



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102389826 B

(45) 授权公告日 2013. 04. 10

(21) 申请号 201110282843. 1

(22) 申请日 2011. 09. 21

(73) 专利权人 太原理工大学

地址 030024 山西省太原市迎泽西大街 79 号

(72) 发明人 任军 秦志峰 苗茂谦 刘泉  
姚润生 上官炬 张文效 郭长江  
谢克昌

(74) 专利代理机构 太原市科瑞达专利代理有限  
公司 14101

代理人 江淑兰

(51) Int. Cl.

B01J 27/224 (2006. 01)

C10L 3/08 (2006. 01)

(56) 对比文件

JP 昭 55-31804 A, 1980. 03. 06, 说明书实施  
例 1-6.

CN 101391218 A, 2009. 03. 25, 具体实施方  
式.

CN 102091631 A, 2011. 06. 15, 具体实施方  
式.

审查员 罗志昕

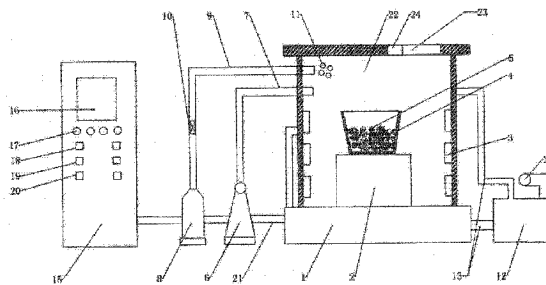
权利要求书 3 页 说明书 5 页 附图 3 页

(54) 发明名称

一种用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法,是针对焦炉煤气甲烷化的实际应用情况而进行的制备,此催化剂是以  $\gamma$  相氧化铝为载体,以碳化硅为吸波材料,以氧化镍为活性组分,以氧化铈为助剂,采用研磨、过筛、固相混合、微波加热煅烧分解,最终合成灰绿色粉末固体催化剂,产物活性组分氧化镍含量为 19.67%,晶粒直径  $\leq 100\text{nm}$ ,且分散均匀,与焦炉煤气混合,可快速完成甲烷化,使焦炉煤气得到更好的应用,此制备方法工艺先进流程短,操作简便,制备时间短,能耗低,材料配比合理,数据翔实准确,产物稳定性好,可以满足焦炉煤气在补充二氧化碳条件下进行甲烷化,是十分理想的用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法。



1. 一种用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法,其特征在于:使用的化学物质材料为: $\gamma$ 相氧化铝、硝酸镍、硝酸铈、碳化硅、氮气、冷却水,其组合用量如下:以克、毫升、厘米<sup>3</sup>为计量单位

$\gamma$ 相氧化铝: $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.00g ± 0.01g
硝酸镍:Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	7.80g ± 0.01g
硝酸铈:Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1.30g ± 0.01g
碳化硅:SiC	1.50g ± 0.01g
冷却水:H <sub>2</sub> O	50000ml ± 100ml
氮气:N <sub>2</sub>	50000cm <sup>3</sup> ± 100cm <sup>3</sup>

制备方法如下:

#### (1) 精选化学物质材料

对制备所需的化学物质材料要进行精选,并进行质量纯度控制:

$\gamma$ 相氧化铝:	固态固体	99.5%
硝酸镍:	固态固体	98.5%
硝酸铈:	固态固体	98.5%
碳化硅:	固态固体	99.5%
冷却水:	液态液体	90.0%
氮气:	气态气体	99.9%

#### (2) 研磨、过筛

称取 $\gamma$ 相氧化铝	6.00g ± 0.01g
称取硝酸镍	7.80g ± 0.01g
称取硝酸铈	1.30g ± 0.01g
称取碳化硅	1.50g ± 0.01g

$\gamma$ 相氧化铝和碳化硅分别用玛瑙研钵进行研磨,然后用100目筛网过筛,成细粉,细粉颗粒直径 $\leq 0.15\text{mm}$ ;

#### (3) 固相混合

将研磨、过筛后的细粉,按 $\gamma$ 相氧化铝:硝酸镍:硝酸铈:碳化硅=60:78:13:15的质量比例置于玛瑙研钵中进行研磨混合,成固相混合细粉,然后置放于石英坩锅中;

