# SYNTÉZA KATALYZÁTORŮ PRO METHANIZAČNÍ REAKCI

Veronika Šnajdrová, Tomáš Hlinčík, Lenka Jílková, Veronika Vrbová, Karel Ciahotný

Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6 e-mail: snajdrov@vscht.cz

Příspěvek se zaměřuje na syntézu a charakterizaci vybraných katalyzátorů vhodných pro methanizaci oxidu uhličitého vodíkem. Jako nosič všech studovaných katalyzátorů byl použit boehmit kalcinovaný při teplotě 500 °C. Na tento nosič byly posléze naneseny následující katalyzátory: Ni, Ni-Co a Ni-Mo. V první části se článek zabývá detailním popisem syntézy a vlastností nosiče katalyzátorů. V druhé části jsou uvedeny postupy přípravy jednotlivých katalyzátorů včetně jejich následné charakterizace. V závislosti na počtu impregnací jsou sledovány tyto parametry: zastoupení aktivního prvku/prvků, BET povrch katalyzátoru a celkový objem pórů.

Klíčová slova: methanizace; nikl; katalyzátor; syntéza

Došlo: 23. 10. 2017, přijato: 4. 12. 2017

# 1. Úvod

Katalytická hydrogenace oxidu uhličitého vodíkem na methan je známa více než 100 let a je často označována jako Sabatierova reakce, která je popsána následující rovnicí:

 $4H_2 + CO_2 \leftrightarrow CH_4 + 2H_2O \quad \Delta H_{298K} = -165 kJ/mol$  (1)

Tato reakce je reversibilní a exotermní. Ovšem pro zahájení reakce je zapotřebí dodání počáteční aktivační energie [1].

Mezi důležité parametry pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého vodíkem, patří volba vhodného nosiče, katalyzátoru a molárního poměru H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>. O volbě nosiče a katalyzátoru bude pojednáno v následující kapitole. Dalším důležitým faktorem pro methanizační reakci je molární poměr H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub>. Poměr H<sub>2</sub>:CO<sub>2</sub> silně ovlivňuje složení konečného produktu. Nízké poměry mají tendenci poskytovat větší množství produktů s vysokou molekulovou hmotností, zatímco vyšší poměr vede k vyšší produkci methanu. Optimálním poměrem pro lepší selektivitu a vyšší produkci methanu je 4:1, při kterém vzniká více než 95 % methanu [2].

## 2. Katalyzátory pro methanizační reakci

Pro katalytickou hydrogenaci oxidu uhličitého na methan lze použít různé katalyzátory. Sabatier se Senderensem použili jako první katalyzátor pro methanizační reakci katalyzátor na bázi niklu [3]. Zjistili, že se oxid uhličitý na nikl adsorbuje disociačně při teplotě 175 °C. Při teplotách nad 175 °C se rychlost adsorpce stává srovnatelnou s rychlostí desorpce [4]. Pro methanizační reakci se široce používají katalyzátory na bázi niklu díky jejich ceně a selektivitě na methan. Dalšími nejčastěji používanými katalyzátory jsou měď, kobalt, ruthenium či rhodium [5]. Methanizace oxidu uhličitého probíhá při teplotách v rozmezí 125 – 675 °C dle typu použitého katalyzátoru. Obecně platí, že při teplotách 145 °C a vyšších je dosaženo vyšších výtěžků, přičemž v některých případech dosahuje maximální rychlosti reakce a nejvyšší selektivitě i při teplotách až 325 – 425 °C [6]. Nicméně zvýšená teplota nad 475 °C vede ke zvýšení množství oxidu uhelnatého v důsledku endotermní reakce RWGS (Reverse Water Gas Shift reaction), která je popsána rovnicí (2) [7].

