

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/273315543>

EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROTOLITIC AND ADSORPTION PROPERTIES OF SILICA MODIFIED WITH PROPYLTHIOETHYLEAMINE

Article · January 2014

CITATIONS

0

READS

96

5 authors, including:



Galina Zaitseva

Bogomolets National Medical University

32 PUBLICATIONS 106 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Natalia Kobylinska

A.V. Dumansky Institute of colloid and water chemistry

78 PUBLICATIONS 194 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)



Vladimir N. Zaitsev

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

216 PUBLICATIONS 2,174 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



EP-column selectivity [View project](#)



Organo-mineral adsorbents. Preparation, chemistry of surface, application [View project](#)

УДК 541.183.04:543.3

Е. Коноплицкая, канд. хим. наук,
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
 Г. Зайцева, канд. хим. наук,
 Национальный медицинский университет имени А.А. Богомольца, Киев,
 Н. Кобылинская, канд. хим. наук,
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,
 О. Крониковский, доц.,
 Национальный университет пищевых технологий, Киев
 В. Зайцев, д-р хим. наук, чл. кор. НАН Украины,
 КНУ имени Тараса Шевченко, Киев,

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И АДсорБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРОПИЛТИОЭТИЛАМИНОМ

В работе были получены адсорбенты с ковалентно иммобилизованными N,S-органическими фрагментами: по реакции силанизации ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ком})}$) и поверхностной сборки ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{сет})}$). Данные адсорбенты охарактеризованы методами ИК-спектроскопии и электронной спектроскопии диффузного отражения. Методами pH-метрического и кондуктометрического титрования определены концентрации привитых групп пропилтиоэтиламина. Показано, что данные образцы не имеют групп кислотной природы и стабильны при хранении. Изучены протолитические и адсорбционные свойства адсорбентов. Показано, что адсорбционные свойства образца полученного по одностадийному модифицированию значительно выше, чем образца полученного двухстадийно.

Ключевые слова: N,S-содержащие кремнеземы, кондуктометрия, pH-метрия, адсорбция, серебро, палладий.

Введение. Большое значение для изучения процессов комплексобразования в системе ион металл-адсорбент и выяснения влияния матрицы на кислотно-основные свойства закрепленных лигандов имеет информация о протолитических свойствах химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) и поиск соответствующих констант [1]. На кислотно-основные свойства ХМК существенно влияет метод синтеза [2]. В большинстве случаев, вследствие неполного протекания реакций на поверхности кремнезёма, как при иммобилизации, так и при поверхностной сборке практически все ХМК имеют несколько функциональных групп. Причем число этих групп может увеличиваться пропорционально числу стадий синтеза ХМК. Даже в случае одностадийного модифицирования, помимо целевых функциональных групп на поверхности ХМК присутствуют, по крайней мере, остаточные силанольные группы [2]. Полифункциональность характерна для большинства ХМК, поэтому, при исследовании их свойств следует учитывать влияние всех типов протолитически-активных групп, находящихся на поверхности кремнезёма.

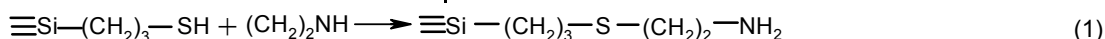
Титриметрические методы широко используются для определения концентрации протолитически-активных групп [3]. Наибольшее распространение получили методы pH-метрического и кондуктометрического титрования, взаимодополняющие друг друга [4]

Целью данной работы являлось изучение влияния метода синтеза на протолитические и адсорбционные свойства кремнезёмов, химически модифицированных группами пропилтиоэтиламина ($\text{SiO}_2\text{-SN}$), изучение и определение состава привитого слоя на поверхности ХМК.

Объекты и методы исследования. Кремнезем с ковалентно закрепленными группами пропилтиоэтиламина синтезировали двумя способами [5]:

1) одностадийной обработкой SiO_2 силанизирующим агентом – 3-аминоэтилпропилтриметоксисиланом ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ром})}$);

2) методом поверхностной сборки – путем преобразования тиольных групп ковалентно иммобилизованных на поверхность кремнезёма в пропилтиоаминные при взаимодействии с этиленимином ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{сет})}$) согласно схеме 1:



В качестве носителя использовали силикагель с размером частиц 70–230 меш, с диаметром пор 60 Å и объемом пор 0,75 м³/г.