#### (4) 微波加热分解

固相混合细粉的微波加热分解是在微波辐射加热炉中进行的,是在加热、抽真空、氮气保护、外水循环冷却状态下完成的;

①将盛有固相混合细粉的石英坩锅置于微波辐射加热炉中的工作台上;

②开启真空泵,抽取炉内空气,使炉内真空度达 $-0.09\text{MPa}$ ;

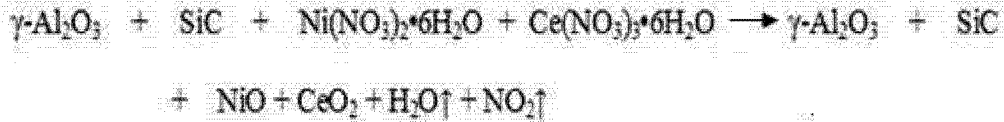
③开启氮气阀,向炉内输入氮气,氮气输入速度为 $200\text{cm}^3/\text{min}$ ,使炉内压强恒定在 $-0.08\text{MPa}$ ,然后关闭氮气阀,停止输入氮气;

④开启微波辐射加热器,使炉内温度由 $25^\circ\text{C}$ 逐渐升温至 $380^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ,升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,在此温度恒温保温 $10\text{min} \pm 1\text{min}$ ,使固相混合细粉进行分解和化合反应;

⑤在开启微波辐射加热的同时,开启水循环冷却管进行外水循环冷却;

⑥固相混合细粉在加热、恒温保温、氮气保护、外水循环冷却状态下,将进行分解、化合

反应,反应方程式如下:



式中: NiO :氧化镍

CeO<sub>2</sub> :氧化铈

NO<sub>2</sub> :二氧化氮

H<sub>2</sub>O :水蒸汽

(5) 冷却

关闭微波辐射加热器,使其在氮气保护下,在外水循环冷却下,固相混合细粉随炉自然冷却至 25℃;

(6) 开炉取出产物

关闭外水循环冷却管,停止外水冷却;

取出石英坩锅,坩锅中的细粉即为终产物催化剂粉末;

(7) 检测、化验、分析、表征

对制备的催化剂产物粉末的色泽、形貌、成分、化学物理性能、力学性能进行检测、分析、表征;

用射线粉末衍射仪进行晶相分析;

用扫描电子显微镜进行形貌分析;

结论:催化剂为灰绿色粉末,产物活性组分氧化镍含量为 19.67%;颗粒直径 ≤ 100nm;

(8) 产物储存

对制备的灰绿色粉体产物储存于无色透明的玻璃容器中,密闭储存,置于干燥、阴凉、洁净环境,要防水、防晒、防酸碱盐侵蚀,储存温度 20℃ ± 2℃,相对湿度 ≤ 10%。

2. 根据权利要求 1 所述的一种用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法,其特征在于:催化剂的加热、煅烧、分解是在微波加热分解炉中进行的,是在加热、抽真空、氮气保护、外水循环冷却状态下完成的;

在微波加热炉(1)内为炉腔(22),在炉腔(22)中间位置下部为工作台(2),在工作台(2)上置放石英坩锅(4),在石英坩锅(4)内为产物粉末(5);在微波加热炉(1)内的炉壁上为微波发生器(3);在微波加热炉(1)的左部设有真空泵(6),并通过真空管(7)联通微波加热炉(1)的炉腔(22);在微波加热炉(1)的左部设有氮气瓶(8),并通过氮气管(9)、氮气阀(10)联通炉腔(22),炉腔(22)内由氮气(11)充填;在微波加热炉(1)的右部设有冷却水箱(12),冷却水箱(12)上设有水泵(14),水泵(14)泵出的水进入水冷管(13),水冷管(13)环绕微波加热炉(1),形成外水冷却循环;在微波加热炉(1)的左外部设有电控箱(15),在电控箱(15)上设有显示屏(16)、指示灯(17)、微波控制器(18)、真空泵开关(19)、水泵开关(20),并通过导线(21)与微波加热炉(1)内的微波发生器(3)、真空泵(6)、水泵(14)联接;在微波加热炉(1)的顶部设有观察窗(23)和红外测温计(24)。

3. 根据权利要求 1 所述的一种用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法,其特征在于:微波加热温度与时间坐标关系为:微波加热由 25℃开始升温,即 A 点,以 10℃/min 的速度升至 380℃ ± 2℃,即 B 点,在此温度恒温、保温 10min ± 1min,即 B-C 区段,然后停止加热

