

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

О. Іщенко, д-р хім. наук,
М. Жлуденко, асп.,
О. Бєда, канд. хім. наук,
А. Дяченко, канд. хім. наук, dyachenko-alla@yandex.ru,
С. Гайдай, канд. хім. наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

ВПЛИВ СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ Co-Ni/Al₂O₃ СИСТЕМ НА ЇХ КАТАЛІТИЧНУ АКТИВНІСТЬ У РЕАКЦІЇ МЕТАНУВАННЯ CO₂

Досліджено залежність активності нанесених на Al₂O₃ Co-Ni-каталізаторів, що були синтезовані різними способами, у реакції метанування CO₂. Найвищу активність показали каталізатори, отримані методом розкладання нітратів. Зразки зі збагаченою кобальтом активною фазою: Co₆₀Ni₄₀, Co₈₀Ni₂₀ та Co₁₀₀ перетворюють CO₂ на 100 % до CH₄ за температури нижче 300°C. ТД аналіз стану поверхні активного Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ зразка, одержаного нітратним способом, показує, що перебіг реакції метанування відбувається через утворення проміжної СНО сполуки.*

Ключові слова: реакція метанування CO₂, каталітична активність, Co-Ni/Al₂O₃ каталізатори, розкладання нітратів.

Вступ. Сучасні і майбутні масштаби енергоспоживання ставлять складні завдання в галузі виявлення, підготовки і використання енергетичних ресурсів. Основою енергетики у найближчій перспективі залишаються ресурси органічного палива, що видобувається з корисних копалин, незважаючи на зростаючу роль атомної енергетики і відновлюваних джерел енергії. Це негативно впливає на навколишнє середовище внаслідок збільшення концентрації CO₂. Спровокований людством середньорічний приріст кількості CO₂ в атмосфері в 2,2 % реєструється, починаючи з 1850 року.

Цікавою і привабливою альтернативою є перетворення двоокису вуглецю в додатковий вид палива – штучно генерований газ метан. Фактично вирішуються дві проблеми: екологічна – з видалення вуглекислого газу і енергетична – по генерації газу метану [1].

Велика частина робіт спрямована на використання традиційних каталізаторів процесу Фішера-Тропша, призначених для конверсії СО. Системи на основі Fe на даний момент здаються найбільш успішними завдяки активності деяких форм заліза, які полегшують утворення СО, що в подальшому приводить до синтезу вуглеводнів [2]. З іншого боку, присутність кобальту як каталізатора значно збільшує вихід складних вуглеводнів. Однак, такі каталізатори гірше проявляють себе на перших етапах гідрогенування CO₂. Крім того, зі збільшенням кількості вуглекислого газу в потоці CO/CO₂/H₂, спостерігається сильний зсув селективності до простих продуктів відновлення, таких як метан [3].

Каталізатори на основі нікелю – одні з найбільш широко використовуваних. Метал є відносно дешевим, показує високу активність при значній площі активної фази і проявляє найкращу селективність по відношенню до метану серед усіх традиційних матеріалів [4–6].

Також, велика частина робіт цієї області присвячена використанню Al₂O₃ як носія. Al₂O₃ надає каталізатору високу механічну і термічну стабільність. Здатність адсорбувати CO₂ позитивно впливає на швидкість реакції. Крім того, взаємодія активної фази Ni з цим носієм є досить сильною, можливе утворення алюмінатів нікелю, що значно зменшує карбонізацію металу в процесі каталізу і, як наслідок, збільшує потужність пласта активної фази [7–9].

Однак, залишається недослідженою значна частина потенційно ефективних комбінацій активної фази, промотора і носія. Метою роботи стало дослідження залежності активності і селективності нанесених каталізаторів на основі перехідних металів Ni та Co, від методу отримання.

Експериментальна частина. Синтез каталізаторів. Для дослідження залежності властивостей каталізаторів від методу їх одержання було викорис-

тано кілька експериментальних методик. Кількість активної фази становить 5 мас. % для серій одержаних за першими двома методиками, і 20 мас. % для третьої серії зразків (для компенсації ефекту спікання частинок при розкладанні нітратів металів) [10]. Кожна серія містить по 5 зразків з вмістом нікелю 0, 20, 40, 80, 100 % мас. відносно активної фази. Al₂O₃ використовувався як носій (розмір часток 75–100 μm, площа питомої поверхні 50 м²/г).

