

TIỀM NĂNG PHÁT TRIỂN VẬT LIỆU CARBON NANOTUBE TỪ NGUỒN KHÍ THIÊN NHIÊN GIÀU CO₂ CỦA VIỆT NAM

Nguyễn Hữu Lương, Huỳnh Minh Thuận, Nguyễn Mạnh Huấn, Đỗ Phạm Noa Uy

Nguyễn Thị Châu Giang, Đặng Ngọc Lương

Viện Dầu khí Việt Nam

Email: luongnh.pvpro@vpi.pvn.vn

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2022.09-05>

Tóm tắt

Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) đã tổng hợp thành công CNT từ nguồn khí thiên nhiên giàu CO₂ sử dụng công nghệ CVD với xúc tác dạng để bản mỏng. Sản phẩm CNT thu được thuộc loại đa tường (2 - 6 lớp) và có hiệu suất cao (hàm lượng CNT đạt ~100%). CNT có thể được tổng hợp trên xúc tác dạng để bản mỏng từ nguồn nguyên liệu chứa CO₂ đến hàm lượng 30%. Sự hiện diện của các hydrocarbon nặng hơn (C₂+) và H₂S trong nguyên liệu chủ yếu ảnh hưởng đến tính đồng nhất của sản phẩm CNT hình thành, trong đó, tạp chất H₂S gây tác động mạnh nhất và cần được giới hạn trong nguyên liệu để kiểm soát tính chất và sự đồng đều của sản phẩm CNT.

Theo kết quả tính toán sơ bộ, tiềm năng thị trường CNT tại Việt Nam đến năm 2030 có thể đạt gần 3.700 tấn/năm với nhu cầu sử dụng khí 13,5 triệu m³/năm (net hydrocarbon); chi phí sản xuất 1 g CNT từ các nguồn khí giàu CO₂ của Việt Nam khoảng 0,5 USD/g, thấp hơn so với chi phí hiện tại trên thị trường nội địa (khoảng 5 - 7 USD/g). Sản xuất vật liệu CNT là hướng đi tiềm năng để khai thác và sử dụng hiệu quả các nguồn khí thiên nhiên giàu CO₂ của Việt Nam, đặc biệt từ các mỏ khí Lô B và Cá Voi Xanh.

Từ khóa: Carbon nanotubes, khí thiên nhiên, CO₂, CVD, mỏ khí Lô B và Cá Voi Xanh.

1. Giới thiệu

Trước năm 1985, carbon được cho rằng chỉ tồn tại ở 3 dạng gồm: than (phần còn lại của gỗ sau khi cháy), graphite (than chì) và kim cương. Đến năm 1991, Sumio Iijima (Nhật Bản) phát hiện ra 1 dạng thù hình mới của carbon có hình dạng ống ở kích thước nanomet và được gọi là ống nanocarbon (carbon nanotube - CNT) [1]. Ống nanocarbon có 2 dạng: CNT đơn tường (SWCNT) và CNT đa tường (MWCNT).

Cho đến nay, lĩnh vực vật liệu nanocarbon nói chung và CNT nói riêng đã có bước phát triển mạnh mẽ và đạt được kết quả nổi bật trong việc chế tạo và ứng dụng CNT trong các ngành công nghiệp và dân dụng. CNT được xem là loại "vật liệu thần kỳ của thế kỷ XXI" bởi tính chất đặc biệt về độ cứng, độ bền siêu việt, truyền nhiệt và điện tốt so với các loại vật liệu khác.

CNT có thể được sản xuất bằng các phương pháp khác nhau như phóng điện hồ quang (arc-discharge), hóa hơi

nguyên liệu bằng laser (laser ablation) và lắng đọng hóa học pha hơi (chemical vapor deposition - CVD). CNT đã và đang được ứng dụng trong các lĩnh vực như năng lượng, điện tử, hàng không, vũ trụ, môi trường, dầu khí, y khoa, xây dựng, nông nghiệp... Ngày càng nhiều ứng dụng mới của CNT được tìm thấy và phát triển.

Thị trường vật liệu CNT được dự báo tăng trưởng từ 876 triệu USD (năm 2021) lên 1,714 tỷ USD (năm 2026) với tỷ lệ tăng trưởng gộp hằng năm (CAGR) là 14,4%, trong đó, châu Á sẽ là thị trường phát triển mạnh nhất của loại vật liệu này [2]. CNT và các loại vật liệu nanocarbon nói chung được xem là cơ sở của thế hệ vật liệu thứ 4 đang dần thế chỗ vào các ứng dụng của thế hệ vật liệu thứ 3 là silicon. Một số ứng dụng phổ biến của vật liệu CNT đơn tường và đa tường trong các ngành công nghiệp được thể hiện ở Bảng 1 [3].

Trong các loại vật liệu CNT, SWCNT và ít tường (2 - 4 lớp) có tiềm năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực công nghệ cao (như điện tử, hàng không, vũ trụ...) do có tính chất nổi trội hơn so với MWCNT (từ 5 lớp trở lên). MWCNT thường được sử dụng làm phụ gia chống mài mòn cho dầu mỡ bôi trơn, sản xuất sơn phủ bảo vệ bề



Ngày nhận bài: 27/8/2022. Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 27/8 - 7/9/2022.