升温,使其随炉自然冷却至 25°C,即 D 点;加热温度与时间成正比。

4. 根据权利要求 1 所述的一种用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法,其特征在于:催化剂衍射强度为:纵坐标为衍射强度,横坐标为衍射角  $2\theta$  度,标准峰 37.248°、43.275°、62.878°、75.414°、79.407° 为氧化镍特征衍射峰,标准峰 28.554°、33.081°、47.478°、56.334°、69.400° 为氧化铈特征衍射峰,标准峰 28.279°、39.491°、45.862°、67.032° 为氧化铝特征衍射峰,标准峰 34.061°、35.451°、41.383°、59.177°、60.024°、66.227°、73.261° 为碳化硅特征衍射峰。

## 一种用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法,属焦炉煤气甲烷化制备及应用的技术领域。

### 背景技术

[0002] 焦炉煤气是焦炭生产过程中煤干馏后产生的混合气体,主要成分包括氢气 55.0-60.0%、甲烷气体 23.0-27.0%、一氧化碳气体 5.0-8.0%、二氧化碳气体 2.0-4.0%、氮气 2.0-6.0%、乙烷乙烯气体 1.4-3.0%、氧气 0.3-0.8% 及少量杂质,一般炼焦每吨产气量为 350Nm<sup>3</sup>,二分之一回炉自用,其热值在 17~19MJ/Nm<sup>3</sup>;中国是焦炭生产大国,焦炉煤气主要用于制氨、制甲醇、制氢及发电,约 15% 直接放入空气或燃烧排放,我国每年排入大气或燃烧掉的焦炉煤气达到 200 亿 m<sup>3</sup> 以上,是一个非常大的浪费,并且造成环境污染。

[0003] 焦炉煤气燃烧排放或直接排放是一个非常严重的问题,既浪费资源,又污染环境,如何利用这一资源,进行转化,是一个非常重要的研究课题,例如 CN1919985A、CN1935956A、CN1952082A、CN1952083A、CN1952084A、CN101391935A、CN101607859A、CN101649232A、US4318997 专利均公开了用焦炉煤气分段催化甲烷化反应制备合成天然气的方法,CN101100622A、CN101597527A 公开了向焦炉煤气中补充 CO<sub>2</sub> 催化甲烷化制备合成天然气的方法,CN101391218A 公开了一种焦炉煤气直接甲烷化催化剂,但这些方法均存在技术上的不足,制备工艺复杂、时间长、能耗高,方法较落后,不能满足焦炉煤气在补充二氧化碳条件下进行甲烷化反应的高性能使用。

### 发明内容

[0004] 发明目的

[0005] 本发明的目的是针对背景技术的状况,以  $\gamma$  相氧化铝为载体,以碳化硅为吸波材料,以氧化镍为活性组分,以氧化铈为助剂,通过固相混合、微波加热分解,制得焦炉煤气甲烷化催化剂,以提高催化剂的活性、化学物理性能,扩大使用范围。

[0006] 技术方案

[0007] 本发明使用的化学物质材料为: $\gamma$  相氧化铝、硝酸镍、硝酸铈、碳化硅、氮气、冷却水,其组合用量如下:以克、毫升、厘米<sup>3</sup> 为计量单位

[0008]

γ相氧化铝: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	6.00g ± 0.01g
硝酸镍: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7.80g ± 0.01g
硝酸铈: $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	1.30g ± 0.01g
碳化硅: SiC	1.50g ± 0.01g
冷却水: $\text{H}_2\text{O}$	50000ml ± 100ml
氮气: $\text{N}_2$	50000cm <sup>3</sup> ± 100cm <sup>3</sup>

[0009] 制备方法如下:

[0010] (1). 精选化学物质材料

[0011] 对制备所需的化学物质材料要进行精选, 并进行质量纯度控制:

[0012]

γ相氧化铝:	固态固体	99.5%
硝酸镍:	固态固体	98.5%
硝酸铈:	固态固体	98.5%
碳化硅:	固态固体	99.5%
冷却水:	液态液体	90.0%
氮气:	气态气体	99.9%

[0013] (2). 研磨、过筛

[0014]

