

PŘEMĚNA VODÍKU A OXIDU UHLIČITÉHO NA METHAN

Tomáš Hlinčík, Karel Ciahotný, Viktor Tekáč, Stanislav Vagaský a Erlisa Baraj

VŠCHT Praha, Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší, Technická 5, 166 28 Praha 6
e-mail: Tomas.Hlincik@vscht.cz

Článek popisuje teoretické základy katalytické hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem na methan a dále pak laboratorní experimenty provedené v této oblasti s cílem posouzení schopnosti katalyzátoru na bázi niklu katalyzovat účinně tuto hydrogenační reakci a s cílem posouzení citlivosti daného katalyzátoru na sloučeniny síry, které mohou být přítomny v reagující směsi plynů. K danému účelu byla sestavena laboratorní tlaková aparatura, na které probíhaly testy niklového katalyzátoru k methanizaci vodíku a oxidu uhličitého za různých experimentálních podmínek. Následně byl katalyzátor deaktivován pomocí SO_2 a použit k opakovanému testování methanizační reakce za stejných podmínek. Bylo zjištěno, že katalyzátor po deaktivaci SO_2 má podstatně nižší katalytickou aktivitu pro methanizační reakci, avšak je schopen postupně regenerace v prostředí vodíku. Sírné sloučeniny zachycené na katalyzátoru se postupně uvolňují do produkovaného plynu.

Klíčová slova: methanizace, vodík, oxid uhličitý, sírné sloučeniny, deaktivace

Došlo 26. 1. 2015, přijato 24. 2. 2015

1. Úvod

Proces katalytické přeměny vodíku a oxidu uhličitého na methan byl objeven před více než 100 lety Sabatierem [1]. Jeho velký technický rozvoj však nastal až v poslední době, kdy jsou k dispozici levné zdroje vodíku a ekonomicky se proces stává konkurenceschopným jiným procesům získávání methanu.

Relativně levným zdrojem vodíku je např. vodík vyrobený z přebytků el. energie v distribučních sítích elektrolyzou vody. Tyto přebytky el. energie jsou způsobeny kolísáním výkonu obnovitelných zdrojů, zejména fotovoltaických a větrných elektráren.

Protože pro použití vodíku jako paliva není v současné době vybudována dostatečná infrastruktura, nabízí se zde možnost přeměny vyrobeného vodíku na methan jeho reakcí s oxidem uhličitým a použitím methanu v distribučních sítích zemního plynu, nebo jako stlačený zemní plyn pro pohon motorových vozidel.

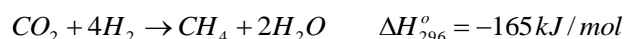
První významná technologie pracující na tomto principu v Evropě je v provozu od r. 2013 ve Werlte (Německo) [2]. Zařízení bylo zrealizováno s podporou firmy Audi, která nabízí vyrobený methan jako palivo pro pohon svých automobilů Audi e-gas. Elektrolyzéry v závodě ve Werlte mají max. příkon 6 MW; roční produkce methanu je asi 1000 t (1 400 000 Nm³); pro výrobu tohoto množství methanu se spotřebuje až 2800 t CO₂. Počítá se s tím, že výhledově se bude používat CO₂ získaný ze spalin fosilních paliv.

V ÚJV Řež je k dispozici tlakový elektrolyzér vody umožňující výrobu vodíku o tlaku až 1,6 MPa. Elektrolyzér je napájen elektřinou vyrobenou ve fotovoltaických člancích. Vyrobený vodík by bylo možné mimo jiné využít také k přeměně na methan s využitím Sabatierovy reakce. Tato problematika je zkoumána v rámci grantového projektu TAČR TA04021669 Methanizace vodíku a oxidu uhličitého, jehož řešitelem je Ústav plynárenství, koksochemie a ochrany ovzduší VŠCHT

Praha a spoluřešitelem ÚJV Řež. Cílem projektu je doplnit tlakový elektrolyzér v ÚJV Řež o methanizační jednotku schopnou z vodíku vyrobeného elektrolyzou vody za zvýšeného tlaku produkovat methan.