Ngày bài báo được duyệt đăng: 12/9/2022.

mặt vật liệu trong môi trường ăn mòn, tạo lớp vỏ bọc cho phân bón tan chậm có kiểm soát, tăng cường cơ tính cho các loại vật liệu chất dẻo, nhựa đường, xi măng... Trong các ứng dụng này, sự đồng nhất về tính chất của vật liệu MWCNT quyết định đến hiệu quả sử dụng. Do SWCNT yêu cầu công nghệ phức tạp nên vật liệu MWCNT đang phát triển hơn về công nghệ tổng hợp và cao hơn về sản lượng.

2. Công nghệ sản xuất vật liệu carbon nanotube

Kể từ khi loại vật liệu ống nanocarbon được phát hiện lần đầu tiên cách đây gần 3 thập kỷ, đã có nhiều kỹ thuật được nghiên cứu và phát triển sản xuất. Các phương pháp chính để tổng hợp CNT gồm: phóng điện hồ quang (arcdischarge), hóa hơi nguyên liệu bằng laser (laser

Bảng 1. Các lĩnh vực ứng dụng chính của vật liệu CNT

TT	Lĩnh vực	Ứng dụng điển hình
1	Vật liệu composite	- Tăng cường tính năng cơ lý của vật liệu composite: tăng độ cứng, độ đàn hồi và giảm trọng lượng; - Chế tạo các hệ vật liệu có tính năng đặc biệt: các vật liệu chống đạn trong quân sự, các lớp chắn tĩnh điện (electrostatic discharge - ESD), lớp chắn nhiễu sóng điện từ (electromagnetic interference - EMI) sử dụng trong các thiết bị điện tử.
2	Năng lượng	- Trong các thiết bị chuyển hóa năng lượng: + Tấm năng lượng mặt trời (solar cell): làm vật liệu chuyển hóa năng lượng, chuyển ánh sáng thành điện năng; + Pin nhiên liệu (fuel cell): làm chất xúc tác điện cải thiện hiệu suất của pin nhiên liệu; - Trong các thiết bị lưu trữ năng lượng: + Pin: làm anode, phụ gia cải thiện vòng đời vật liệu và độ ổn định điện hóa (thay thế cho carbon đen và graphite) trong cathode của pin Li-ion; + Siêu tụ điện: phụ gia để cải thiện hiệu suất sử dụng năng lượng; - Trong các thiết bị tiết kiệm năng lượng: + Sử dụng trong chất lỏng tản nhiệt cho đèn LED; + Sử dụng làm tiếp xúc điện cực trong OLED.
3	Điện tử	- Thay thế Indium-Tin-Oxide (ITO) sử dụng làm chất dẫn trong sản xuất màn hình cảm ứng; - Làm vật liệu sản xuất bóng bán dẫn và mạch tích hợp; + Vật liệu cho thiết bị quang điện tử hiệu suất cao; - Làm vật liệu bán dẫn trong sản xuất bộ nhớ, cảm biến, cảm biến sinh học; - Các sản phẩm điện tử thế hệ mới yêu cầu lưu trữ cao, tiêu thụ điện năng thấp, tốc độ cao, độ tin cậy và độ bền cao; - Phụ gia cho mực dẫn điện trong công nghệ in 3D bo mạch điện tử.
4	Công nghiệp sản xuất ô tô	- Sử dụng trong vật liệu composites cho thân vỏ ô tô; - Các lớp phủ chứa CNT tăng cường các tính năng: chống ăn mòn, tản nhiệt...; - Sử dụng lớp xe bằng cao su chứa CNT.
5	Hàng không, vũ trụ	- Nâng cao các tính năng của vật liệu composites hiện có: các loại vật liệu có thành phần cấu trúc nhẹ, vật liệu và lớp phủ thay thế hệ thống lưới đồng - chống sét trên máy bay...; - Sử dụng các lớp phủ tính năng mới: lớp phủ chống đóng băng, chống ăn mòn, chống bắn, chống cháy; hệ thống sơn cản nhiệt cho bề mặt máy bay; che chắn nhiễu tần số vô tuyến (RFI); - Sử dụng các hệ dây dẫn, cáp thông minh; - Cảm biến trong các thiết bị hàng không.
6	Khoa học đời sống và y sinh	- Trong hoạt động chẩn đoán bệnh tật: làm chất tương phản trong phương pháp chụp cộng hưởng từ (MRI); - Trong hoạt động điều trị bệnh: + Sử dụng làm các chất mang, vận chuyển thuốc đến các tế bào, mô cần điều trị; + Tạo ra các kỹ thuật điều trị mới như: sử dụng CNT trong lăng kính hội tụ tia laser để phá hủy khối u và mô bị bệnh mà không ảnh hưởng đến các mô khỏe mạnh kế bên; + Sử dụng trong các vật liệu cấy ghép: vật liệu composites trong các bộ phận nhân tạo...; - Sử dụng trong cảm biến của thiết bị y tế.
7	Vật liệu lọc và xử lý môi trường	- Phụ gia cho vật liệu polymer sản xuất các loại màng lọc (lọc nước, khử muối và kim loại nặng, tách khí...) nhờ vào bề mặt riêng lớn, độ bền cao; - Tăng độ chọn lọc ion bằng các loại vật liệu CNT biến tính bề mặt; - Chế tạo đầu dò cảm biến các loại khí như SO ₂ , NO _x ...
8	Sơn phủ	Làm phụ gia sản xuất các thế hệ sơn phủ tính năng cao: + Sơn phủ chống tĩnh điện; + Lớp phủ chống ăn mòn nhờ tính năng hấp phụ tia UV của CNT; + Lớp phủ chống đóng băng; + Lớp phủ chống mài mòn nhờ vào đặc tính cứng; + Lớp phủ gây nhiễu sóng điện từ nhờ vào tính chất điện tử.