称取γ相氧化铝	6.00g ± 0.01g
称取硝酸镍	7.80g ± 0.01g
称取硝酸铈	1.30g ± 0.01g
称取碳化硅	1.50g ± 0.01g

[0015] γ相氧化铝和碳化硅分别用玛瑙研钵进行研磨, 然后用 100 目筛网过筛, 成细粉, 细粉颗粒直径 ≤ 0.15mm;

[0016] (3). 固相混合

[0017] 将研磨、过筛后的细粉, 按 γ相氧化铝: 硝酸镍: 硝酸铈: 碳化硅 = 60 : 78 : 13 : 15 的质量比例置于玛瑙研钵中进行研磨混合, 成固相混合细粉, 然后置放于石英坩锅中;

[0018] (4). 微波加热分解

[0019] 固相混合细粉的微波加热分解是在微波辐射加热炉中进行的,是在加热、抽真空、氮气保护、外水循环冷却状态下完成的;

[0020] ①将盛有固相混合细粉的石英坩锅置于微波辐射加热炉中的工作台上;

[0021] ②开启真空泵,抽取炉内空气,使炉内真空度达  $-0.09\text{MPa}$ ;

[0022] ③开启氮气阀,向炉内输入氮气,氮气输入速度为  $200\text{cm}^3/\text{min}$ ,使炉内压强恒定在  $-0.08\text{MPa}$ ,然后关闭氮气阀,停止输入氮气;

[0023] ④开启微波辐射加热器,使炉内温度由  $25^\circ\text{C}$  逐渐升温至  $380^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ,升温速度  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,在此温度恒温保温  $10\text{min} \pm 1\text{min}$ ,使固相混合细粉进行分解和化合反应;

[0024] ⑤在开启微波辐射加热的同时,开启水循环冷却管进行外水循环冷却;

[0025] ⑥固相混合细粉在加热、恒温保温、氮气保护、外水循环冷却状态下,将进行分解、化合反应,反应方程式如下:

[0026]  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{SiC} + \text{NiO}$

[0027]  $+ \text{CeO}_2 + \text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{NO}_2 \uparrow$

[0028] 式中: NiO :氧化镍

[0029]  $\text{CeO}_2$  :氧化铈

[0030]  $\text{NO}_2$  :二氧化氮

[0031]  $\text{H}_2\text{O}$  :水蒸汽

[0032] (5). 冷却

[0033] 关闭微波辐射加热器,在外水循环冷却下,固相混合细粉随炉自然冷却至  $25^\circ\text{C}$ ;

[0034] (6). 开炉取出产物

[0035] 关闭外水循环冷却管,停止外水冷却;

[0036] 取出石英坩锅,坩锅中的细粉即为终产物催化剂粉末;

[0037] (7). 检测、化验、分析、表征

[0038] 对制备的催化剂产物粉末的色泽、形貌、成分、化学物理性能、力学性能进行检测、分析、表征;

[0039] 用射线粉末衍射仪进行晶相分析;

[0040] 用扫描电子显微镜进行形貌分析;

[0041] 结论:催化剂为灰绿色粉末,产物活性组分氧化镍含量为  $19.67\%$ ,晶粒直径  $\leq 100\text{nm}$ ;

[0042] (8). 产物储存

[0043] 对制备的灰绿色粉体产物储存于无色透明的玻璃容器中,密闭储存,置于干燥、阴凉、洁净环境,要防水、防晒、防酸碱盐侵蚀,储存温度  $20^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ,相对湿度  $\leq 10\%$ 。

[0044] 有益效果

[0045] 本发明与背景技术相比具有明显的先进性,是针对焦炉煤气甲烷化的实际应用情况而制备的催化剂,是以  $\gamma$  相氧化铝为载体,以碳化硅为吸波材料,以氧化镍为活性组分,以氧化铈为助剂,采用研磨、过筛、固相混合、微波加热分解,最终合成灰绿色粉体催化剂,产物活性组分氧化镍含量为  $19.67\%$ ,晶粒尺寸小,直径  $\leq 100\text{nm}$ ,且分散均匀,与焦炉煤气混合,可快速甲烷化,使焦炉煤气能更好的应用,此制备方法工艺简单、易于操作、制备时间短、能耗低,材料配比合理、数据翔实准确、产物稳定性和抗结性能好,可以满足焦炉煤气在