# $CO_2 + H_2 \leftrightarrow CO + H_2O \quad \Delta H_{298K} = 41kJ/mol$ (2)

Mezi nejaktivnější katalyzátory patří nikl, ruthenium nebo rhodium. Nikl patří mezi nejselektivnější katalyzátory na methan. Při methanizaci za použití katalyzátorů na bázi niklu nevznikají téměř žádné vyšší uhlovodíky a jen velmi malé množství oxidu uhelnatého. Jeho katalytická aktivita je velmi vysoká, ačkoli ušlechtilé kovy (Rh, Ru) jsou aktivnější, ale kvůli jejich vysokým cenám nejsou široce používány. Katalyzátory na bázi niklu jsou často nanášeny na nosičích jako je γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo SiO2. Hlavní nevýhodou katalyzátorů na bázi niklu je jejich velká náchylnost k deaktivaci, která může být způsobena sirnými sloučeninami. Sirné sloučeniny jsou katalytickým jedem pro většinu katalyzátorů, nicméně nikl je na deaktivaci těmito látkami zvláště citlivý [8]. Dalším katalyzátorem používaným pro methanizaci je kobalt. Katalyzátory na bázi kobaltu nejsou tak selektivní jako nikl. Kobalt hraje důležitou roli v procesu nízkoteplotní syntézy Fischer-Tropsch. Kobalt stejně jako nikl je nejčastěji nanášen na γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nebo SiO<sub>2</sub> [9].

Katalyzátory na bázi molybdenu se díky své vysoké toleranci vůči sirným sloučeninám používají v procesech, kde se vyskytují tyto látky, hlavně pak sirovodík [10, 11]. Proto se hojně využívají při odsiřování zemního plynu nebo ropných produktů. Katalyzátory na bázi molybdenu mají nízkou aktivitu ve srovnání s katalyzátory na bázi niklu, kobaltu, ruthenia či na bázi železa. Další nevýhodou je vyšší selektivita k tvorbě vyšších uhlovodíků. Součástí katalyzátoru je ve většině případů i nosič, na který se nanáší aktivní (katalytická) látka. Nosiče se vyznačují vysokým specifickým povrchem. Je důležité, aby tyto materiály měly dostatečně vysokou teplotu tání a Tammanovu teplotu, proto se nejčastěji používají žáruvzdorné oxidy. Tammanova teplota je teplota, při které je dosaženo dostatečné energie, aby se mohly částice pevného materiálu dostatečně pohybovat a reagovat. Po překročení Tammanovy teploty se částice začnou pohybovat v krystalových mřížkách a dochází tím ke zvýšení reaktivity materiálu. V tabulce 1 jsou nejčastěji používané nosiče pro methanizaci [12, 13].

**Tab. 1** Teploty tání a Tammanovy teploty pro vybranénosiče [12, 13]

Tab. 1 Melting points and	Tamman temperatures for se-
lected carriers [12, 13]	

Nosič	Bod tání [°C]	Tammanova teplota [°C]
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2 318	1 159
SiO <sub>2</sub>	1 973	987
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 818	909
TiO <sub>2</sub>	2 128	1 064
$ZrO_2$	2 988	1 497
$CeO_2$	2 873	1 437

Nosiče zajišťují stabilitu celého systému katalyzátor-nosič i celkovou aktivitu systému. Nejčastěji používanými nosiči pro methanizační reakci jsou  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> a CeO<sub>2</sub>. Alumina je často využívána z důvodu její poměrně nízké ceny, lze ji snadno připravit a má velký specifický povrch. V katalýze se nejčastěji využívá její krystalová forma  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Připravuje se z přírodního bauxitu Bayerovým procesem. Během výroby přechází oxid hlinitý do různých modifikací. Na obrázku 1 je zobrazeno schéma tranzitních přechodů oxidu hlinitého [12,14].

Gibbsit  $\xrightarrow{250 \,^{\circ}\text{C}} \chi$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\xrightarrow{900 \,^{\circ}\text{C}} \kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\xrightarrow{1200 \,^{\circ}\text{C}} \alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

 $\bigcup_{\substack{450 \text{ °C} \\ \text{Böhmit}}} \gamma \text{-Al}_2 O_3 \xrightarrow{750 \text{ °C}} \delta \text{-Al}_2 O_3 \xrightarrow{1050 \text{ °C}} \theta \text{-Al}_2 O_3 \xrightarrow{1200 \text{ °C}} \alpha \text{-Al}_2 O_3 }$ 

 $\mathbf{Bayerit} \xrightarrow{230 \ ^{\circ}\mathbf{C}} \eta - \mathbf{Al}_2 \mathbf{O}_3 \xrightarrow{850 \ ^{\circ}\mathbf{C}} \theta - \mathbf{Al}_2 \mathbf{O}_3 \xrightarrow{1 \ 200 \ ^{\circ}\mathbf{C}} \alpha - \mathbf{Al}_2 \mathbf{O}_3$ 

**Diaspor**  $\xrightarrow{500 \circ C} \alpha$  - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Obr. 1 Modifikace aluminy při různých teplotách [12,14] Fig. 1 Modification of alumina at different temperatures

[12, 14]

# 3. Experimentální část

### 3.1. Příprava nosiče

Jako nosič katalyzátorů byl použit boehmit AlO(OH), který má tvar peletek o rozměrech 6 x 4 mm.