TT	Lĩnh vực	Ứng dụng điển hình
9	Quản sự	- Sản xuất các loại vật liệu có tính năng ưu việt: + Vật liệu cứng, chống đạn; + Vật liệu tàng hình gây nhiễu sóng; - Các loại sơn phủ cho các thiết bị quân sự.
10	Chất kết dính	Tăng cường tính năng của chất kết dính sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau như: + Chất kết dính trong vật liệu composite: sử dụng trong sản xuất các màng mỏng, nhạy với nhiệt độ; + Chất kết dính trong lĩnh vực điện tử: trong bao bì bán dẫn, kết dính trong sản xuất các linh kiện điện tử; + Chất kết dính epoxy trong bao bì, đồ thể thao, ô tô, điện tử, giày dép, sửa chữa xây dựng, dệt may, hàng tiêu dùng và đóng tàu...
11	Dầu khí	- Sử dụng trong các lớp phủ chống ăn mòn, lớp phủ bảo vệ trong ngành dầu khí, biển; - Sử dụng các cảm biến thông minh trong thăm dò khai thác dầu khí, tăng hiệu suất thu hồi dầu; - Phụ gia chống mài mòn trong dầu mỡ bôi trơn; - Phụ gia tăng trị số octane cho xăng; - Tác nhân giảm tách nước trong dung dịch khoan.
12	Dệt may	- Sản xuất các loại vật liệu dệt may đặc biệt: vải chống cháy, vải dẫn điện...; - Phát triển các sản phẩm dệt may thông minh: kết hợp trang phục với các thiết bị giám sát, đo lường sức khỏe bằng các cảm biến sử dụng CNT; - Sử dụng trong các vật liệu siêu nhẹ, siêu dẫn trong các loại giày chạy thông minh...
13	Sản xuất cao su	- Phụ gia giảm mài mòn, kháng lún, giảm trượt của lốp xe; - Làm phụ gia cải thiện độ cứng và dẻo của cao su.
14	Xây dựng	- Phụ gia để tăng tính chất cơ học và độ bền do đó giảm vết nứt của bê tông hiệu năng cao; - Phụ gia cho xi măng để tăng độ cứng và giảm độ gãy của sản phẩm; - Phụ gia cho nhựa đường để tăng độ cứng, đàn hồi, chịu va đập và tải trọng cao.
15	Nông nghiệp	- Là thành phần kích thích tăng trưởng và kháng sâu bệnh cho cây trồng; - Chế tạo phân bón tan chậm có kiểm soát giúp tiết kiệm lượng phân bón sử dụng, nâng cao năng suất cây trồng và giảm thiểu tác động đến môi trường.

ablation) và lắng đọng hóa học pha hơi (chemical vapor deposition - CVD).

2.1. Phương pháp phóng điện hồ quang

Phương pháp này sử dụng 2 thanh graphite có độ tinh khiết cao làm cực dương và cực âm. Hai điện cực này được đưa lại gần nhau trong môi trường khí helium và được đặt 1 điện áp cho đến khi đạt được hồ quang ổn định. Dưới tác dụng của hồ quang, vật liệu graphite bị hóa hơi ở cực dương và ngưng tụ ở cực âm, dẫn đến sự hình thành của CNT và các dạng thù hình khác của carbon. Thông thường, để sản xuất ống nanocarbon đơn tường, các điện cực thường được pha tạp với 1 lượng nhỏ các hạt xúc tác kim loại [4 - 6]. Đây là một trong những phương pháp đầu tiên được ứng dụng để tổng hợp vật liệu nanocarbon dạng ống với chất lượng khá cao. Tuy nhiên, phương pháp này tiêu tốn năng lượng lớn do yêu cầu nhiệt độ cao để hóa hơi graphite và khó kiểm soát chất lượng sản phẩm do sự hình thành cùng lúc của CNT và các dạng thù hình khác của carbon, gây khó khăn trong việc phân tách các loại sản phẩm. Ngoài ra, do hạn chế về nguyên liệu và kỹ thuật nhập liệu, phương pháp này chỉ phù hợp để áp dụng ở quy mô nhỏ như trong phòng thí nghiệm.