补充二氧化碳条件下的甲烷化反应使用,是十分理想的制备用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法。

#### 附图说明

[0046] 图 1 为微波加热分解制备状态图

[0047] 图 2 为微波加热温度与时间坐标关系图

[0048] 图 3 为催化剂产物形貌图

[0049] 图 4 为催化剂衍产物射强度图谱

[0050] 图 5 为催化剂产物活性检测结果表

[0051] 图中所示,附图标记清单如下:

[0052] 1. 微波加热炉,2. 工作台,3. 微波发生器,4. 石英坩锅,5. 产物粉末,6. 真空泵,7. 真空管,8. 氮气瓶,9. 氮气管,10. 氮气阀,11. 氮气,12. 冷却水箱,13. 水冷管,14. 水泵,15. 电控箱,16. 显示屏,17. 指示灯,18. 微波控制器,19. 真空泵开关,20. 水泵开关,21. 导线,22. 炉腔,23. 观察窗,24. 红外测温计。

#### 具体实施方式

[0053] 以下结合附图对本发明做进一步说明:

[0054] 图 1 所示,为微波加热分解制备状态图,各部位置,联接关系要正确,按量配比,按序操作。

[0055] 制备所需的化学物质的量值是按预先设置的范围确定的,以克、毫升、厘米<sup>3</sup>为计量单位,当工业化制取时,以千克、升、米<sup>3</sup>为计量单位。

[0056] 催化剂的加热、煅烧、分解是在微波加热炉中进行的,是在加热、抽真空、氮气保护、外水循环冷却状态下完成的;

[0057] 在微波加热炉 1 内为炉腔 22,在炉腔 22 中间位置下部为工作台 2,在工作台 2 上置放石英坩锅 4,在石英坩锅 4 内为产物粉末 5;在微波加热炉 1 内的炉壁上为微波发生器 3;在微波加热炉 1 的左部设有真空泵 6,并通过真空管 7 连通微波加热炉 1 的炉腔 22;在微波加热炉 1 的左部设有氮气瓶 8,并通过氮气管 9、氮气阀 10 联通炉腔 22,炉腔 22 内由氮气 11 充填;在微波加热炉 1 的右部设有冷却水箱 12,冷却水箱 12 上设有水泵 14,水泵 14 泵出的水进入水冷管 13,水冷管 13 环绕微波加热炉 1,形成外水冷却循环;在微波加热炉 1 的左外部设有电控箱 15,在电控箱 15 上设有显示屏 16、指示灯 17、微波控制器 18、真空泵开关 19、水泵开关 20、并通过导线 21 与微波加热炉 1 内的微波发生器 3、真空泵 6、水泵 14 联接;在微波加热炉 1 的顶部设有观察窗 23 和红外测温计 24。

[0058] 图 2 所示,为微波加热温度与时间坐标关系图,微波加热由 25℃ 开始升温,即 A 点,以 10℃/min 的速度升至 380℃ ± 2℃,即 B 点,在此温度恒温、保温 10min ± 1min,即 B-C 区段,然后停止加热升温,使其随炉自然冷却至 25℃,即 D 点,加热温度与时间成正比。

[0059] 图 3 所示,为催化剂产物形貌图,图中可知,产物为灰绿色粉末,颗粒直径 ≤ 100nm,呈不规则堆积。

[0060] 图 4 所示,为催化剂产物衍射强度图谱,纵坐标为衍射强度,横坐标为衍射角 2θ,标准峰 37.248°、43.275°、62.878°、75.414°、79.407° 为氧化镍特征衍射峰,



标准峰 28.554°、33.081°、47.478°、56.334°、69.400° 为氧化铈特征衍射峰,标准峰 28.279°、39.491°、45.862°、67.032° 为氧化铝特征衍射峰,标准峰 34.061°、35.451°、41.383°、59.177°、60.024°、66.227°、73.261° 为碳化硅特征衍射峰。

[0061] 图 5 所示。为催化剂产物活性检测结果表,表中可知,催化剂具有良好的稳定性,对一氧化碳和二氧化碳具有较高的转化率,可以满足焦炉煤气在补充二氧化碳条件下的甲烷化反应使用,同时具有较高抗氧化能力和对烃类具有较高的转化率。

[0062] 实施例 1

[0063] 制备用于焦炉煤气甲烷化的催化剂,其化学物质配比可按:

[0064]

<b>γ相氧化铝: <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math></b>	<b>1.80g</b>
<b>硝酸镍: <math>\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>2.22g</b>
<b>硝酸铈: <math>\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>0.45g</b>
<b>碳化硅: <math>\text{SiC}</math></b>	<b>0.45g</b>

[0065] 制备方法与技术方案相同;

[0066] 制备好的催化剂各成分质量比为:  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  含量 60%, NiO 含量 19%,  $\text{CeO}_2$  含量 6%, SiC 含量 15%。

[0067] 实施例 2

[0068] 制备的用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的性能测定,方法如下:

[0069] 分析仪:上海海欣色谱有限公司 GC-950 型气相色谱仪,热导池检测器、色谱柱为碳分子筛 TDX-01、载气 Ar,主要分析转化气中的  $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、CO、 $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$ ;毛细管色谱柱为 Agilent PLOT  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,柱内径 0.35mm,柱长 50m,分析转化气中  $\text{C}_2$  及以上高级烃;

[0070] 原料焦炉煤气成分: $\text{H}_2$  占 57.46%、CO 占 6.90%、 $\text{CO}_2$  占 2.99%、 $\text{CH}_4$  占 25.80%、 $\text{C}_2\text{H}_6$  占 2.42%、 $\text{N}_2$  占 3.95%、 $\text{O}_2$  占 0.48%;

[0071] 在温度 400℃下,用氢气提压到 0.5MPa 将催化剂还原 4 小时,还原空速为  $2000\text{h}^{-1}$ ;还原结束后,断开氢气,通入焦炉煤气并补充相对于焦炉煤气气量 4%的二氧化碳,混合气总空速为  $16000\text{h}^{-1}$ ,在 350℃进行甲烷化反应;

[0072] 补充二氧化碳后混合气成分: $\text{H}_2$  占 55.25%、CO 占 6.63%、 $\text{CO}_2$  占 6.72%、 $\text{CH}_4$  占 24.81%、 $\text{C}_2\text{H}_6$  占 2.33%、 $\text{N}_2$  占 3.80%、 $\text{O}_2$  占 0.46%;

[0073] 结论:本发明的催化剂具有良好的稳定性,对一氧化碳和二氧化碳具有较高的转化率,可以满足焦炉煤气在补充二氧化碳条件下的甲烷化反应使用,同时具有较高抗氧化能力和对烃类具有较高的转化率,是十分理想的用于焦炉煤气甲烷化的催化剂的制备方法。