ИК-спектры (в таблетках без наполнителя) регистрировали с использованием спектрофотометра с Фурье-преобразованием "Nicolett Nexus-470" в диапазоне частот 400–4000 см⁻¹.

Электронные спектры диффузного отражения (ЭС-ДО) образцов записывали с использованием спектрофотометра "Specord M-40" в диапазоне 200–830 нм относительно MgO.

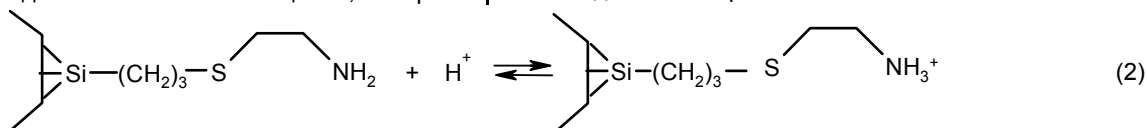
Кислотно-основное pH-метрическое титрование суспензий $\text{SiO}_2\text{-SN}$ проводили методом одной навески при комнатной температуре. Для этого к навеске образца (0,1 г) прибавляли 30 мл раствора KNO_3 с ионной силой 0,1 и выдерживали при комнатной температуре на протяжении 24 ч и титровали 0,01 М раствором HCl. Значения pH с точностью $\pm 0,05$ измеряли иономером "И-160М" с помощью стеклянного ЭЛС-41 и хлорсеребряного электродов. Для определения точки эквивалентности проводили ее обработку методом Грана [6], путем построения графической зависимости: $((V+V_{\text{HCl}}) \cdot 10^{-\text{pH}} = f(C(\text{HCl})))$, ммоль/г, где V – исходный объем суспензии, мл; V_{HCl} – объем добавленной HCl, мл. Точку эквивален-

тности находили линейной экстраполяцией участка кривой после насыщения на ось абсцисс.

Для кислотно-основного кондуктометрического титрования $\text{SiO}_2\text{-SN}$ навеску образца (0,1 г) помещали в 25 мл бидистиллята. Полученную суспензию выдерживали в сосуде Аррениуса на протяжении 24 ч до установления сорбционного равновесия, а перед титрованием термостатировали (точность термостатирования $\pm 0,2^\circ\text{C}$) в течение 0,5 ч при 25°C. Титровали 0,0283 М раствором NaOH в сосуде Аррениуса с электродами из нечерновой платиновой жести, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Соппротивление суспензии измеряли с помощью моста переменного тока Р-5058 при рабочей частоте 1 кГц. Результаты представляли в виде графической зависимости удельной электропроводности от концентрации титранта.

Обратное кондуктометрическое титрование $\text{SiO}_2\text{-SN}$ проводили путем прибавления к навеске образца (0,1 г) 5 мл 0,0694 М раствора AgNO_3 и 25 мл бидистиллята. Полученную суспензию выдерживали в темном месте на протяжении 24 ч при комнатной температуре. Затем избыток ионов Ag^+ оттитровывали 0,1 М раствором KCl и строили зависимость удельной электропроводности от концентрации титранта.

Результаты и их обсуждение. В ИК-спектрах $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ регистрируются полосы характерные для иммобилизованных органических фрагментов. В спектрах $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ идентифицируются полосы поглощения, характерные для асимметричных и симметричных валентных колебаний, а также деформационных колебаний алкильных фрагментов: $\nu_{\text{ас}}(\text{C-H})$ и $\nu_{\text{с}}(\text{C-H})$ при $2880\text{-}2940\text{ см}^{-1}$ и $\delta(\text{CH}_2)$ при 1470 см^{-1} , соответственно. В диапазоне $1420\text{-}1650\text{ см}^{-1}$ регистрируются полосы деформационных колебаний углеродного скелета. В ИК-спектрах образцов не проявляется полосы поглощения SH-групп, в то время как валентные и деформационные колебания аминогрупп в спектре проявляются. В частности, в диапазоне $1500\text{-}1600\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы поглощения, которые



Для расчета концентрации аминогрупп на поверхности синтезированных ХМК, вследствие нечеткости перегибов на кривых титрования (кривые не приводятся), использовали метод Грана [6] (рис.1). Полученные результаты приведены в таблице.