2.2. Phương pháp hóa hơi nguyên liệu bằng laser

Trong kỹ thuật này, 1 tia laser được sử dụng để hóa hơi nguyên liệu (thường là graphite) được giữ trong lò phản ứng ở nhiệt độ 1.200°C và áp suất khí quyển. Nguyên liệu hóa hơi được ngưng tụ tại 1 thiết bị thu hồi dưới tác dụng của dòng khí mang (thường là argon) và thiết bị làm mát [7 - 9]. Nhìn chung, phương pháp này tương tự với phương pháp phóng điện hồ quang và đều bị giới hạn về khối lượng mẫu, cũng như cần các bước tinh chế tiếp theo để tách các ống nanocarbon ra khỏi các sản phẩm không mong muốn khác. Những hạn chế này đã thúc đẩy sự phát triển của các kỹ thuật phản ứng pha khí, trong đó nổi bật nhất là phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi (CVD).

2.3. Phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi

Ngày nay, sản xuất CNT bằng phương pháp lắng đọng hóa học pha hơi được các nhà khoa học đặc biệt quan tâm và nghiên cứu chuyên sâu vì khả năng sử dụng đa dạng các nguồn carbon, dễ mở rộng sản xuất ở quy mô lớn và điều chỉnh dễ dàng cấu trúc của ống nanocarbon phù hợp cho các ứng dụng tiên tiến trong nhiều lĩnh vực. Tổng hợp CNT bằng phương pháp CVD yêu cầu sự hiện diện

của pha khí có chứa thành phần carbon (các phân tử, cụm phân tử). Các nguồn carbon dạng khí thường được sử dụng bao gồm methane (CH₄), ethylene (C₂H₄), acetylene (C₂H₂), carbon monoxide (CO)... Ngoài ra, các nguồn carbon dạng lỏng và rắn cũng được sử dụng làm tiền chất carbon như methanol (CH₃OH), ethanol (C₂H₅OH), nhựa... Sản xuất CNT bằng CVD là quá trình gồm 2 bước chính: (i) chuẩn bị chất xúc tác và (ii) tổng hợp các ống nano.

Việc lựa chọn xúc tác kim loại thích hợp, thường là kim loại chuyển tiếp bậc 1 như niken (Ni), sắt (Fe) hoặc cobalt (Co), có thể thúc đẩy quá trình hướng tới sự phát triển ưu tiên của các ống nanocarbon đơn tường. Ngoài ra, kích thước của tâm kim loại cũng đóng vai trò quan trọng; tâm hoạt tính có kích thước lớn thường có xu hướng hình thành ống nanocarbon đa tường, nhưng nếu kích thước hạt quá lớn, sản phẩm thu được có thể là các sợi thay vì ống nano. Hơn nữa, bản chất và trạng thái hóa học của chất xúc tác có thể gây ra sự hình thành các hình thái kỳ lạ của ống carbon như ống carbon dạng thân tre (bamboo-shape) hay dạng sừng (nanohorns). Bên cạnh vai trò của xúc tác, một số kỹ thuật phản ứng cũng được quan tâm nghiên cứu nhằm nâng cao hiệu quả sản xuất và kiểm soát quá trình hình thành CNT. Ví dụ, plasma tạo ra bởi sự phóng điện hay vi sóng được tích hợp vào hệ thống thiết bị sản xuất CNT bằng phương pháp CVD nhiệt thông thường để tăng quá trình phân hủy và kích hoạt các chất phản ứng trong pha khí. Dưới tác dụng của plasma, tiền chất carbon lắng đọng gần như hoàn toàn trên bề mặt chất nền. Kỹ thuật này cho phép kiểm soát sự liên kết, định hướng và hình thành CNT ở kích cỡ nanomet. Nhìn chung, phương pháp này giúp thuận lợi trong việc nâng cấp quy mô sản xuất.

So với các phương pháp phóng điện hồ quang và hóa hơi nguyên liệu bằng laser, CVD là 1 kỹ thuật đơn giản và kinh tế để tổng hợp CNT ở nhiệt độ thấp và áp suất khí quyển. Về độ tinh khiết, CNT được tổng hợp bằng phương pháp CVD trên xúc tác bột không cao bằng các phương pháp còn lại. Tuy nhiên, với sự phát triển của khoa học - kỹ thuật trong lĩnh vực xúc tác và thiết bị phản ứng, so với các phương pháp phóng điện hồ quang và hóa hơi bằng

laser, chất lượng CNT được tổng hợp từ CVD đã cao hơn và có thể kiểm soát được cấu trúc CNT. Bên cạnh đó, CVD là phương pháp linh hoạt để sản xuất CNT khi có thể tận dụng được nhiều loại hydrocarbon ở bất kỳ trạng thái nào (rắn, lỏng, khí), cho phép sử dụng nhiều loại xúc tác khác nhau (thành phần, hình dạng...) để tạo ra CNT ở nhiều dạng khác nhau như bột, màng mỏng hoặc dày, các ống nano thẳng hàng, hoặc 1 cấu trúc mong muốn trên các vị trí xác định trước. Các đặc trưng nổi bật của 3 phương pháp điển hình được sử dụng để tổng hợp CNT được thể hiện trong Bảng 2.