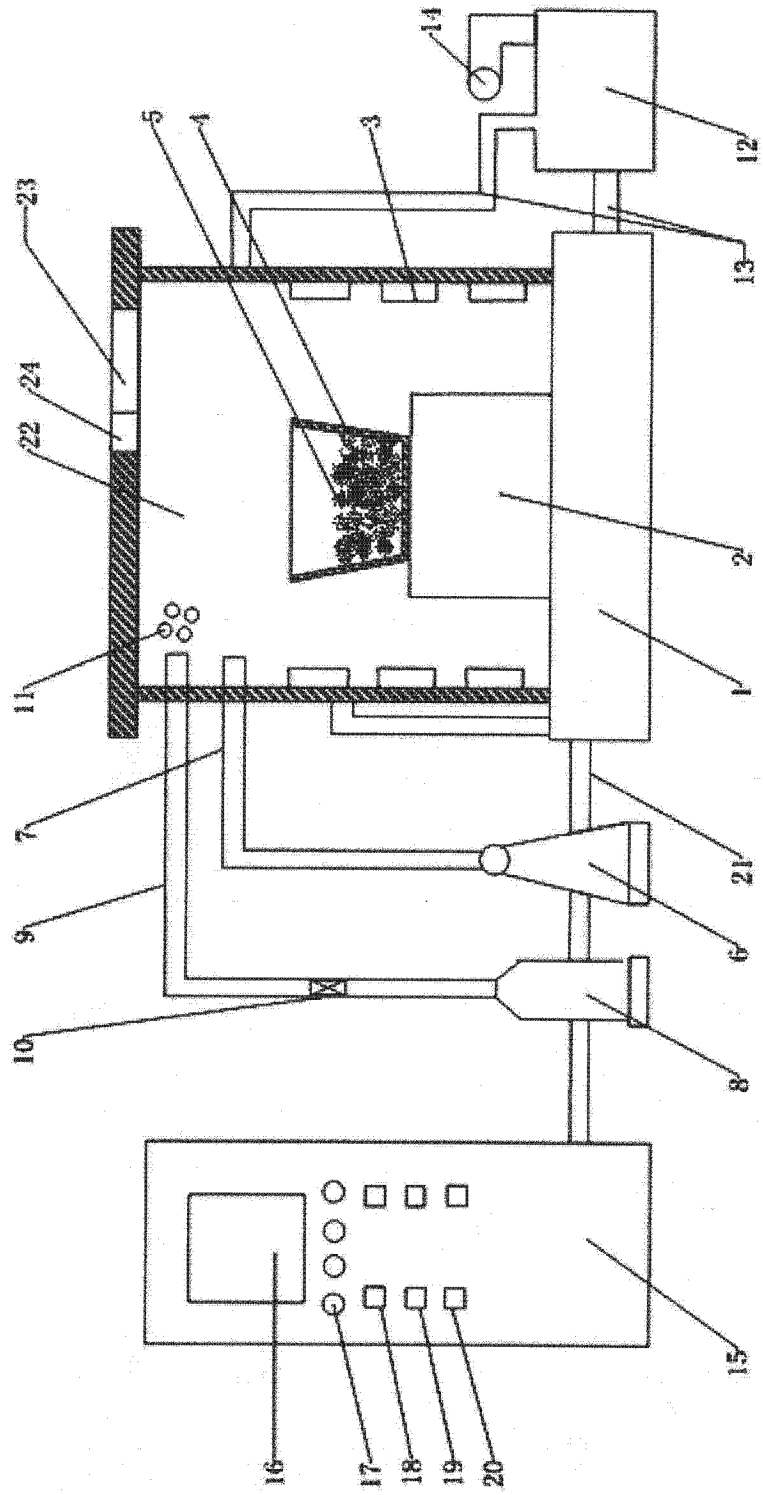


图 1

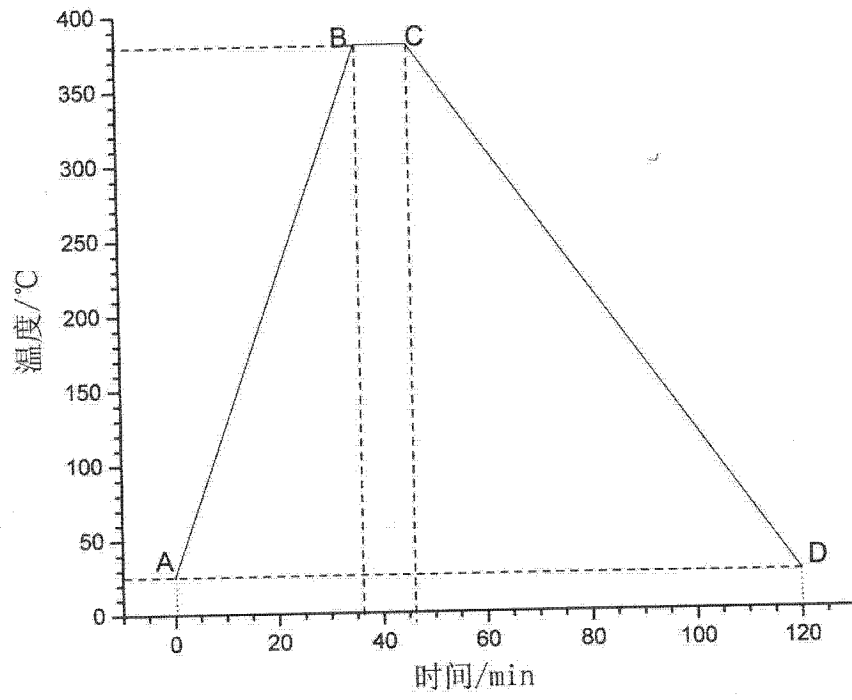


图 2

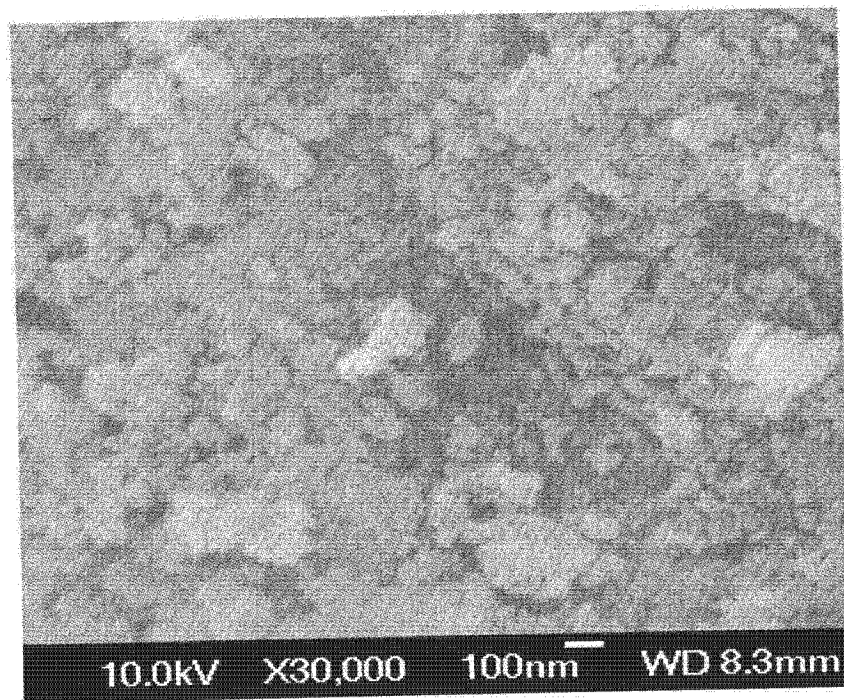


图 3

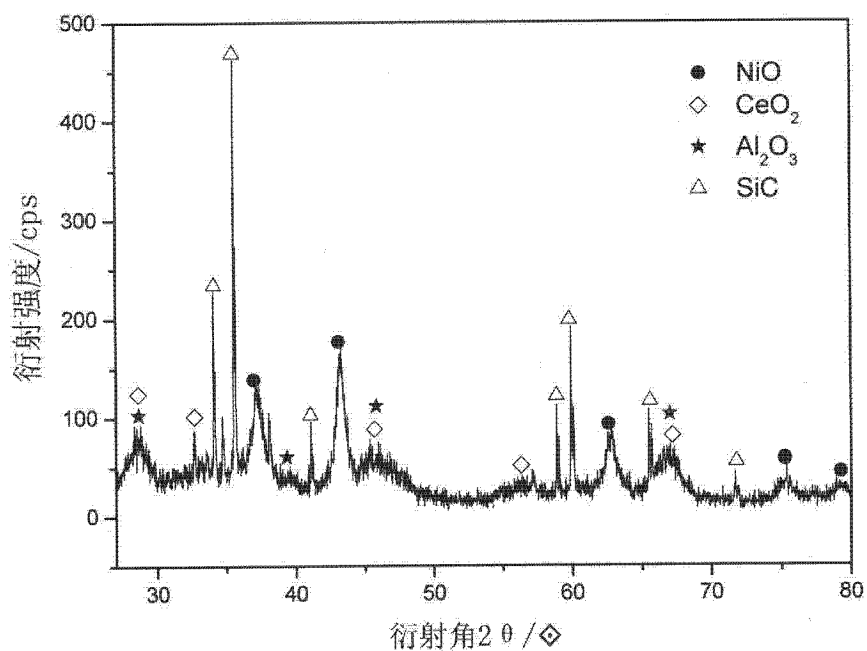


图 4

催化剂活性测定结果表

反应时间 (h)	产品气组成 (v%)						
	H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
10	16.94	<0.02	<0.2	76.00	<0.5	7.07	0
20	16.93	<0.02	<0.2	76.01	<0.5	7.06	0
40	16.91	<0.02	<0.2	76.03	<0.5	7.06	0
60	16.84	<0.02	<0.2	76.08	<0.5	7.08	0
80	16.99	<0.02	<0.2	75.94	<0.5	7.07	0
100	17.07	<0.02	<0.2	75.88	<0.5	7.05	0
150	17.12	<0.02	<0.2	75.84	<0.5	7.04	0
200	16.99	<0.02	<0.2	75.96	<0.5	7.05	0

图 5