2. Teoretické základy methanizace vodíku

Historie methanizace vodíku se odvíjí od roku 1900, kdy francouzský chemik Paul Sabatier začal zkoumat reakci vodíku s oxidem uhličitým nebo oxidem uhelnatým za použití různých katalyzátorů. Při prvních experimentálních pokusech byl oxid uhličitý v přítomnosti vodíku úspěšně přeměněn na methan za použití katalyzátoru na bázi niklu. Reakce probíhá podle následující rovnice:



I přesto, že je reakce exotermní, je potřebná určitá počáteční aktivační energie k zahájení reakce. Za ideální poměr H₂:CO₂ pro dosažení co nejvyšší konverze reagujících složek na methan je všeobecně považován poměr CO₂ a H₂ 1:4, což odpovídá stechiometrii dané reakce [3, 4].

Methanizace je vysoce exotermní reakce spojená se zmenšováním objemu, z čehož vyplývá, že největší výtěžky jsou dosaženy při nižších teplotách a vysokých tlacích. Například abychom dosáhli výtěžek methanu nad 98 %, reakce musí probíhat při tlaku nejméně 2 MPa a teplotě pod 300 °C [5, 6].

2.1. Katalyzátory používané pro methanizaci vodíku

V pracích Sabatiera a Senderensa bylo zjištěno, že nikl a kobalt jsou velmi účinné methanizační katalyzátory [1]. Později byly zkoumány také jiné kovy, jako například železo, molybden, wolfram, ruthenium [7-10]. Nikl je jako katalyzátor methanizace vynikající, je relativně levný, velmi aktivní, má velký povrch a především

má největší selektivitu vůči methanu. Avšak jeho hlavní nevýhodou je jeho citlivost na sirné sloučeniny, které působí jako katalytický jed. Sirné sloučeniny jsou však katalytickým jedem skoro pro všechny katalyzátory s výjimkou molybdenu, který ale obvykle vykazuje jenom průměrnou katalytickou aktivitu při methanizaci vodíku.

Při použití kobaltu jako katalyzátoru bylo pozorováno usazování většího množství uhlíku na povrchu katalyzátoru, než při použití niklu [11, 12]. Usazování velkého množství uhlíku na povrchu katalyzátoru způsobuje deaktivaci katalyzátoru.

Ruthenium bylo v počátečních fázích studie methanizace považováno za velmi aktivní katalyzátor, ale vysoká cena tohoto materiálu zpočátku bránila jeho širokému využití [7]. Vzhledem k jeho vysoké ceně bylo ruthenium vždy testováno nanášené na nosiči a nikdy jako čistý kov. Ruthenium je považováno za nejúčinnější ušlechtilý kov pro syntézu CH_4 .

Rhodium je další kov, který se používá pro methanizaci CO a CO_2 [12]. Bylo pozorováno, že za podobných reakčních podmínek selektivita vůči CH_4 při methanizaci CO_2 je téměř 100 %, zatímco při methanizaci CO je nižší, pouze kolem 90 %.

Bylo zjištěno, že methanizace CO_2 v přítomnosti katalyzátoru $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ je možná i při nízkých teplotách. Katalyzátor se však nejdříve musí redukovat při vysokých teplotách. Při použití neredukovaného katalyzátoru, bez ohledu na koncentraci Rh , nebyla pozorována žádná tvorba methanu [13 - 15].

Dále bylo pozorováno, že platina a palladium nejsou aktivní katalyzátory při methanizaci CO a CO_2 . Aktivita ušlechtilých kovů při methanizaci vodíku klesá v pořadí $\text{Ru} \gg \text{Rh} > \text{Pt}, \text{Pd}$ [16, 17].

3. Experimentální část

3.1. Laboratorní aparatura pro testování katalyzátorů na methanizaci vodíku

Pro testování methanizace vodíku a oxidu uhličitého s použitím různých katalyzátorů byla na VŠCHT Praha sestavena pokusná laboratorní aparatura umožňující sledování průběhu dané reakce vodíku a oxidu uhličitého za různých experimentálních podmínek (teplota, tlak, katalyzátor, doba zdržení směsi v reaktoru).

Aparatura je navržena pro teploty do $500\text{ }^\circ\text{C}$ a tlaky až do 8 MPa. Ke stavbě exponovaných částí aparatury byly použity výhradně stavební prvky Swagelok. Zařízení je postaveno v eloxované hliníkové konzole, jednotlivé prvky aparatury jsou spojeny 6 mm nerezovou kapilárou Swagelok.