3. Phát triển công nghệ sản xuất vật liệu carbon nanotube tại Viện Dầu khí Việt Nam

Hiện nay, công nghệ CVD đang được áp dụng cho nhiều loại nguyên liệu và khí thiên nhiên cũng không phải là ngoại lệ. Quá trình sản xuất CNT sử dụng nhiều loại xúc tác dạng bột khác nhau như Fe, Ni, Co trên các chất mang khác nhau như SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO... đã được nghiên cứu rộng rãi và thương mại hóa. Tuy nhiên, nhược điểm lớn nhất của việc sản xuất CNT từ xúc tác bột là quá trình phân tách sản phẩm bởi CNT hình thành bị trộn lẫn với xúc tác và hỗn hợp này cần được tinh chế, tách lọc để thu được CNT tinh khiết. Quá trình này làm tăng thời gian sản xuất, chi phí hóa chất, hiệu suất thu sản phẩm giảm, gây khuyết tật làm giảm chất lượng CNT trong khi chi phí đầu tư, chi phí vận hành và bảo dưỡng các phân xưởng tinh chế rất lớn, có thể chiếm đến 90% giá thành sản phẩm.

Để khắc phục nhược điểm trên, hệ xúc tác dạng đế đã ra đời và đang được quan tâm. Trong công nghệ CVD sử dụng xúc tác dạng đế, sản phẩm CNT rắn được lắng đọng từ pha hơi thông qua các phản ứng hóa học xảy ra gần bề mặt đế. Vật liệu rắn thu được là dạng lớp phủ, bột hoặc đơn tinh thể. Thay đổi điều kiện thí nghiệm, vật liệu, xúc tác, nhiệt độ, thành phần cấu tạo của hỗn hợp khí phản ứng... sẽ tạo ra những sản phẩm có đặc tính khác nhau. Nguyên lý của công nghệ này dựa trên quá trình phân hủy hỗn hợp khí chứa carbon như methane (CH₄) dưới tác dụng của xúc tác kim loại chuyển tiếp (Fe, Ni, Co...) được mang trên đế trong khoảng nhiệt độ từ 700 - 1.000°C và

Bảng 2. So sánh đặc trưng nổi bật của các phương pháp tổng hợp CNT

Đặc trưng	Phương pháp phóng điện hồ quang	Hóa hơi nguyên liệu bằng laser	Lắng đọng hóa học pha hơi
Tác nhân tạo CNT	Hồ quang điện	Laser	Xúc tác
Tính liên tục	Theo mẻ	Theo mẻ	Liên tục/bán liên tục
Chiều dài CNT	1 - 10 μm	1 - 10 μm	Lên đến 20 cm
Hiệu suất	~ 50%	~ 70%	97 - 99%
Chất lượng CNT	CNT chất lượng cao, không khuyết tật	CNT chất lượng cao, không khuyết tật	CNT chất lượng cao, rất ít khuyết tật
Quy mô công suất	~ 10 g/ngày	< 1 g/ngày	kg hoặc nhiều hơn

phát triển thành CNT tương tự như khi sử dụng xúc tác bột, tuy nhiên, các hạt kim loại chuyển tiếp này được phủ lên trên các loại đế khác nhau. Một dạng khác của xúc tác dạng đế là vật liệu dạng bản mỏng với thành phần có chứa các kim loại hoạt động phù hợp làm xúc tác cho quá trình tổng hợp CNT. Xúc tác dạng đế mang hoặc bản mỏng hứa hẹn sẽ giảm đáng kể chi phí sản xuất CNT, việc tái sử dụng xúc tác trở nên đơn giản hơn, đồng thời loại bỏ được công đoạn tinh chế sản phẩm.

Tại Viện Dầu khí Việt Nam (VPI), công nghệ sản xuất vật liệu CNT từ nguồn khí thiên nhiên giàu CO₂ đã được bắt đầu nghiên cứu và phát triển từ năm 2019, sử dụng phương pháp CVD và áp dụng cho cả 2 loại xúc tác đế mang và đế bản mỏng. Kết quả nghiên cứu cho thấy, MWCNT được tổng hợp thành công trên xúc tác kim loại dạng đế mang và bản mỏng với điều kiện tối ưu như sau: Nhiệt độ hoạt hóa xúc tác 850°C; thời gian hoạt hóa xúc

tác: 10 phút; nhiệt độ phản ứng: 850°C; thời gian phản ứng: 60 phút; tỷ lệ khí nguyên liệu phù hợp: CH₄/CO₂ ≥ 2, ở tỷ lệ CH₄/CO₂ = 3 cho kết quả CNT hình thành đồng đều và có mật độ cao nhất. Bảng 3 trình bày các tính chất của MWCNT được tổng hợp với điều kiện trên.

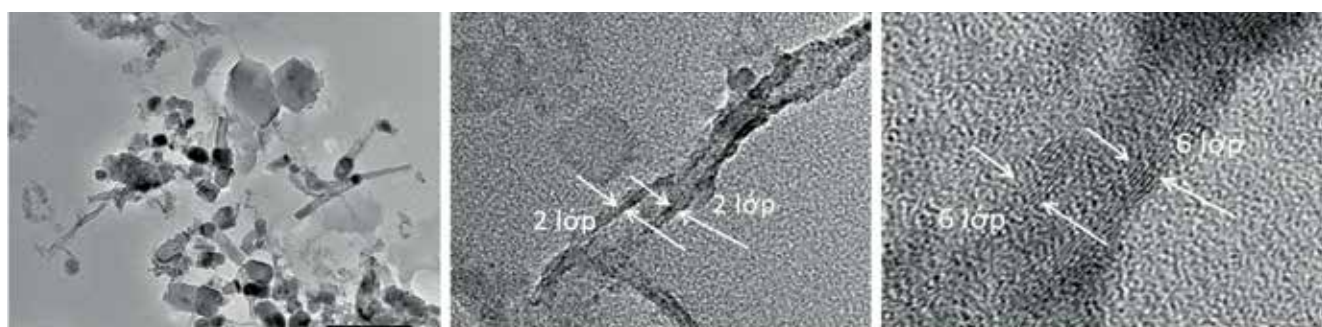
Hình 1 và 2 trình bày lần lượt kết quả phân tích ảnh HR-TEM và phổ Raman và TGA của mẫu CNT được tổng hợp. Có thể thấy rằng, mẫu CNT thu được thuộc loại đa tường, mức độ khuyết tật thấp và có hàm lượng tinh thể rất cao.