1. Реакція в емульсії. Частинок металів одержували в результаті реакції між емульсіями. Для утворення емульсії відновника до розчину ЦТАБ (цетилтриметиламонію бромід) в толуолі при інтенсивному перемішуванні додавали водний розчин гідразину (до pH=13, при необхідності доводили розчином аміаку). Аналогічним чином одержували емульсію солей Co і Ni в розрахованому співвідношенні. Одержані розчини змішували, додавали задану кількість Al₂O₃ і утримували при температурі 70°C близько 1 години. Колір розчину поступово змінювався на чорний. Для осадження металів додавали надлишок етанолу і кілька разів промивали дистильованою водою.

2. Розкладання суміші цитратів металів. До 15 г суміші порошок металів у заданому співвідношенні додавали водний розчин цитратної кислоти (50 г, 0,26 моль). Реакційну суміш кип'ятили зі зворотним холодильником до утворення прозорого гомогенного розчину (близько 5 годин). Упарювали до сухого залишку і додавали надлишок етанолу. Осад фільтрували і перекристалізовували з етанолу. Водним розчином цитратів просочували задану кількість Al₂O₃ і термічно розкладали при температурі 215°C в атмосфері аргону з отриманням частинок металу.

3. Розкладання суміші нітратів металів. Розрахованими кількостями розчинів нітратів металів просочували Al₂O₃ і термічно розкладали при температурі 350°C в атмосфері аргону. Отримані оксиди металів відновлювали в газовій суміші 50 об. % H₂, 50 об. % He при атмосферному тиску протягом 2 годин при тій же температурі.

Дослідження каталізаторів. Каталітична активність зразків досліджувалася в проточному реакторі при наступних умовах: склад газової суміші – 2 об. % CO₂, 55 об. % H₂, 43 об. % He; загальний потік 0,1 л/хв; нав'язка зразка 1 г. Склад газової суміші встановлювався хроматографічно з використанням детектора за теплопровідністю (хроматограф Shimadzu GC 2014).

Дослідження морфології та складу поверхні зразка проводилося за допомогою скануючого електронного мікроскопа PEMMA-102-2.

Хімічний аналіз наданих зразків проведено методом EDS мікрорентгеноспектрального аналізу CEM PEMMA-102-2, кількісні розрахунки хімічного складу виконано за стандартною методикою ZAF корекції.

Кількість і типи вуглецевих інтермедіатів аналізувалися методом програмованої термодесорбції. Швидкість нагріву зразка становила $14^{\circ}\text{C}/\text{хв}$. Вимірювання температури відбувалося за допомогою термopар, яка перебувала у щільному контакті з кюветою. Виконання лінійного закону нагріву забезпечувалося програмованим терморегулятором РИФ-101. Для реєстрації десорбованих з поверхні каталізаторів частинок використовували однополярний квадрупольний мас-спектрометр MX7304A, метод іонізації - електронна.

Рентгено-фазовий аналіз проводився на автоматичному дифрактометрі ДРОН-4-07 з використанням фільтрованого $\text{CuK}\alpha$ випромінювання. Обробка дифракційних спектрів: фазовий аналіз здійснювався методом повнопрофільного аналізу з використанням безкоштовних баз дифракційних даних. Визначення параметрів елементарних комірок фаз проводилося за методом найменших квадратів за допомогою безкоштовного програмного забезпечення UnitCell.

Дослідження каталітичної активності. Зразок каталізатора завантажувався в проточний трубчастий реактор (внутрішній діаметр 8 мм), маншон (діаметр 1 мм) встановлювався впритул до наважки каталізатора і містив термopару за якою відстежувалася температу-

ра. Реактор поміщався в електрорезистивну піч з програмованим контролером, за допомогою яких досягалась і утримувалася задана температура. Зразок припрацьовувався у реакційній суміші шляхом поступового підвищення температури до 450°C протягом 3 годин. Поділ газової суміші на компоненти відбувався на хроматографічній колонці довжиною 1 м, внутрішнім діаметром 3 мм, адсорбент – молекулярні сита.