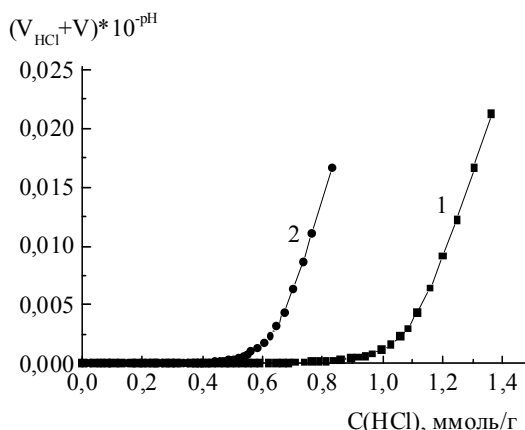
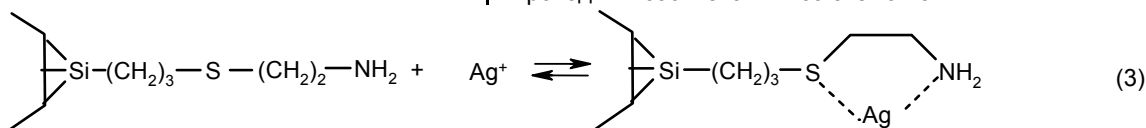


Рис. 1. Кривые pH-метрического титрования $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ (1) и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ (2), в координатах Грана ($C_{\text{HCl}} = 0,01\text{ М}$, $V = 30\text{ мл}$)

На основе данных pH-метрического титрования $\text{SiO}_2\text{-SN}$ были построены изотермы адсорбции кислоты на поверхности $\text{SiO}_2\text{-SN}$ (рис. 2). Расчет сорбционных емкостей по изотермам ($\text{COE}(\text{HCl})$) показал, что они соответствуют общей концентрации функциональных групп (C_L) (таблица). Это подтверждает предположения о взаимодействии HCl с закрепленными группами по схеме 2 и свидетельствует об одностадийности процесса протонизации лиганда.

Результаты определения концентрации функциональных групп на поверхности полученных образцов ме-



Изменение удельной электропроводности суспензии $\text{SiO}_2\text{-SN}$ в растворе AgNO_3 при титровании раствором KCl приведено на рис. 3. Как видно из рисунка, кривые обратного кондуктометрического титрования $\text{SiO}_2\text{-SN}$ имеют V-образную форму, положение минимума на котором соответствует концентрации ионов Ag^+ в растворе. Такая форма кривых обусловлена об-

могут быть отнесены к деформационным колебаниям алкиламинных групп и их протонированной формы ($\delta(\text{RNH}_2)$ и $\delta(\text{RNH}_3^+)$), что подтверждает прохождение реакции по схеме (1). ИК-спектры образцов $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ практически не отличаются и свидетельствуют о ковалентном закреплении органических групп на поверхности кремнеземного скелета.

В ЭСДО образцов $\text{SiO}_2\text{-SN}$ присутствуют полосы поглощения с максимумом при 250 нм и плечо при 350 нм , в видимой области спектра полосы отсутствуют.

Для изучения протолитических свойств $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ использовали метод pH-метрического титрования. Общая концентрация закрепленных групп (C_L) была рассчитана исходя из предполагаемой схемы взаимодействия сорбента с кислотой:

тодами pH-метрического титрования были дополнены методом кондуктометрии.

Таблица
Результаты определения концентрации функциональных групп на поверхности $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ (ммоль/г)

Образец	pH-метрия		Обратная кондуктометрия
	C_L	COE (HCl)	COE (Ag^+)
$\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$	1,06	1,05	0,95
$\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$	0,62	0,61	0,56

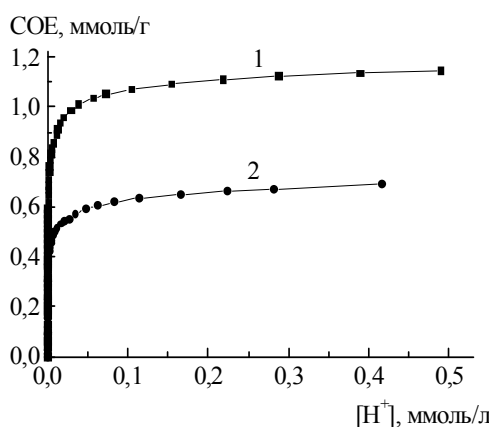


Рис. 2. Изотермы адсорбции хлороводородной кислоты на $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ (1) и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ (2) в динамических условиях ($C_{\text{HCl}} = 0,01\text{ М}$, $V = 30\text{ мл}$, $m = 0,1\text{ г}$)