4. Khả năng sản xuất vật liệu carbon nanotube từ các mỏ khí thiên nhiên giàu CO₂ của Việt Nam

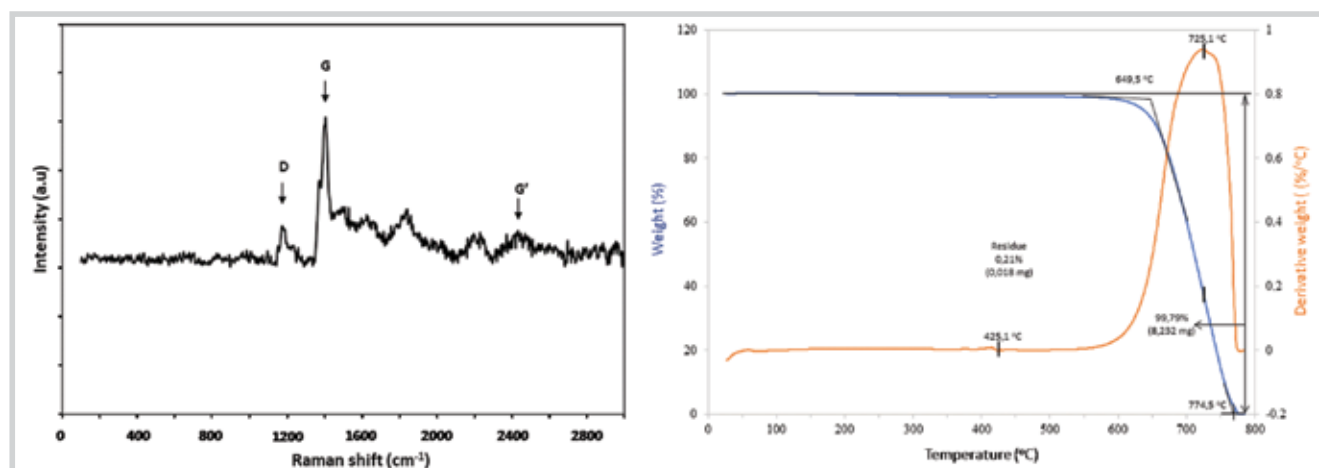
Một số mỏ khí ở Việt Nam được phát hiện với trữ lượng lớn, phân bố ở 3 miền Bắc, Trung và Nam. Trong đó, mỏ khí Cá Voi Xanh được phát hiện năm 2011, là mỏ khí lớn nhất Việt Nam với trữ lượng ước tính trên 150 tỷ m³. Mỏ khí này

Bảng 3. Tính chất của MWCNT được tổng hợp

TT	Thông số	Mẫu CNT tổng hợp
1	Hàm lượng carbon nanotubes	~ 100%
2	Số lớp	2 - 6 lớp
3	Hàm lượng tro	~ 0,21%
4	Chiều dài	1 - 20 μm
5	Đường kính	25 ± 15 nm

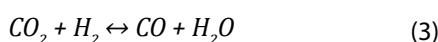
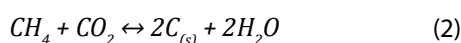


Hình 1. Ảnh HR-TEM của CNT được tổng hợp.

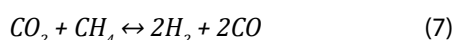
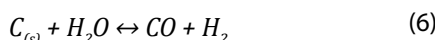


Hình 2. Phổ Raman và đường TGA của CNT được tổng hợp.

có hàm lượng CH₄ khoảng 60% và khí CO₂ khoảng 30%. Nhiều mỏ khí khác cũng có chứa thành phần CO₂ đáng kể như Lô B - Ô Môn (~ 21% CO₂), PM3 (~ 8% CO₂)... Mỏ khí Kèn Bầu được phát hiện năm 2018 có hàm lượng CO₂ khoảng 7%. Các nguồn khí mỏ nhỏ, khí cận biên của Việt Nam đa phần chứa từ 10 - 50% thành phần CO₂, như mỏ Khánh Mỹ có hàm lượng CO₂ đến 35% mol. Trong thực tế, nguyên liệu CH₄ chủ yếu có nguồn gốc từ các mỏ khí thiên nhiên và có thể lẫn khí CO₂. CO₂ là hợp chất rất bền, khó sử dụng làm tiền chất carbon để tổng hợp CNT. Các phản ứng chính xảy ra khi nhiệt phân hỗn hợp nguyên liệu CH₄ và CO₂ như sau:



Ngoài ra, còn có các phản ứng phụ phân hủy carbon sản phẩm và phản ứng dry reforming cạnh tranh với phản ứng nhiệt phân CH₄ tạo CNT khi có các kim loại Fe và Ni trong xúc tác ở điều kiện nhiệt độ 800 - 900 °C như sau:



Việc hình thành sản phẩm carbon chủ yếu do phản ứng (1), (2) và (4). Các phản ứng (5), (6) và (7) giải thích cho sự giảm hiệu suất sản phẩm và giảm các tạp chất như: graphite hay carbon vô định hình bởi các hợp chất này kém bền ở điều kiện khắc nghiệt. Sự có mặt của H₂ và H₂O ngoài ảnh hưởng đến hiệu suất sản phẩm còn ảnh hưởng đến tính chất của xúc tác kim loại. Kết quả nghiên cứu cho thấy sự xuất hiện của CO₂ làm giảm hiệu suất tạo sản phẩm carbon (bao gồm carbon vô định hình) nhưng cải thiện độ chọn lọc và chất lượng sản phẩm CNT, giúp giảm nhiệt độ phản ứng, thu hẹp phân bố đường kính và giảm độ khiếm khuyết của ống CNT. Sự cải thiện chất lượng CNT có thể được giải thích thông qua việc thúc đẩy 2 hiệu ứng sau đây: (i) hiệu ứng "CO₂ cleaning" - CO₂ phản ứng với carbon khuyết tật ở nhiệt độ cao (phản ứng Boudouard ngược: CO₂ + C → 2CO); (ii) hiệu ứng "in situ cooling" - sự tái cấu trúc CNT do nhiệt độ cục bộ giảm đột ngột (gây ra bởi phản ứng Boudouard ngược) [10].

Theo kết quả nghiên cứu của VPI, sự hình thành CNT thay đổi tùy theo thành phần của hỗn hợp khí nguyên liệu CH₄/CO₂: Với tỷ lệ CH₄/CO₂ ≤ 1, không hình thành CNT; với CH₄/CO₂ ≥ 2, có sự hình thành CNT. Trong đó, tỷ lệ CH₄/CO₂

= 3 hoặc CH₄/CO₂ = 4 cho kết quả CNT hình thành đều hay có tỷ lệ ID/IG = 0,54. Có thể thấy, các mỏ khí có hàm lượng CO₂ ≤ 30% hay tỷ lệ CH₄/CO₂ ≥ 2 sẽ thuận lợi cho sản xuất CNT. Với các mỏ khí có hàm lượng CO₂ cao hơn thì chưa thuận lợi cho sản xuất CNT bằng phương pháp CVD ở các điều kiện khảo sát, do đó, cần được tiếp tục nghiên cứu để đánh giá và tìm giải pháp phù hợp.

Như vậy, mỏ khí Lô B và Cá Voi Xanh là những nguồn nguyên liệu tiềm năng, có thể sử dụng để tổng hợp CNT với chất lượng tốt. Trong đó, mỏ Cá Voi Xanh được đánh giá là có trữ lượng lớn, thành phần khí nằm ở giới hạn biên với tỷ lệ thuận lợi cho tổng hợp CNT.

Ngoài ra, trong thành phần khí thiên nhiên, ngoài CH₄ và CO₂ còn có khí trơ (N₂), một số hydrocarbon nặng (C₂₊), và các khí acid như H₂S. Ảnh hưởng của các tạp khí trên đối với quá trình tổng hợp CNT từ khí thiên nhiên được xem xét trong phần tiếp theo.

4.1. Ảnh hưởng của thành phần hydrocarbon nặng (C₂₊)

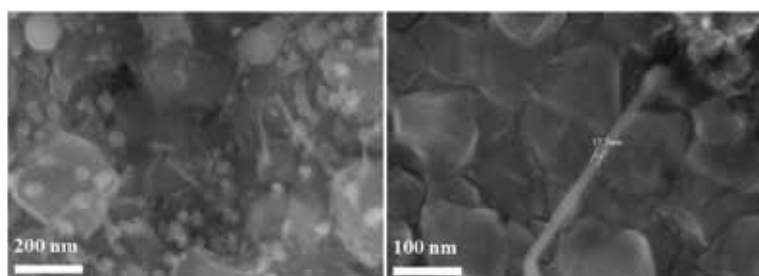
Tác động của thành phần hydrocarbon nặng (C₂₊) đến quá trình tổng hợp CNT được khảo sát thông qua việc sử dụng hỗn hợp khí nguyên liệu có chứa ethane (C₂) và LPG (C₃/C₄) - cũng là những nguồn nguyên liệu để sản xuất CNT. Tuy nhiên, điều kiện phản ứng tối ưu cho từng loại khí nguyên liệu sẽ có sự khác nhau, cụ thể, với phương pháp CVD thì ethane và LPG yêu cầu nhiệt độ thấp hơn, dễ dàng tổng hợp CNT hơn so với nguyên liệu CH₄ [11 - 13]. Về cơ bản, việc bổ sung hydrocarbon nặng như C₂, C₃/C₄ vào nguyên liệu sẽ làm giảm mật độ và sự đồng đều của CNT; CNT hình thành có kích thước lớn hơn. Hình ảnh phân tích SEM của CNT hình thành trên hỗn hợp nguyên liệu có chứa 5% C₂, C₃/C₄ được trình bày ở Hình 3 và 4.