Для подальшого ТПД-МС (термопрограмована десорбція з мас-спектрометричним аналізом) дослідження зразки відразу після проведення каталітичного експерименту і охолодження в реакційній суміші до кімнатної температури переносились до кварцевої кювети, яка вакуумувалась до 10^{-4} – 10^{-5} Па. Обсяг реактора відповідає тій кількості каталізатора, яка, з одного боку, є оптимальною для чутливості реєстраційної системи, і, з іншого боку, є мінімальною для того, щоб виключити реадсорбцію.

Результати та обговорення. На рисунках 1 та 2 представлені залежності виходів метану і СО від температури для зразків каталізаторів отриманих різними способами. Для всіх зразків підвищення температури відбувалося лінійно до моменту реєстрації виходу метану близького до 100 % або до температури 425°C для уникнення спікання частинок. За міру активності каталізатора приймалася температура 100 % виходу метану. На рис. 1 наведено залежності виходів метану від температури для систем, отриманих різними методами.

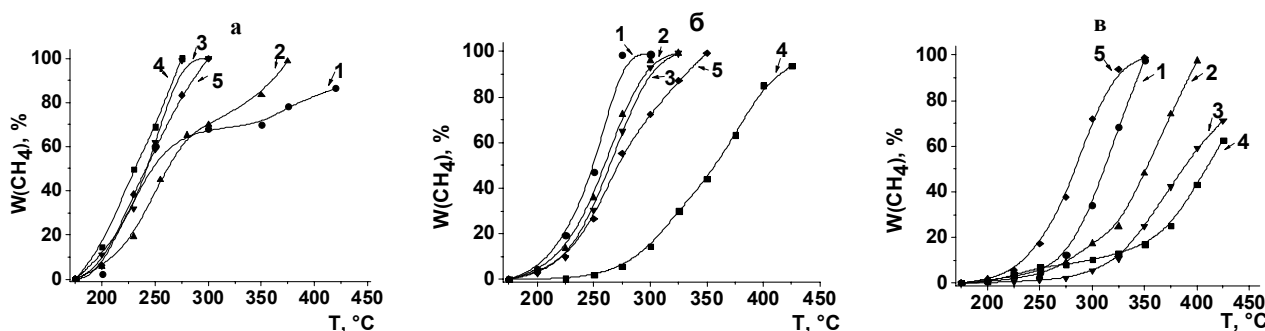


Рис. 1. Залежності виходу метану від температури для зразків отриманих методом: розкладання нітратів (а), розкладання цитратів (б), відновлення в емульсії (в): 1 - Ni_{100} , 2 - $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$, 3 - $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, 4 - $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, 5 - Co_{100}

З рис. 1,а можна побачити, що зразки 3, 4 та 5 мають різкий підйом в області низьких температур і приблизно однакову температуру 100 % перетворення на метан (близько 300°C), у той час як зразки з високою концентрацією нікелю (криві 1, 2) досягаючи 50 % виходу, виходять на пологую полицю в області високих температур. Найактивнішим у цій серії виявився зразок з вмістом нікелю 20 % (крива 4), найменш активний – індивідуальний нікель (крива 1), для якого не було досягнуто повного перетворення на метан навіть при 425°C . Треба відмітити, що зі зменшенням концентрації нікелю у зразках їх активність зростає.

Протилежна картина спостерігається у каталізаторів, отриманих розкладанням цитратів (рис. 1,б). Зразок із вмістом нікелю 20 % (крива 4) показав найменшу активність. Для нього спостерігається полого крива з поступовим рівномірним зростанням кількості метану. Інші зразки цієї серії мають приблизно однакову активність. Для усіх кривих характерний доволі різкий підйом, 100 % вихід метану спостерігається близько 325°C , що трохи вище ніж для першої серії. В цілому зі зменшенням концентрації нікелю активність зразків падає.

Для каталізаторів одержаних методом відновлення в емульсії (рис. 1,в) характерні пологі криві зі значними виходами метану лише в області високих температур. Зразки, що містять індивідуальні метали (криві 1 та 5) є найбільш активними, хоча температури 100 % перетворення дещо вищі, ніж у зразків отриманих іншими методами. Зразок з вмістом нікелю 80 % показує повне перетворення вуглекислого газу на метан лише за температури близько 400°C . Інші зразки з проміжними концентраціями металів (криві 3 та 4) проявляють значно нижчу активність. Для них не вдалось досягти навіть 80 % перетворення на метан.