Pro testování katalyzátorů byla použita modelová směs plynů připravená v tlakové lahvi (80 % obj. vodíku a 20 % obj. CO_2). Tlak modelového plynu v tlakové lahvi je 15 MPa. Modelový plyn z tlakové lahve je regulován na požadované hodnoty průtoku a tlaku (průtok až 10 l/min při daném tlaku plynu; tlak 0,6 – 8 MPa). Kontrolní měření tlaku na různých místech aparatury se provádí dvěma manometry měřícími v rozsahu

0 - 10 MPa a 0 – 1 MPa, které jsou umístěny před a za regulačním jehlovým ventilem. V jednotlivých úsecích experimentálního zařízení jsou umístěny bezpečnostní kulové ventily pro rychlé odtlakování příslušných částí aparatury. Průtok plynu v laboratorní aparatuře je nastaven pomocí jehlového ventilu umístěného na konci celé tratě proudícího plynu. Měření objemového průtoku plynu vystupujícího z aparatury je kontrolováno pomocí membránového plynoměru typu G4 od firmy Actaris. Jednotlivé regulační a měřicí prvky zařízení jsou ovládány digitální programovatelnou a napájecí jednotkou, která je připojena přes rozhraní RS 232 do počítače.

Regulace tlaku plynu je prováděna pomocí regulátoru od firmy Bronkhorst. Rozsah regulátoru byl navržen na přetlak 0,6 – 8 MPa, přičemž tlak plynu vstupujícího do regulátoru je navržen na přetlak 10 MPa. Tento tlak je nastaven na membránovém regulátoru tlaku plynu umístěném na tlakové lahvi obsahující modelovou směs plynů.

Měření průtoku plynu laboratorní aparaturou je realizováno pomocí teplotně hmotnostního průtokoměru od firmy Bronkhorst. Průtokoměr přepočítává naměřený hmotnostní průtok plynu na objemový průtok plynu. Je navržen na průtoky plynu 0 – 10 l/min při provozních podmínkách.

Předehřev plynu pro methanizaci je prováděn v trubkovém předehříváči umístěném v peci s regulátorem teploty CLARE 4.0. Trubkový předehříváč má délku 80 cm a průměr 3,5 cm, jeho objem je $0,77\text{ dm}^3$. Uvnitř trubkového předehříváče jsou umístěny skleněné kuličky z důvodu zvýšení teplosměnné plochy a tím i rychlosti přestupu tepla do plynu. Pec, která zajišťuje ohřev proudícího plynu, je schopna vyhřát vnitřní prostor předehříváče až na teplotu $1\ 000\text{ }^\circ\text{C}$.

Samotná methanizační reakce probíhá v trubkovém reaktoru, který má délku 15 cm a průměr 3 cm. Tloušťka stěny reaktoru je 4 mm, objem reaktoru je 106 ml. Tento reaktor je opatřen dvěma ochrannými trubkami z nerezové oceli. První trubka o průměru 10,8 cm, délce 18,5 cm a tloušťce stěny 3 mm, druhá trubka o průměru 11,4 cm, délce 18,5 cm a tloušťce stěny 3 mm. Do těchto ochranných trubek je zasunut konec horkovzdušné pistole zajišťující ohřev reaktoru před naběhnutím methanizační reakce. V ochranných trubkách byly vytvořeny tři otvory o průměru 3 cm v horní části a tři otvory o stejném průměru v dolní části pro zajištění dostatečného proudění horkého vzduchu z horkovzdušné pistole a zajištění možnosti chlazení reaktoru po spuštění exotermní methanizační reakce.

Pomocí horkovzdušné pistole se zajišťuje tepelná energie potřebná pro vyhřátí methanizačního reaktoru na reakční teplotu potřebnou pro rozběhnutí methanizační reakce. Horkovzdušná pistole Steinel, typ HL 2010 E umožňuje nepřímý ohřev reaktoru proudem horkého vzduchu s teplotou regulovatelnou v krocích po $10\text{ }^\circ\text{C}$. Minimální teplota vzduchu je $50\text{ }^\circ\text{C}$, maximální pak $600\text{ }^\circ\text{C}$. Toto zařízení má také funkci chlazení v případě, že by bylo potřeba reaktor ochlazovat z důvodu

vývinu velkého množství tepla z probíhající exotermní methanizační reakce.

Chlazení plynu za reaktorem je realizováno v tlakové chladicí nádobě umístěné v termostatu. Tlaková nádoba od firmy Protos je dimenzována na tlak 8 MPa, objem tlakové nádoby je 0,55 dm³. Do tlakové nádoby je zasunuta trubka o průměru 6 mm, která dosahuje do poloviny výšky nádoby.