Схема кондуктометрического определения концентрации закрепленных групп на поверхности полученных образцов основана на принципе обратного титрования раствора AgNO_3 , который добавляется в избытке к ХМК. Хемосорбция ионов Ag^+ на поверхности $\text{SiO}_2\text{-SN}$ происходит в соответствии со схемой 3:

разованием плохо растворимого соединения AgCl , что приводит к уменьшению концентрации ионов Ag^+ в растворе и соответственно понижает электропроводность суспензии. После точки эквивалентности, вследствие высокой подвижности ионов Cl^- , удельная электропроводность резко возрастает (рис. 3). По разности между введенной и равновесной концентрацией ионов Ag^+ ,

отнесенной к навеске ХМК, определяли величину COE по отношению к ионам Ag^+ (COE (Ag^+)) (таблица).

Как видно из таблицы, величины сорбционных емкостей, по данным pH-метрического и обратного конду-

ктометрического титрования совпадают, и составляют 0,62 и 1,06 ммоль/г для $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$, соответственно (таблица).

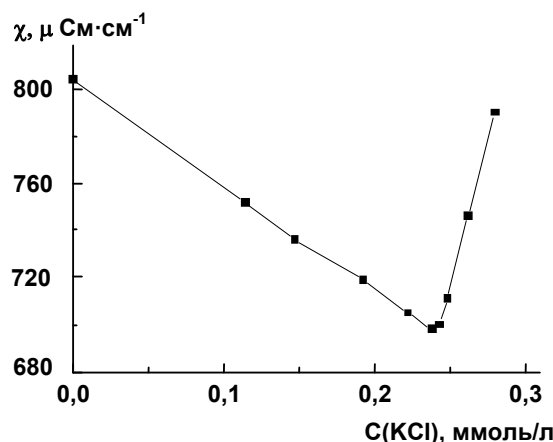
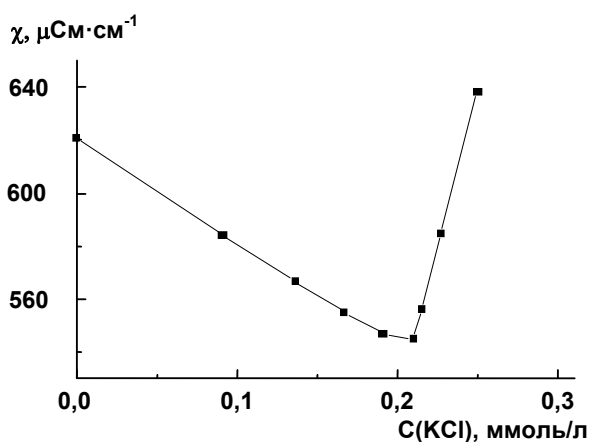


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования избытка ионов серебра в суспензиях $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гом})}$ (а) и $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ (б) раствором KCl ($m = 0,1$ г, $C(\text{KCl}) = 0,1$ М, $C_{\text{Ag}^0} = 0,0116$ ммоль/л)

Учитывая метод получения $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ [5], в результате неполного преобразования, кроме целевых групп пропилтиоэтиламина, могут присутствовать остаточные тиольные группы (схема 1). Кроме того, известно [4], что сера в серосодержащих кремнеземах может частично окисляться кислородом воздуха, что приводит к изменению свойств ХМК и необратимости адсорбционно-десорбционных процессов. Поэтому, было исследовано присутствие групп кислотной природы на поверхности $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ путем прямого кондуктометрического титрования исследуемых образцов раствором NaOH . Отсутствие перегиба и V-образного минимума на кривых титрования $\text{SiO}_2\text{-SN}$ указывает на отсутствие кислотных центров на поверхности исследуемых образцов. Повторное титрование образцов $\text{SiO}_2\text{-SN}$ после хранения на протяжении полугода, показало отсутствие изменений в кривых титрования, что подтверждает стабильность исследуемых образцов.

Известно [7], что N,S-содержащие ХМК образуют стойкие комплексные соединения с металлами платиновой группы. Сорбционные характеристики $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{рет})}$ были изучены на примере ионов $\text{Pd}(\text{II})$ [8]. Максимальная сорбционная емкость к ионам $\text{Pd}(\text{II})$ достигается при $\text{pH}=2$ и составляет 0,28 ммоль/г. Сравнение общей концентрации закрепленных групп определенной титриметрическими методами с COE по отношению к ионам $\text{Pd}(\text{II})$ позволяет предположить образование комплексов с соотношением $\text{Pd}(\text{II})$: лиганд = 1 : 2. Это подтверждается данными ЭСДО иммобилизованных комплексов $\text{Pd}(\text{II})$. В ЭСДО наблюдается одна полоса поглощения при 400 нм, интенсивность которой зависит от концентрации ионов $\text{Pd}(\text{II})$ в поверхностном слое, во всем изученном концентрационном интервале (10^{-3} – 10^{-5} моль/л).