В цілому варто зазначити, що для нітратної серії спостерігаються вищі виходи метану за нижчих температур, у той час як каталізатори отримані методом відновлення в емульсії показують найгірші результати (за низьких температур наявні лише слідові кількості метану).

На рис. 2 представлені залежності виходів СО від температури для систем одержаних різними методами.

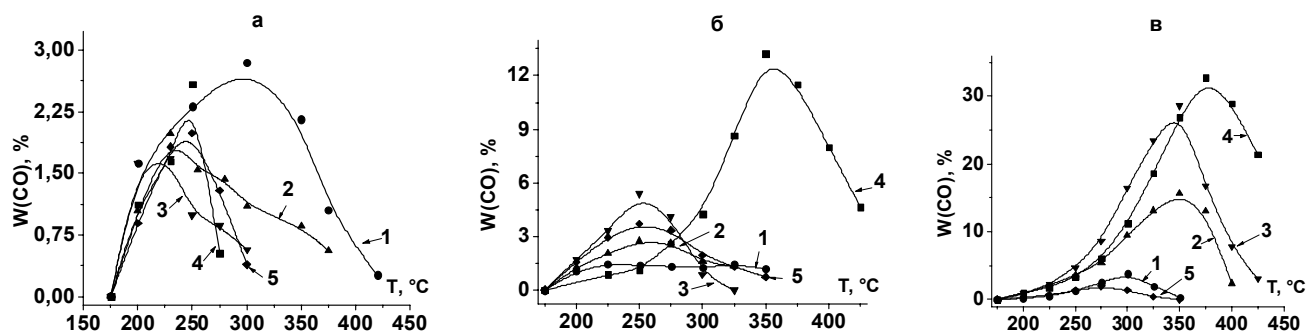


Рис. 2. Залежності виходу CO (у % від поданого у реакційну суміш CO_2) від температури для зразків одержаних методом: розкладання нітратів (а), розкладання цитратів (б), відновлення в емульсії (в): 1 - Ni_{100} , 2 - $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$, 3 - $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, 4 - $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, 5 - Co_{100}

Для всіх серій характерна крива CO, яка зі зростанням температури спускається майже до нуля. Цей факт може свідчити про те, що для таких каталізаторів лімітуючою стадією процесу метанування є дисоціація молекули CO_2 . Саме тому з ростом температури значно зростають виходи метану з одночасним зменшенням виходів CO.

Для нітратної серії (рис. 2,а) спостерігається відносно невеликий вихід оксиду карбону (близько 2–3 %). Найбільшу кількість CO показує індивідуальний нікель (крива 1). Для нього видно широкий пік з максимумом при 300°C. Утворення CO припиняється лише в області високих температур, проте навіть при 425°C повністю не зникає. Для інших зразків цієї серії криві виходу оксиду вуглецю значно вужчі та мають максимуми при значно нижчих температурах. Найменшу кількість CO показує зразок із вмістом нікелю 40 % (крива 3). Для нього ж спостерігається і найнижча температура піку (біля 225°C).

Для каталізаторів синтезованих за методом розкладання цитратів (рис. 2, б) характерна дещо більша кількість утвореного CO (близько 3–5 %), окрім зразка 4 (близько 12 %). Для зразків 1,2,3,5 спостерігаються пологі криві з максимумами біля 250°C. Для зразка 4 цей максимум зсунутий в область високих температур (біля 350°C).

Для зразків 2–4 із серії одержаних відновленням в емульсії (рис. 2, в) кількість оксиду вуглецю є значною (10–30 %) і піки розташовані в області 350–400°C. Для індивідуальних металів (зразки 1, 5) криві виходу дуже пологі з незначними максимумами при середніх температурах.

В загальному залежність виходу CO "протилежна" залежності виходу метану. Для зразків з найбільшими кількостями метану характерні малі кількості оксиду вуглецю, і навпаки.