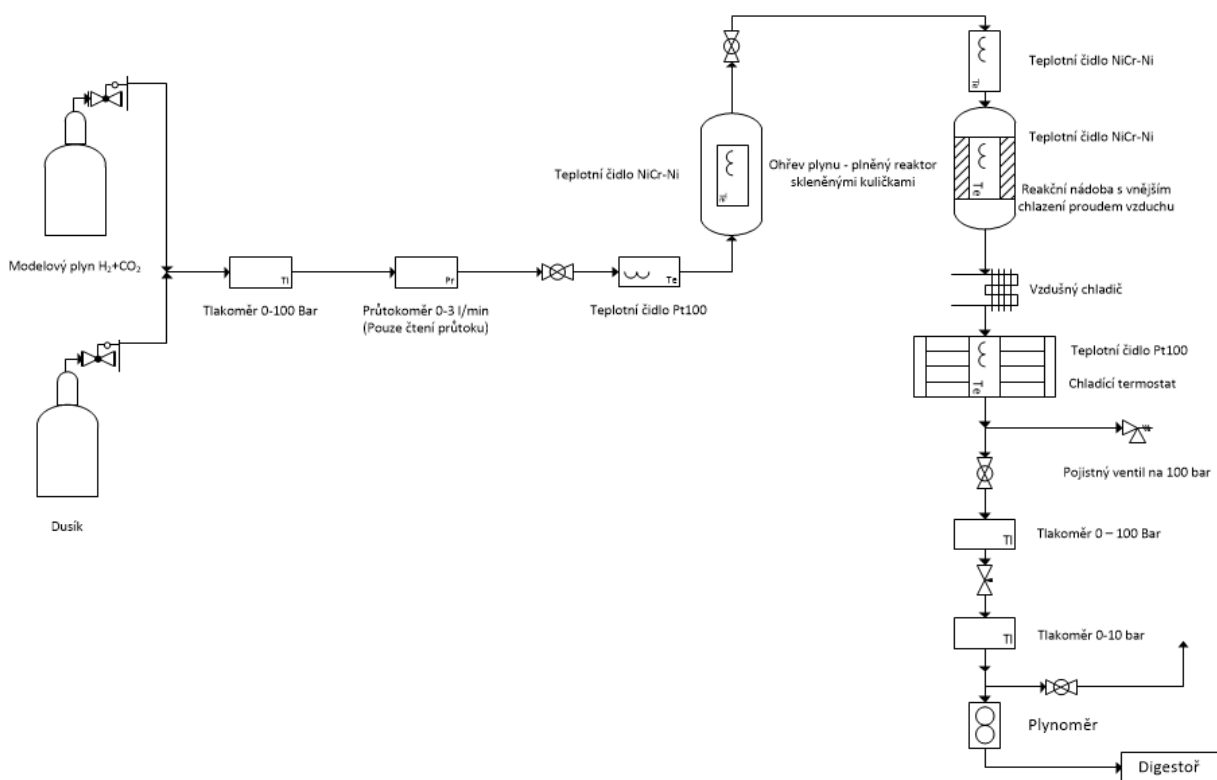
Tlaková nádoba je umístěna v termostatu F 32-ME od firmy Julabo. Termostat je schopen pracovat v teplotním rozmezí od -32 do 200 °C. Při laboratorním měření jsou teploty chladicí kapaliny v termostatu

nastavovány na teploty pod 0 °C, tak aby docházelo k účinnému vylučování vody z plynné fáze.

Kontrolní měření průtoku plynu vystupujícího z aparatury je realizováno pomocí membránového plynoměru typ G4 od firmy Actaris.

Pro analýzu plynu vystupujícího z methanizačního reaktoru byl použit analyzátor Multitec 540 od firmy Sewerin, který je vybaven infračervenými a elektrochemickými senzory. Tento analyzátor měří koncentrace několika složek plynů najednou (methan, CO₂, kyslík, sulfan).

Aparatura je schématicky znázorněna na obr. 1.



