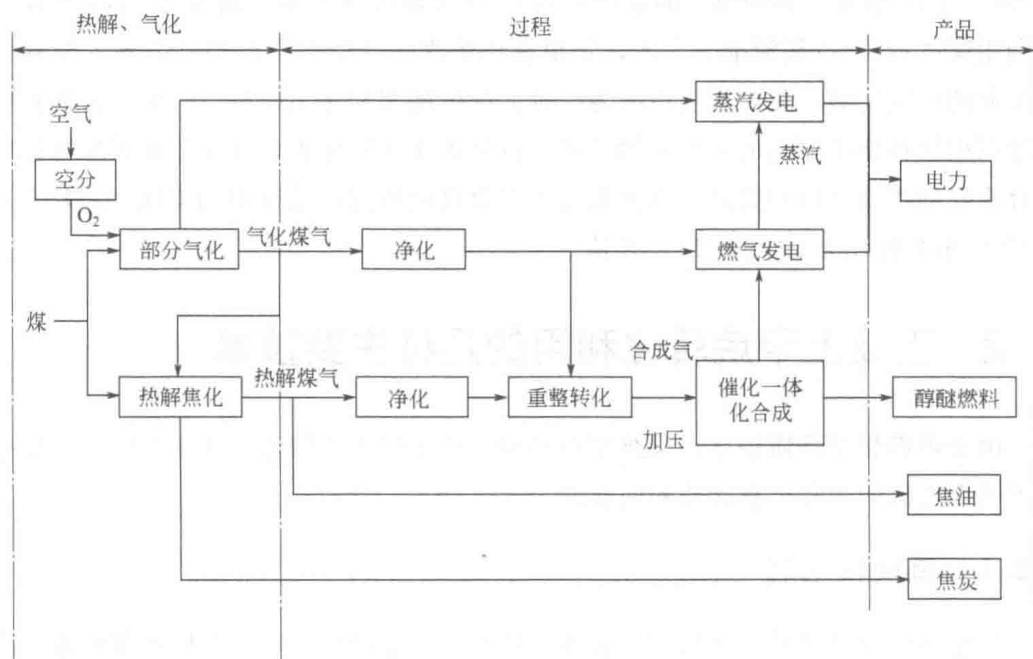


图 1-4 气化煤气和热解煤气多联产工艺和技术总体框架图

开发和利用一直引起人们的注意。天然气 (CH_4) 的化工利用大致分为两条途径。一是直接转化法，就是无需经过合成气，直接将 CH_4 转化成某种化工产品。但由于 CH_4 分子非常稳定，目的产物必须在高温、高压、高能耗等苛刻条件下进行，使该法在技术上目前还没有大的突破，近期内还没有实现工业化的可能。二是间接转化法，即先将 CH_4 转化成合成气再转化成某些化工产品。合成气作为化工原料，在化学工业上用途广泛，可用于合成液体燃料，特别是通过 F-T 合成和羰基合成可合成甲醇等一系列重要的化工产品。其中某些生产过程如氨和甲醇的生产等早已实现工业化。基于以上原因， CH_4 先转化为合成气再转化为某些化工产品的间接转化法，再次成为世界各国天然气综合利用的研究热点。

(2) 煤层气 在山西等富煤省区还有丰富的煤层气，其中含有大量 CH_4 ，煤层气俗称瓦斯，是与煤共生的一种矿产资源。随着煤炭开采，它涌入矿井，会给煤矿安全造成严重威胁。据测算，在我国大陆煤田中甲烷蕴涵量达 300000 亿~350000 亿立方米，但目前处理程度极低。我国每年向大气中排放甲烷约 194 亿立方米，既浪费了资源，又加剧了全球的温室效应。同时，由于矿井煤层气抽放不足而导致的瓦斯事故造成了严重的人员伤亡和经济损失。因此，加强对煤层气的抽放和利用，对于改善煤矿的安全生产条件和保护大气环境具有十分重要的意义。

(3) 焦炉煤气 以 2015 年全国焦炭产量达 44778.2 万吨，吨焦产气量为