Таким образом, в работе было предложено несколько способов получения образцов с N,S-содержащими ковалентно иммобилизованными пропилтиоэтиламиновыми группами. Показано, что не зависимо от спо-

соба получения, данные адсорбенты имеют однородный поверхностный слой, не содержат остаточных групп кислотной природы, стабильны при длительном хранении. Методами pH-метрического и кондуктометрического титрования определены концентрации закрепленных групп. Полученные результаты сопоставимы в пределах ошибки определения. Эффективность полученных адсорбентов была проверена по отношению к ионам палладия(II). Показано, что максимальная сорбционная емкость сорбента, полученного одностадийным модифицированием поверхности, в 2 раза выше, чем аналогичные характеристики для сорбента, полученного двухстадийно.

Список использованных источников

1. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения / Холин Ю. В. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
2. Wang H. Preparation of organically functionalized silica gel as adsorbent for copper ion adsorption / Wang H., Kang J., Liu H., Qu J. // J. Environ. Sci. – 2009. – V. 21, № 11. – P. 1473–1479.
3. Синтез и протолитические свойства периодически упорядоченных мезопористых органокремнезёмов типа MCM-41, функционализированных алкиламинами / В. И. Герда, Н. Г. Кобылинская, В. Н. Зайцев, В. Г. Ильин // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 10. – С. 112–119.
4. Кондуктометрическое определение концентрации кислотных центров на функционализированных материалах / В. Н. Зайцев, Н. Г. Кобылинская, Л. С. Костенко, В. И. Герда // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 852–859.
5. Arakaki L. N. H. Ethylenimine in the synthetic routes of a new silylating agent: chelating ability of nitrogen and sulfur donor atoms after anchoring onto the surface of silica gel / L. N. H. Arakaki, C. Airolidi // Polyhedron. – 2000. № 19. – P. 367–373.
6. Физико-химические методы анализа // Под редакцией В. Б. Алесковского. – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
7. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами / Трофимчук А.К., Дьяченко Н.А., Легенчук А.В., Лосев В.Н. // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 1 – С. 34–37.
8. Зайцев В.Н. Кремнезём с ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну як адсорбент для концентрування іонів золота (III) та паладію (II) з хлоридних розчинів / В. М. Зайцев, О. П. Коноплицька, Г. М. Зайцева // Методи і об'єкти хімічного аналізу. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 178–184.

Надійшла до редколегії

О. Коноплицька, канд. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
 Г. Зайцева, канд. хім. наук
 Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, Київ,
 Н. Кобилінська, канд. хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,
 О. Кроніковський, доц.
 Національний університет харчових технологій, Київ,
 В. Зайцев, д-р хім. наук
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ МЕТОДУ СИНТЕЗА НА ПРОТОЛІТИЧНІ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПРОПІЛТІОЕТИЛАМІНОМ

В роботі були отримані адсорбенти із ковалентно іммобілізованими N,S-органічними фрагментами: по реакції силанізації ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{hom})}$) та методом збирання на поверхні ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{het})}$). Дані адсорбенти досліджені методами ІЧ-спектроскопії та електронної спектроскопії дифузного відбиття. Методами рН-метричного та кондуктометричного титрування визначені концентрації закріплених груп пропілтіоетиламіну. Встановлено, що дані адсорбенти не містять груп кислотної природи та стійкі при зберіганні. Вивчені протолітичні та адсорбційні властивості адсорбентів. Показано, що адсорбційні властивості адсорбенту отриманого методом одностадійного модифікування значно вищі, ніж адсорбенту, отриманого двошадійно.

Ключові слова: N,S-вмісні кремнезему, кондуктометрія, рН-метрія, адсорбція, срібло, паладій.