Obr. 1 Schéma pokusné laboratorní aparatury pro testování methanizace vodíku a oxidu uhličitého

Fig. 1 Diagram of experimental setup for testing methanation of hydrogen with carbon monoxide

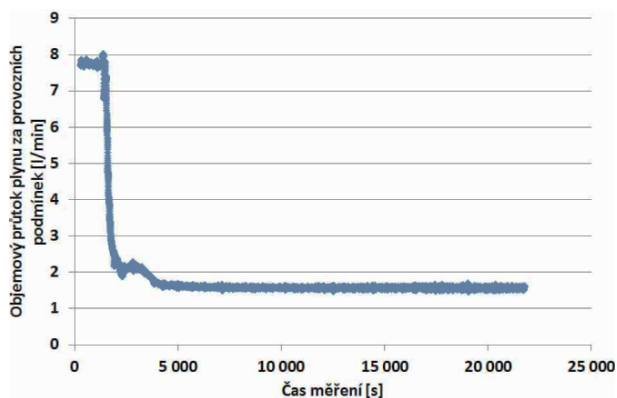
3.2. Postup měření

Na základě literární rešerše byl k testům methanizace vybrán katalyzátor na bázi niklu. Pro měření byl použit katalyzátor v tabletách o průměru a délce 5 x 5 mm. Do reaktoru bylo vloženo 134,4 g katalyzátoru. Průtok modelové směsi plynů (80 % obj. vodíku a 20 % obj. oxidu uhličitého) byl nastaven na hodnotu 8 l/min. Přetlak v experimentální aparatuře byl nastaven na 2 MPa. Teploty byly nastaveny na hodnoty 360 °C, 280 °C a 256 °C.

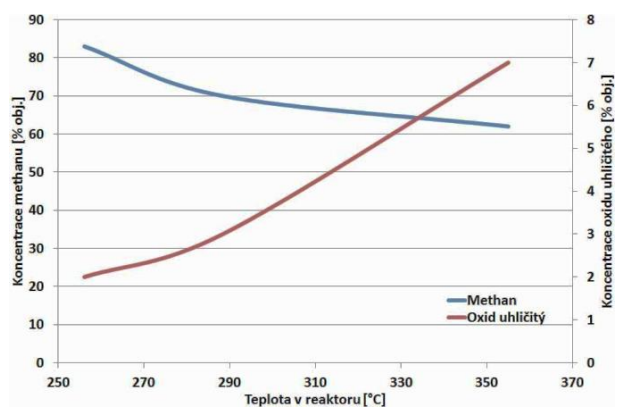
Methanizační reakce je reakcí exotermní, proto se počítalo s tím, že bude potřeba celý reaktor chladit. Po rozběhnutí reakce se reaktor zahřál a po vypnutí přívodu teplého vzduchu z horkovzdušné pistole probíhal celý proces autotermně (nebylo potřeba dodávat dodatečně

teplot vnějším zdrojem a ani žádné teplo odvádět nuceným chlazením). Při náběhu reakce také došlo vlivem probíhající reakce k významnému snížení průtoku plynu na výstupu z reaktoru na hodnotu cca 1,5 l/min. To lze vysvětlit snížením objemu v důsledku probíhající methanizační reakce, při které vznikala voda, která se z plynu odlučovala v kondenzátoru umístěném v termostatu. Změna průtoku plynu během pokusu je zobrazena na obrázku 2.

Průběh methanizační reakce byl sledován pomocí analyzátoru Multitec 540. Výsledky analýz jsou zobrazeny na obrázku 3. V grafu je zobrazena závislost koncentrace methanu a CO₂ v produkovaném plynu na teplotě v reaktoru.



Obr. 2 Průtok plynu vystupujícího z reaktoru před a po naběhnutí methanizační reakce
Fig. 2 Reactor off-gas flow rate before and after methanation startup



Obr. 3 Složení plynu vystupujícího z reaktoru při různých reakčních teplotách
Fig. 3 Reactor off-gas composition at different reaction temperatures

Další laboratorní experimenty byly prováděny na katalyzátoru, který byl před samotným testováním vystaven působením plynné směsi obsahující SO₂ při teplotě 250 °C. Poté byla měřena jeho reakční aktivita v experimentální aparatuře.