Boehmit má specifický povrch přibližně 280 m<sup>2</sup>/g a celkový objem pórů je 0,43 ml/g. Na póry menší než 6 nm připadá 85 % z celkového objemu adsorbovaných pórů. Nosič byl vypalován v muflové peci po dobu 4 hodin při 500 °C. Při této teplotě přechází boehmit na  $\gamma$ -aluminu.

### 3.2. Syntéza katalyzátoru

Katalyzátory (niklový katalyzátor a směsné katalyzátory) byly připraveny vícenásobnou impregnací.

#### 3.2.1 Syntéza niklového katalyzátoru

Pro impregnaci niklového katalyzátoru byl připraven vodný roztok Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O s hmotnostním zlomkem 0.2. Roztok o objemu 250 ml byl zahříván při teplotě 70 °C za stálého míchání rychlostí 400 ot/min. Po dosažení požadované teploty bylo do roztoku přidáno 150 g γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Tato směs byla za stálého míchání rychlostí 350 ot/min udržována při teplotě 70 °C po dobu 90 minut. Následně byl roztok zfiltrován přes Büchnerovu nálevku. Na Büchnerově nálevce se zachytily peletky y-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, na nichž byl nanesen hexahydrát dusičnanu nikelnatého. Zachycené peletky byly umístěny do sušárny, kde byly ponechány při teplotě 105 °C po dobu 6 hodin. Vysušené peletky byly následně vloženy do muflové pece. Teplotní program kalcinace byl nastaven na 5 °C/min. Konečná teplota byla nastavena na 500 °C a tato teplota byla udržována po dobu 4 hodin. Při této teplotě došlo k termickému rozkladu hexahydrátu dusičnanu nikelnatého na oxid nikelnatý. Celý tento postup impregnace byl desetkrát opakován.

#### 3.2.2 Syntéza směsného katalyzátoru Ni-Co

Pro impregnaci směsného katalyzátoru na bázi niklkobaltu byly připraveny vodné roztoky Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O a Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O s hmotnostními zlomky 0.2. Tyto vodné roztoky byly smíchány v poměru 1:1 a 500 ml směsného roztoku bylo následně ohříváno při teplotě 70 °C za stálého míchání rychlostí 400 ot/min. Poté bylo do roztoku přidáno 150 g  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a směs byla míchána rychlostí 350 ot/min po dobu 90 minut při teplotě 70 °C. Následně byl roztok zfiltrován a peletky s nosičem a katalyzátorem byly vloženy do sušárny, kde byly ponechány při teplotě 105 °C po dobu 6 hodin. Vysušené peletky byly vloženy do muflové pece a byly kalcinovány při teplotě 500 °C po dobu 4 hodin. V průběhu kalcinace došlo k termickému rozkladu hexahydrátu dusičnanu nikelnatého a kobaltnatého na oxid nikelnatý a kobaltnatý.

#### 3.2.3 Syntéza směsného katalyzátoru Ni-Mo

Pro impregnaci směsného katalyzátoru na bázi niklmolybdenu byly připraveny vodné roztoky Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O a (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>).4H<sub>2</sub>O s hmotnostními zlomky 0,2. Vodné roztoky byly smíchány a 500 ml výsledného směsného roztoku byl použit pro impregnaci. Do tohoto roztoku byl přidán nosič. Doba zdržení byla v tomto případě pouze 10 minut. Tento rychlý postup impregnace byl z důvodu stability tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného. Z této látky se po určité době začne uvolňovat amoniak v důsledku jejího rozkladu. Následně dochází k vyloučení sraženiny pentahydrátu dihydrogenhexamolybdenanu tetraamonného. Tato sloučenina zamezuje důkladnému nanesení katalyzátoru na bázi molybdenu na povrch nosiče z důvodu ucpání jeho pórů. Po rychlé impregnaci byl roztok zfiltrován přes Büchnerovu nálevku a následně byl nosič s katalyzátorem vložen do sušárny na teplotu 105 °C po dobu 6 hodin. Poté byly vysušené peletky vloženy do muflové pece, kde byl nastaven teplotní profil 10 °C/min do maximální teploty 500 °C, která byla držena 6 hodin. Při termickém rozkladu došlo k oxidaci tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného a hexahydrátu dusičnanu nikelnatého na jejich oxidy.