O.Konoplitska, PhD
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
 G.Zaitseva, PhD
 Bogomolets National Medical University, Kyiv,
 N.Kobylinska, PhD
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,
 O. Kronikovskiy, PhD
 National University of Food Technologies, Kyiv,
 V. Zaitsev, Professor,
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

EFFECT OF SYNTHESIS CONDITIONS ON THE PROTOLITIC AND ADSORPTION PROPERTIES OF SILICA MODIFIED WITH PROPYLTHIOETHYLEAMINE

Silica chemically modified by propylthioethylamine was synthesized, their protolytic properties and application as an adsorbent for the removal of ions Pd(II) has been investigated. This ligand was grafted to the silica surface with two different routes: (1) as one-step reaction of silanization (homogeneous procedure, $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{hom})}$); (2) as multistep chemical modification of silica, using mercaptopropyltriethoxysilane, followed by aminoagent to convert the grafted surface SH-group to aminomoiety (heterogeneous procedure, $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{het})}$). The new solids were characterized by FTIR and diffuse reflectance UV-vis spectroscopy. It was shown that a combination of pH-metric and conductometric methods can generally picture of the grafted groups presence in the surface of SiO_2 . The amount of propylthioethylamine groups grafted on the $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{hom})}$ and $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{het})}$ is found 1.05 mmol/g and 0.61 mmol/g, respectively. In addition these adsorbents are not contained free SH-groups and chemically stable a long period of time. The N,S-containing silica sample prepared by homogeneous procedure had 2 times higher adsorption capacity to ions Pd(II) than the sample by heterogeneous procedure. The results suggest that the prepared $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{hom})}$ adsorbent is potentially useful material for high effectively adsorption of metal ions from aqueous solution.

Key words: N,S-containing silicas, conductometric titration, pH-metric titration, adsorption, silver, palladium.

UDK 544.47:544.344 + 546.73 + 546.74 + 546.264-31

K. Nifantiev, PhD student,
 O. Byeda, PhD, E. Ischenko, Professor,
 A. Mischanchuk, Engineer
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THE METHANATION OF CO₂ OVER CO-NI/AL₂O₃ CATALYSTS AT ATMOSPHERIC PRESSURE

The methanation of carbon dioxide under atmospheric pressure over a Co-Ni/Al₂O₃ catalyst containing 5 wt% of metals prepared by the impregnation method was studied. Temperature of 95% conversion CO₂ for all examined catalysts falls into range 320–450°C at conditions of SV 100 ml/min, 0.1 MPa pressure, and composition of feeding gas mixture CO₂ – 2%, H₂ – 55%, He – 43%. Methane selectivity was sufficiently high – up to 98%.

Key words: methanation, carbon dioxide, supported catalysts, cobalt-nickel catalysts.

Reducing CO₂ emissions is an extensive and long-term task. In principle, there are three possible strategies with this regard – reduction of the amount of CO₂ produced, storage of CO₂, and usage of CO₂. It is impossible to decrease the CO₂ emissions by suppression of the economic activity. Global CO₂ recycling can solve this problem.

As a renewable and environmentally friendly source of carbon, catalytic approaches for CO₂ fixation in the synthesis of chemicals offer the way to mitigate the increasing CO₂ buildup. From the practical point of view, CO₂ is a cheap source of carbon for synthesis of value-added organic compounds like methanol and formaldehyde.

Low pressure process is more preferable for industrial use due to simplicity and safety of set-up. First-row transition metals are advantageous as the catalyst because of low cost in comparison with platinum metals.

In recent years scientists focus their attention on high-pressure CO₂ hydrogenation process. Fe-Co and Fe-Ni

catalytic systems has also been studied carefully, however low-pressure process and Ni-Co catalytic system are still in its research infancy. Therefore, actual work could shed some light on the problem mentioned.

Catalysts with different Co:Ni ratio were synthesized by impregnation method. Calculated amount of metals was 5 wt.%. Catalysts impregnated with metal nitrates solution were pretreated with 50% H₂/He in a flow of 50 ml/min at 500°C for 2 h prior to the methanation. The methanation of CO₂ was performed with 1.0 g of catalyst in a 8 mm diameter fixed-bed reactor. The reaction was carried out at 0,1 MPa pressure in the temperature range of 150 to 500°C. The reactants, H₂ and CO₂ mixed with He at a ratio of H₂/He/CO₂ = 55:43:2 were co-fed into the reactor. The gas effluent was analyzed by an online gas chromatograph (Shimadzu GC-2014) equipped with a TCD detector using a molecular sieves 5A packed column for the separation of CO₂, CO, CH₄. The specific surface area was measured by