Postup nasíření katalyzátoru

Katalyzátor na bázi niklu byl vložen do trubkového reaktoru, který byl poté umístěn do pece vyhřáté na 250 °C. Následně byl do trubkového reaktoru přiveden modelový plyn, který měl složení podobné složení spalin z tepelných elektráren: 13 % obj. oxidu uhličitého, 7 % obj. kyslíku, 0,24 % obj. oxidu siřičitého, zbytek tvořil dusík. Průtok plynné směsi trubkovým reaktorem byl 255 l/h. Celkový objem modelového plynu, který byl použit k nasíření katalyzátoru, činil 1,0838 m³ (za tlaku 101325 Pa a teploty 25 °C). Nasířený katalyzátor byl podroben stanovení obsahu síry, které bylo provedeno pomocí elementárního analyzátoru Flash elemental analyser 1112. Výsledky stanovení obsahu síry ve vzorcích nasířeného katalyzátoru jsou uvedeny v tabul-

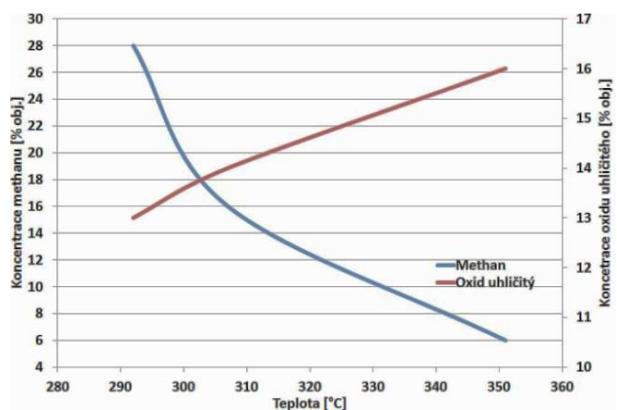
ce 1. Z tabulky je zřejmé, že po nasíření vzrostl obsah síry ve vzorku katalyzátoru na 1,2 % hm. Po nasíření katalyzátoru došlo ke snížení aktivní plochy katalyzátoru (stanovené metodou BET) ze 189 m²/g na 98 m²/g.

Tab. 1 Obsah síry, dusíku, uhlíku a vodíku ve vzorcích nasířeného katalyzátoru

Tab 1 Content of sulfur, nitrogen, carbon, and hydrogen in SO₂ pretreated catalyst from different parts of catalyst bed

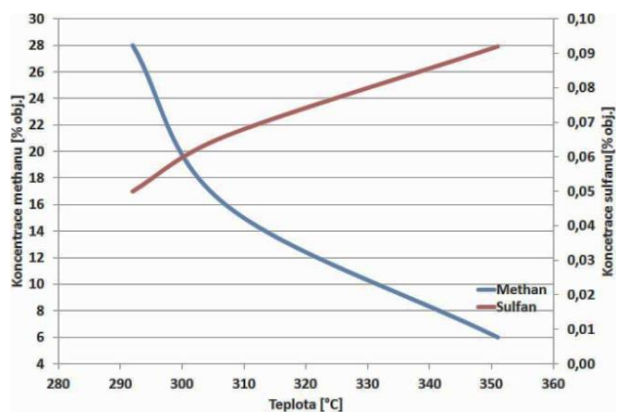
Označení vzorku	N	C	H	S
	[% hm.]			
z konce reaktoru	0,00	3,25	0,54	1,158
ze středu reaktoru	0,00	3,37	0,47	1,236
ze začátku reaktoru	0,00	3,00	0,68	1,239

Vzorek katalyzátoru po nasíření o stejné hmotnosti jako při měření bez nasíření (134,4 g) byl vložen do reaktoru a testován za stejných podmínek, jako při pokusech před nasířením. Výsledky měření jsou zobrazeny na obrázcích 4 a 5.



Obr. 4 Složení plynu vystupujícího z reaktoru při různých reakčních teplotách a použití katalyzátoru po nasíření

Fig. 4 Reactor off-gas composition at different reaction temperatures after catalyst pretreatment with SO₂



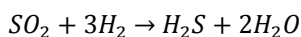
Obr. 5 Obsah sulfanu v plynu z reaktoru při různých reakčních teplotách a použití katalyzátoru po nasíření
Fig. 5 Concentration of hydrogen sulfide in reactor off-