#### 3.3. Charakteristika katalyzátoru

U všech připravených katalyzátorů byla provedena elementární analýza, dále byl stanoven specifický povrch a celkový objem pórů. Elementární analýza byla provedena pomocí rentgenové fluorescence (XRF) na spektrometru ARL 9400 XP (Thermo Fischer Scientific Inc., USA). Analýza dat byla provedena pomocí softwaru Winxrf. Specifický povrch a celkový objem pórů byl stanoven pomocí analyzátoru Coulter SA3100 (Beckman Coulter Inc., USA). Analýza specifického povrchu probíhala při adsorpci dusíku při 77 K. Všechny vzorky byly před vlastním měřením odplyněny přes noc při 13 Pa a 150 °C. Pro měření BET izoterem byl použit BJH (Barett, Joyner, Halenda) model.

#### 4. Výsledky a diskuze

#### 4.1. Charakteristika nosiče

Pro methanizační reakci bylo důležité identifikovat, který nosič vykazuje nejlepší parametry pro nanášení katalyzátorů na bázi niklu. Pro náš výzkum jsme zvolili přírodní boehmit, který byl postupně vypalován na různé teploty. Při jednotlivých teplotách byl nosič podroben XRF analýze a BET analýze. Dále u jednotlivých typů nosičů byl zjištěn i celkový objem pórů a jejich distribuce.

#### 4.1.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Boehmit byl analyzován pomocí rentgenové fluorescence po jednotlivých teplotách vypalování. V tabulce 2 je zobrazeno složení vypáleného boehmitu. V tabulce je dále patrné, že při teplotě výpalu na 500 °C a vyšší přechází boehmit na požadovanou formu  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> existuje i při teplotách nad 600 °C, a to z důvodu její vysoké stability krystalů.

#### Tab. 2 Složení vypáleného boehmitu

Tab. 2	Composition	of ca	lcined	boehmit
--------	-------------	-------	--------	---------

	Hmotnostní zlomek [%]					
Složka	Boehmit	400	500	600	700	800
		°C	°C	°C	°C	°C
γ-Al2O3	55	83	100	100	100	100
AlO(OH)	45	17	0	0	0	0

Krystaly jsou stabilní do teploty okolo 800 °C. Po překročení této teploty přechází  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na modifikaci  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.1.2 Analýza specifického povrchu

Po analýze pomocí rentgenové fluorescence byly vzorky předloženy na analýzu specifického povrchu (BET). Touto analýzou byly zjištěny specifické povrchy jednotlivých vzorků a jejich celkový objem pórů. Bylo připraveno 6 vzorků s označením NOSIČ\_0 až NO-SIČ\_5. NOSIČ\_0 byl surový nevypálený boehmit. NO-SIČ\_1 je boehmit vypálený na 400 °C, NOSIČ\_2 na 500 °C, NOSIČ\_3 na 600 °C, NOSIČ\_4 na 700 °C a NO-SIČ\_5 byl vypálený na 800 °C. Na obrázku 2 je znázorněn specifický povrch jednotlivých vzorků a na obrázku 3 je znázorněn celkový objem pórů jednotlivých vzorků.

Z obrázků 2 a 3 je patrné, že vzorek s označením NOSIČ\_2 vykazuje nejvyšší objem pórů a zároveň má velký specifický povrch při teplotě 500 °C, tedy při teplotě, kdy oxid hlinitý již plně změnil modifikaci na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Specifický povrch vzorku s označením NO-SIČ\_2 je 255,55 m<sup>2</sup>/g a celkový objem pórů je 0.54 ml/g.



**Obr. 2** Specifický povrch vzorků **Fig. 2** Specific surface area of the samples



**Obr. 3** Celkový objem pórů vzorků **Fig. 3** Total pore volume of the samples

### 4.2. Charakteristika katalyzátoru na bázi niklu

4.2.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Rentgenová fluorescenční analýza (XRF) byla provedena po každé impregnaci. Analýzy prokázaly, že hlavní složkou je nikl a že je aktivní látka nanesena na  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bylo provedeno 10 impregnací a závislost hmotnostního zlomku niklu na počtu impregnací je zobrazena na obrázku 4. Z grafické závislosti je patrný postupný nárůst niklu. Po první impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0,1, po páté impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0,37 a po desáté impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0,56.