Таким чином, найвищу активність показали каталізатори, отримані розкладанням нітратів. Зразки, актив-

на фаза яких збагачена кобальтом: $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ та Co_{100} ; перетворюють CO_2 на 100 % до CH_4 до 300°C. Для цих зразків було зареєстровано термодесорбційні (ТД) спектри. На рис. 3 наведено характерні для цієї групи каталізаторів ТД спектри для зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$. Як видно з наведених даних (рис.3,а), вода ($m/z=18$) десорбується при 100°C (фізично адсорбована), в інтервалі 250–450°C – слабо зв'язана форма води та 500–600°C – міцно зв'язана форма.

CO_2 ($m/z = 44$) десорбується у наступних формах: інтенсивний пік при температурі максимуму десорбції (T_m) 100°C (фізично адсорбована форма), $T_m = 180$, 450°C та в інтервалі 600–700°C. Слабкий пік CO ($m/z = 28$) зафіксовано при $T_m = 100^\circ\text{C}$, що відповідає уламковому іону від CO_2 . При $T_m = 450^\circ\text{C}$ спостерігаємо десорбцію міцно адсорбованого монооксида карбону як і у випадку з діоксидом вуглецю. Пік при 450°C яскраво виражений і слід зауважити, інтенсивність спектру вища ніж у спектра діоксиду карбону. На всіх зразках, отриманих методом розкладання нітратів, на ТД-спектрах спостерігалися уламкові йони від $\text{CH}_4 - \text{CH}_3^+$ ($m/z = 15$) (рис. 3,б), а також $m/z = 29$. Можемо стверджувати, що це форміл (COH), а не етил (C_2H_5), так як в спектрі відсутні йони з $m/z=26$ та $m/z=27$. Всі три $m/z=15$, $m/z=16$, $m/z=29$ піки повторюють форму один одного. $m/z = 16$ може, також, відповідати іону кисню (уламковий від CO або CO_2), і крива, скоріш за все, є сумарною; а $m/z = 15$ є характерним для CH_3 , оскільки інших іонів з такою масою не очікується.

Також з поверхні всіх зразків, одержаних методом розкладання нітратів, на ТД-спектрах спостерігалася десорбція CH_4 ($m/z=16$), CH_3^+ ($m/z=15$) та CHO^+ ($m/z=29$) при високих температурах в інтервалі 400–500°C. Всі три піки з $m/z=15$, $m/z=16$, $m/z=29$ є близькими за формою та температурами десорбції.

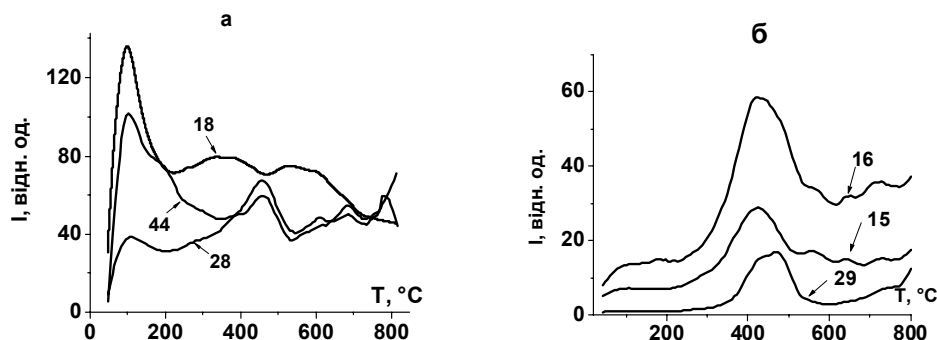


Рис. 3. ТД спектри з поверхні зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$: а – CO ($m/z = 28$), CO_2 ($m/z = 44$) та H_2O ($m/z = 18$); б – CH_4 ($m/z=16$), CH_3^+ ($m/z=15$), CHO^+ ($m/z=29$)

Отримані експериментальні дані дають можливість застосувати до Co-Ni, нанесених на Al_2O_3 каталізаторів запропонований у [11] механізм перебігу реакції через утворення CHO^* проміжної сполуки.

Найактивніший зразок $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ після каталізу досліджувався методом СЕМ. На мікрофотографії (рис. 4) відображені частинки з широким розподілом за розміром (від 10 до 100 мкм). Середній розмір близько 30 мкм. Часточки мають виступи, складну будову поверхні.