gas at different reaction temperatures after catalyst pre-treatment with

4. Výsledky a diskuse

Sestavená laboratorní aparatura pro testování katalyzátorů pro methanizaci vodíku a oxidu uhličitého prokázala dobrou funkčnost za složitých experimentálních podmínek (vysoké teploty a tlaky). Při testování katalyzátoru na bázi niklu byla potvrzena vysoká katalytická aktivita tohoto katalyzátoru. Při teplotě katalytického reaktoru 255 °C bylo dosaženo nejvyšší koncentrace methanu v plynu vystupujícím z reaktoru 83 % obj.; při zvyšování teploty katalytického reaktoru docházelo k poklesu koncentrace methanu v plynu za reaktorem; nejnižší koncentrace methanu 62 % obj. bylo dosaženo při nejvyšší teplotě katalytického reaktoru (355 °C). V případě oxidu uhličitého je změna konverze s teplotou obdobná, tzn. nejvyšší koncentrace oxidu uhličitého byla naměřena při teplotě 355 °C (7 % obj.) a nejnižší při teplotě 255 °C (2 % obj.). Koncentrace CO₂ v plynné směsi vstupující do methanizačního reaktoru činila při všech pokusech 20 % obj. Tedy konverze oxidu uhličitého byla při nejnižší měřené teplotě katalytického reaktoru (255 °C) 90 %. Tyto výsledky korespondují s údaji uváděnými v odborné literatuře, které jsou typické pro exothermní reakce.

Při testování nasířeného katalyzátoru (1,2 % síry) za stejných podmínek byl pozorován významný pokles katalytické aktivity nasířeného katalyzátoru (pokles konverze oxidu uhličitého a vodíku na methan). To lze vysvětlit adsorpcí oxidu siřičitého během procesu nasíření na povrchu katalyzátoru a tím snížení reakční plochy katalyzátoru. Během pokusu s nasířeným katalyzátorem byly naměřeny vysoké koncentrace sulfanu v plynu vystupujícím z reaktoru. V důsledku zahřátí katalyzátoru došlo k redukci nasorbovaného oxidu siřičitého na katalyzátoru reakcí s vodíkem za vzniku sulfanu podle následující rovnice:



Při teplotě katalytického reaktoru 255 °C činila konverze CO₂ při použití nasířeného katalyzátoru pouze 25 %, při teplotě 355 °C byla koncentrace CO₂ v plynu za katalytickým reaktorem dokonce 26 % obj., což je hodnota vyšší, než koncentrace CO₂ v plynu vstupujícím do katal. reaktoru (20 % obj.). Z toho je zřejmé, že v případě nasířeného reaktoru dochází k významné spotřebě vodíku v katal. reaktoru a tím k nárůstu koncentrace CO₂ v plynu za reaktorem.

Z dosažených výsledků je zřejmé, že oxid siřičitý významným způsobem snižuje katalytickou aktivitu niklového katalyzátoru. Pro ověření a lepší zdokumentování tohoto negativního jevu budou další experimentální testy prováděny s modelovou směsí plynů, která bude kromě vodíku a CO₂ obsahovat také určitý podíl SO₂ (do 1 %). Tato směs bude lépe modelovat případ, kdy jako CO₂ pro methanizaci bude používán CO₂ za-

chycený ze spalin fosilních paliv. Tento CO₂ bude téměř vždy znečištěn přítomným SO₂.

5. Závěr

V laboratorních podmínkách byl testován katalyzátor na bázi niklu pro methanizaci vodíku a oxidu uhličitého. Testy probíhaly s použitím modelové směsi plynů obsahující 20 % obj. CO₂ a 80 % obj. H₂ při tlaku plynu 2,0 MPa a teplotách katalytického reaktoru pohybujících se v rozmezí od 255 °C do 355 °C.

Nejvyšší konverze oxidu uhličitého na methan 90 % bylo dosaženo při nejnižší teplotě katalytického reaktoru 255 °C. Při zvýšení teploty katal. reaktoru na 355 °C došlo k poklesu konverze CO₂ na methan na cca 70 %.

Významné snížení katalytické aktivity katalyzátoru bylo pozorováno po jeho nasíření s použitím směsi plynů obsahující SO₂. Při nasíření katalyzátoru došlo ke zvýšení obsahu síry v katalyzátoru na 1,2 %.

Při testování nasířeného katalyzátoru byl pozorován významný pokles jeho katalytické aktivity (snížení konverze CO₂ při teplotě 255 °C na 25 % z původních 90 % před nasířením katalyzátoru). Současně však byly zaznamenány vysoké koncentrace sulfanu v plynu za reaktorem, což potvrzuje snahu katalyzátoru o regeneraci a postupné odstranění siřiných sloučenin z povrchu katalyzátoru.

Proto bude další testování katalyzátoru na bázi niklu prováděno s plynnou směsí obsahující kromě CO₂ a H₂ také určitý podíl SO₂, aby bylo možné lépe popsat mechanismus deaktivace katalyzátoru.

Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou TAČR (projekt TA04021669 Methanizace vodíku a oxidu uhličitého). Autoři příspěvku děkují TAČR za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.

6. Literatura

1. Sabatier, P.S., J. B., New synthesis of methane. Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences, 1902. 134: p. 514-516.
2. <http://www.greencarcongress.com/2013/06/audi-20130625.html> (staženo 10. 1. 2015)
3. Karn, F.S., J.F. Shultz, and R.B. Anderson, Hydrogenation of Carbon Monoxide and Carbon Dioxide on Supported Ruthenium Catalysts at Moderate Pressures. I&EC Product Research and Development, 1965. 4(4): p. 265-269.
4. Brooks, K.P., et al., Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactors. Chemical Engineering Science, 2007. 62(4): p. 1161-1170.
5. Hoekman, S.K., et al., CO₂ recycling by reaction with renewably-generated hydrogen. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2010. 4(1): p. 44-50.

6. Centi, G. and S. Perathoner, Opportunities and prospects in the chemical recycling of carbon dioxide to fuels. *Catalysis Today*, 2009. 148(3–4): p. 191-205.
7. Eckle, S., H.-G. Anfang, and R.J.r. Behm, Reaction Intermediates and Side Products in the Methanation of CO and CO₂ over Supported Ru Catalysts in H₂-Rich Reformate Gases†. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2010. 115(4): p. 1361-1367.
8. Andersson, M.P., et al., Structure sensitivity of the methanation reaction: H₂-induced CO dissociation on nickel surfaces. *Journal of Catalysis*, 2008. 255(1): p. 6-19.
9. Schlereth, D. and O. Hinrichsen, A fixed-bed reactor modeling study on the methanation of CO₂. *Chemical Engineering Research and Design*, 2014. 92(4): p. 702-712.
10. Akpan, E., et al., Kinetics, experimental and reactor modeling studies of the carbon dioxide reforming of methane (CDRM) over a new – catalyst in a packed bed tubular reactor. *Chemical Engineering Science*, 2007. 62(15): p. 4012-4024.
11. Pennline, H.W., R.R. Schehl, and W.P. Haynes, Operation of a Tube Wall Methanation Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1979. 18(1): p. 156-162.
12. Mills, G.A. and F.W. Steffgen, Catalytic Methanation. *Catalysis Reviews*, 2006. 8(1): p. 159-210.
13. Peebles, D.E., D.W. Goodman, and J.M. White, Methanation of carbon dioxide on nickel(100) and the effects of surface modifiers. *The Journal of Physical Chemistry*, 1983. 87(22): p. 4378-4387.
14. Cratty, L.E. and W.W. Russell, Nickel, Copper and Some of their Alloys as Catalysts for the Hydrogenation of Carbon Dioxide¹. *Journal of the American Chemical Society*, 1958. 80(4): p. 767-773.
15. Falconer, J.L. and A.E. Zağli, Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst. *Journal of Catalysis*, 1980. 62(2): p. 280-285.
16. Aziz, M.A.A., et al., Highly active Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO₂ methanation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014. 147: p. 359-368.
17. Abelló, S., C. Berruenco, and D. Montané, High-loaded nickel–alumina catalyst for direct CO₂ hydrogenation into synthetic natural gas (SNG). *Fuel*, 2013. 113: p. 598-609.

Summary

Tomáš Hlinčík, Karel Ciahotný, Viktor Tekáč, Stanislav Vagaský and Erlisa Baraj
University of Chemistry and Technology, Prague

The conversion of hydrogen and carbon dioxide to methane

In this work the theoretical foundations of the catalytic hydrogenation of carbon dioxide with hydrogen to methane, are described. Additionally the laboratory experiments carried out aiming to assess the ability of nickel-based catalyst to catalyse hydrogenation reaction as well as to assess the sensitivity of the catalyst to sulphur compounds that may be present in the reaction gas mixture, are reported. A laboratory apparatus, which was used to test nickel based catalyst for the methanation of hydrogen and carbon dioxide under different experimental conditions, was constructed. The catalyst was then deactivated using SO₂ containing gas and subsequently tested in the apparatus under the same reaction conditions applied for the catalyst before deactivation. After deactivation a substantial decrease on catalytic activity for the methanation reaction, was observed. However, the catalyst can gradually regenerate in a hydrogen atmosphere. The created sulphur compounds are then gradually released along with the produced gas.