**Obr. 4** Závislost hmotnostního zlomku niklu na počtu impregnací



#### 4.2.2 Analýza specifického povrchu

U vzorků po první, třetí, páté, osmé a desáté impregnaci byla provedena analýza specifického povrchu -BET. Závislost specifického povrchu na počtu impregnací je znázorněna na obrázku 5 a závislost celkového objemu pórů na počtu impregnací je znázorněna na obrázku 6. Z grafických závislostí je patrný jak postupný pokles specifického povrchu, tak i celkového objemu pórů. Po první impregnaci byl specifický povrch 233,45 m<sup>2</sup>/g a celkový objem pórů 0.41 ml/g. Po desáté impregnaci klesl specifický povrch na hodnotu 103,31 m<sup>2</sup>/g a celkový objem pórů klesl o polovinu na hodnotu 0,23 ml/g. Postupný pokles specifického povrchu i celkového objemu pórů je způsoben postupným zaplňováním pórů nosiče niklem. Tento fakt potvrzuje postupný nárůst obsahu niklu, který byl analyzován pomocí XRF analýzy a je zobrazen na obrázku 4.



Obr. 5 Závislost specifického povrchu na počtu impregnací





**Obr. 6** Závislost celkového objemu pórů na počtu impregnací

Fig. 6 The dependence of the total pore volume on the number of impregnations

#### 4.3. Charakteristika směsného katalyzátoru Ni-Co

#### 4.3.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Impregnace směsného katalyzátoru Ni-Co byla provedena taktéž 10 krát. Závislost hmotnostního zlomku niklu a kobaltu na počtu impregnací je zobrazena na obrázku 7. Z grafické závislosti je patrný nárůst niklu i kobaltu. Po první impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0,06 a hmotnostní zlomek kobaltu byl 0,04. Po desáté impregnaci byla hodnota hmotnostního zlomku niklu 0,3 a kobaltu 0,2.



**Obr. 7** Závislost hmotnostního zlomku Ni a Co na počtu impregnací

Fig. 7 The dependence of the weight fraction of Ni and Co on the number impregnations

#### 4.3.2 Analýza specifického povrchu

BET analýza provedena u směsného katalyzátoru Ni-Co prokázala, že specifický povrch po jedné impregnaci je 245,20 m<sup>2</sup>/g a celkový objem pórů je 0,41 ml/g.

#### 4.4. Charakteristika směsného katalyzátoru Ni-Mo

#### 4.4.1 Rentgenová fluorescenční analýza

Impregnace směsného katalyzátoru Ni-Mo byla provedena 10-krát. Závislost hmotnostního zlomku niklu a molybdenu na počtu impregnací je zobrazena na obrázku 8. Z grafické závislosti je patrné nárůst niklu i molybdenu. Po první impregnaci byl hmotnostní zlomek niklu 0.06 a hmotnostní zlomek molybdenu 0,11. Po desáté impregnaci byla hodnota hmotnostního zlomku niklu 0,2 a molybdenu 0,36.



**Obr. 8** Závislost hmotnostního zlomku Ni a Mo na počtu impregnací

Fig. 8 The dependence of the weight fraction of Ni and Mo on the number impregnations

#### 4.4.2 Analýza specifického povrchu

U směsného katalyzátoru Ni-Mo byla provedena BET analýza, kde specifický povrch tohoto katalyzátoru byl 249,21 m<sup>2</sup>/g a celkový objem pórů byl 0,41 ml/g.

## 5. Závěr

Pro methanizační reakci byl jako nosič vybrán přírodní boehmit a jako katalyzátory byly vybrány katalyzátory na bázi niklu. Přírodní boehmit byl v laboratoři vypalován na různé teploty, kde se následnými analýzami zjistilo, že nejvhodnější teplota výpalu je 500 °C. Při této teplotě dochází ke změně modifikace na námi požadovanou  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a zároveň takto vypálený nosič vykazuje velký specifický povrch a objem pórů. Takto připravený nosič byl použit pro syntézy jednotlivých katalyzátorů.

V laboratoři byly syntetizovány a následně charakterizovány tři typy katalyzátorů, konkrétně se jednalo o niklový katalyzátor a o směsné katalyzátory Ni-Co a Ni-Mo. Syntéza katalyzátorů byla ve všech případech provedena vícenásobnou impregnací. Při charakterizaci katalyzátorů bylo zjištěno, že vícenásobná impregnace má pozitivní vliv na zastoupení jednotlivých prvků v katalyzátorech (Ni, Co, Mo). Nicméně během vícenásobné impregnaci dochází k výraznému snížení specifického povrchu a objemu pórů. Tato změna ve vlastnostech katalyzátorů může mít vliv na jejich následnou katalytickou aktivitu.