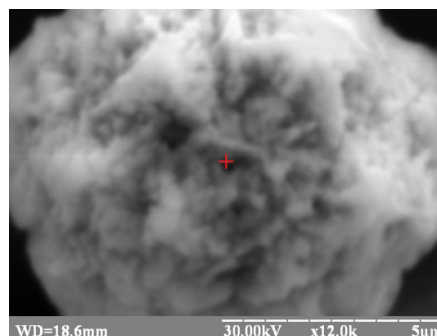
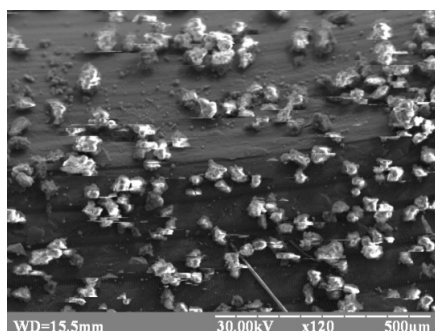


Рис. 4. Мікрофотографія зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$

Збільшений вигляд фотографії (рис. 4,б) ілюструє складну топологію частинки. Частинка розміром 40 мкм має нерівномірну поверхню, заглиблення, порожнини.

Дані ЕДС аналізу зразка $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ приведені у таблиці. Одержані результати показали, що на поверхні знаходяться 30 % активної маси, а співвідношення між кобальтом і нікелем становить 78 % Co – 22 % Ni, що практично співпадає з розрахунковими.

Таблиця. ЕДС аналіз отриманого зразка

Вміст елементів, мас. %			
Al	O	Co	Ni
53,7	19,7	20,7	5,9

Рентгенофазовий аналіз зразків $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}/\text{Al}_2\text{O}_3$ та $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}/\text{Al}_2\text{O}_3$ показав наявність у зразку фаз носія: корунду Al_2O_3 , домішок боеміту $\text{AlO}(\text{OH})$ та кубічного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (рефлекси від останнього є широкими, що свідчить про малий розмір кристалітів та може свідчити про формування його в процесі приготування зразку), фази шпінелі (Co_3O_4 або із частковим заміщенням кобальту на нікель) та кубічної ГЦК-фази металу (нікель, кобальт або їх сплав). При цьому рефлекси від шпінелі є широкими і малоінтенсивними, що свідчить про її нанорозмірність, а рефлекси від металу – вузькими та інтенсивними, що свідчить про великий розмір кристалітів металу. Можна припустити, що високодисперсна шпінель утворюється при розкладі нітратних прекурсорів, а метал утворюється відновленням шпінелі із паралельним спіканням наночастинок.

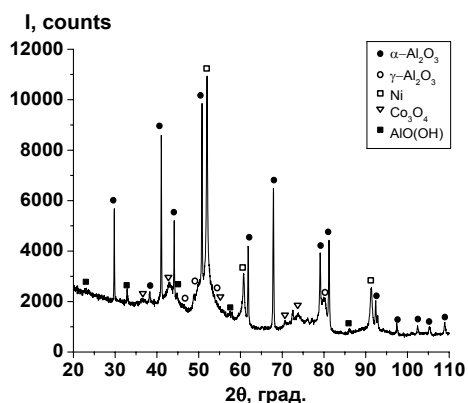


Рис. 5. Рентгенограма зразка $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, одержаного методом розкладання нітратів

Висновки. Досліджено каталітичну активність Co-Ni/ Al_2O_3 систем синтезованих різними способами: розкладанням нітратів, розкладанням цитратів та відновлення в емульсії, у реакції метанування CO_2 . Показано, що високу активність проявили каталізатори одержані розкладанням нітратів. При цьому зразки збагачені кобальтом, $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ та Co_{100} , перетворюють CO_2 до CH_4 на 100 % за температури нижче 300°C . Дані ТД досліджень дають змогу припустити, що процес метанування на зразках даної серії перебігає за механізмом, який передбачає утворення проміжних сполук типу CHO^* .

Список використаних джерел

1. Wang W., Wang S., Ma X., Gong J. Chem. Soc. Rev., 2011, 40 (7), 3703–3727.
2. Tihay F., Roger A.C., Pourroy G., Kiennemann A. Energ. Fuel., 2002, 16 (5), 1271–1276.
3. Bezemer G. L., Bitter J.H., Kuipers H.P.C.E. J. Am. Chem. Soc., 2006, 128 (12), 3956–3964.
4. Zhao Y., Zhang Z., Zhao X., Hao R., Chem. Eng. J., 2016, 297, 11–18.
5. Feyzi M., Babakhanian A., Gholivand M. B. Korean J. Chem. Eng., 2014, 31 (1), 37–44.
6. Carencu S., Wu C.-H., Shavorskiy A., Alayoglu S., Somorjai G.A., Blum H. Small, 2015, 11 (25), 3045–3053.
7. Habazaki H., Yamasakia M., Zhanga B.P., Kawashimaa A. Appl. Catal. A-Gen., 1998, 172 (1), 131–140.
8. Kester K.B., Zagli E., Falconer J.L. Appl. Catal., 1986, 22 (2), 311–319.
9. Razzaq R., Zhu H., Jiang L., Muhammad U. Ind. Eng. Chem. Res., 2013, 52 (6), 2247–2256.
10. Nifantiev K., Byeda O., Ischenko E., Mischanchuk A. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimiia, 2014, 1(50), 64–66.
11. Fisher I. A., Bell A. T. J. Catal., 1996, 162, 54–65.

Надійшла до редколегії 16.01.17

Е. Ищенко, д-р хим. наук,
Н. Жлуденко, асп.,
А. Беда, канд. хим. наук,
А. Дяченко, канд. хим. наук, dyachenko-alla@yandex.ru,
С. Гайдай, канд. хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ Co-Ni/Al₂O₃ СИСТЕМ НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ МЕТАНИРОВАНИЯ CO₂

Исследована зависимость активности нанесенных на Al₂O₃ Co-Ni-систем, синтезированных различными способами, в реакции метанирования CO₂. Самую высокую активность демонстрируют катализаторы, полученные разложением нитратов. Образцы, активная фаза которых обогащена кобальтом — Co₆₀Ni₄₀, Co₈₀Ni₂₀ и Co₁₀₀, превращают CO₂ на 100 % до CH₄ при температуре ниже 300°C. Термодесорбционный анализ состояния поверхности активного Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ образца, полученного нитратным способом, показывает, что протекание реакции метанирования происходит через образование промежуточного соединения CHO.*

Ключевые слова: реакция метанирования CO₂, каталитическая активность, Co-Ni/Al₂O₃ катализаторы, разложение нитратов.

O. Ishchenko, Dr Sci,
N. Zludenko, PhD-Student,
A. Byeda, PhD,
A. Dyachenko, PhD, dyachenko-alla@yandex.ru,
S. Gaidai, PhD,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

THE INFLUENCE OF CO-NI/AL₂O₃ SYSTEMS SYNTHESIS METHOD ON THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN THE REACTION OF CO₂ METHANATION

The series of Co-Ni catalysts supported onto Al₂O₃ was synthesized by different methods: nitrate decomposition, citrate decomposition and reduction in the emulsion. All catalysts were tested in the reaction of CO₂ methanation. The highest catalytic activity was obtained from the samples of nitrate decomposition series. Co-enriched samples (Co₆₀Ni₄₀, Co₈₀Ni₂₀, Co₁₀₀) from this series showed 100 % of CO₂ conversion at the lower temperature (300°C) compared to other series. Desorption of CH₄ (m/z = 16), CH₃ (m/z = 15) and COH* (m/z = 29) particles from the surface of active samples at the high temperature (400–500 °C) was registered with the method of TPD MS. Possibly, the mechanism of CO₂ methanation includes the formation of intermediate CHO* compound. A complicate surface structure of Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ sample with the high catalytic activity was demonstrated by the scan electronic microscopy. The size range of particles was 10-100 μm and the middle size was 30 μm. XRD analysis of Co₈₀Ni₂₀/Al₂O₃ and Co₆₀Ni₄₀/Al₂O₃ samples showed the presence of carrier phase: corundum (Al₂O₃), boehmite AlO(OH), cubic γ-Al₂O₃. Also phases of spinel (Co₃O₄) and cubic phase of metal (Co, Ni or their alloy) were identified. Reflections of spinel are wide and low indicating their nanosize. Reflections of metal are narrow and intensive, indicating the large size of metal crystal.*

Key words: CO₂ methanation, catalytic activity, Co-Ni/Al₂O₃ catalysts, nitrate decomposition.