### Poděkování

Práce byla realizována s finanční podporou poskytnutou IGA VŠCHT (A2\_FTOP\_2017\_027) a TAČR (projekt TH02020767 Methanizace bioplynu). Autoři příspěvku děkují IGA VŠCHT a TAČR za finanční prostředky poskytnuté na řešení projektu.

## Literatura

- Brooks K.P., Hu J., Zhu H., Kee R.J.: Methanation of carbon dioxide by hydrogen reduction using the Sabatier process in microchannel reactor; Chemical Engineering Science 62, 2007, 1161-1170.
- Tsuji M., Kodama T., Yochida T., Kitayama Y., Tamaura Y.: Preparation and CO<sub>2</sub> methanation activity of an ultrafine Ni (II) Ferrite Catalyst; Journal of Catalysis 164, 1966, 315-321.
- Sabatier P., Senderens J.B.: Nouvelles synthèses du methane; Comptes Rendus Habdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences 134, 1902, 514-516.
- Falconer J.L., Zağli A.E.: Adsorption and methanation of carbon dioxide on a nickel/silica catalyst; Journal of Catalysis 62, 1980, 280-285.
- Zamani A.H., Ali R., Bakar W.A.: The investigation of Ru/Mn/Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide catalysts for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> methanation in natural gas; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 45, 2014, 143-152.
- Aziz M.A.A., Jalil A.A., Triwahyono S., Mukti R.R., Taufiq-Yap Y.H., Sazegar M.R.: Highly aktive Ni-promoted mesostructured silica nanoparticles for CO<sub>2</sub> methanation; Applied Catalysis B: Environmental 147, 2014, 359-368.
- Gao J., Wang Y., Ping Y., Hu D., Xu G., Gu F., Su F.: A thermodynamic analysis of methanation reactions of carbon oxides for the production of synthetic natural gas; RSC Advances 2, 2012, 2358-2368.
- Vance C.K., Bartholomew C.H.: Hydrogenation of carbon dioxide on group viii metals: III, Efects of support on activity/selektivity and adsorption properties of nickel; Applied Catalysis 7(2), 1983, 169-177.
- Marwood M., Doepper R., Renken A.: In-situ surface and gas phase analysis for kinetic studies under transient conditions. The catalytic hydrogenation of carbon dioxide; Applied Catalysis A: General, 1997, 223-246.
- Hou P.Y., Wise H.: Kinetic studies with a sutur-tolerant methanation catalyst; Journal of Catalysis 93, 1985, 409-416.
- Aksoylu A.E., Isli A.: Interaction between nickel and molybdenum in Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of impregnation strategy; Applied Catalysis A: General 183, 1999, 357-364.
- Ross J.R.H.: Heterogenous Catalysis: Fundamentals and applications; Elsevier, 2012.
- Richardson J.T.: Principles of Catalyst Development; Plenum Press, 1989.
- Trueba M., Trassati S.P.: γ-Alumina as a Support for Catalysts: A Review of Fundamental Aspects; European Journal of Inorganic Chemistry, 2005, 3393-3403.

# Summary

# Veronika Šnajdrová, Tomáš Hlinčík, Lenka Jílková, Veronika Vrbová, Karel Ciahotný

# The synthesis of the catalysts for the methanation reaction

The paper focuses on the synthesis and characterization selected catalysts suitable for methanation of carbon dioxide with hydrogen. As a carrier of all the catalysts studied, a boehmite which was calcined at 500 °C was used. On this carrier were subsequently applied following catalysts: Ni, No-Co and Ni-Mo. The first part deals with a detailed description of the synthesis and characterization of the catalysts support. The second part describes the procedures for the preparation of individual catalysts, including their subsequent characteristics. Depending on the number of impregnations, the following parameters are observed: representation of the active element/elements, the specific surface area of the catalyst and total pore volume. All catalysts were prepared by impregnation method. Impregnation for all catalysts was performed 10 times. Multiple impregnation has a positive effect on the representation of the active element in the catalysts. This is caused by the specific surface area is decreasing, as is attributed to the increasing content of the active elements in the catalysts.