4.2. Ảnh hưởng của các thành phần khác (H₂S/N₂)

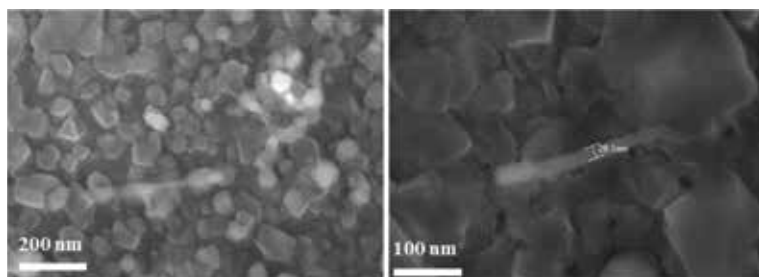
Tương tự như khảo sát ảnh hưởng của hydrocarbon nặng, ảnh hưởng của thành phần H₂S trong nguyên liệu đến quá trình tổng hợp CNT được thực hiện với hỗn hợp khí có chứa 100 ppm H₂S. Kết quả cho thấy, sự xuất hiện H₂S trong hỗn hợp khí làm giảm quá trình hình thành CNT. Từ Hình 5, có thể thấy rằng, lượng CNT bị giảm khá nhiều, có thể vì H₂S làm cho xúc tác kim loại mất hoạt tính [13]. Do đó, việc giảm hàm lượng H₂S trong nguyên liệu cho sản xuất CNT là cần thiết để kiểm soát sự đồng đều và mật độ CNT hình thành.

5. Thị trường tiềm năng của vật liệu nanocarbon và nhu cầu sử dụng khí

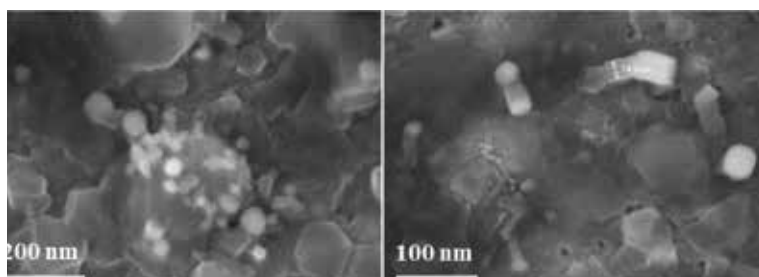
Vật liệu MWCNT có từ 5 lớp trở lên hiện chiếm tỷ



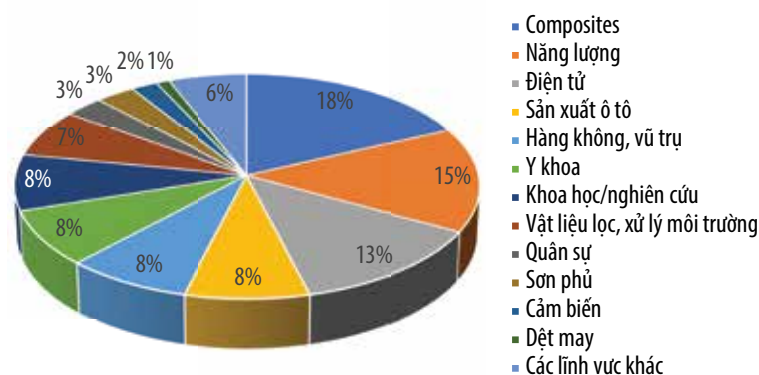
Hình 3. Ảnh SEM của CNT với hỗn hợp khí CH₄/CO₂ có bổ sung ethane.



Hình 4. Ảnh SEM của CNT với hỗn hợp khí CH₄/CO₂ có bổ sung C₃/C₄.



Hình 5. Ảnh SEM của CNT với hỗn hợp khí CH₄/CO₂ có bổ sung H₂/N₂.



Hình 6. Nhu cầu thị trường MWCNT theo từng lĩnh vực năm 2018 [3].

Bảng 4. Sản lượng sản xuất MWCNT của một số công ty năm 2018 [3]

TT	Nhà sản xuất	Quốc gia	Sản lượng (tấn/năm)
1	CNano Technology	Trung Quốc	1.000
2	SUSN NenoTech	Trung Quốc	1.000
3	Shenzhen Nanotech Port	Trung Quốc	580
4	CNT Solution	Hàn Quốc	500
5	Arkema	Pháp	400
6	LG Chem	Hàn Quốc	400
7	Nanocyl	Bỉ	400
8	JEIO	Hàn Quốc	100
9	Kumho Petrochemical	Hàn Quốc	50

trọng lớn nhất trong tổng sản lượng CNT trên toàn thế giới. Tổng sản lượng MWCNT khoảng 3,3 nghìn tấn/năm (2018). Hình 6 trình bày các lĩnh vực ứng dụng của MWCNT, trong đó composite, năng lượng và điện tử là 3 lĩnh vực sử dụng chính với khoảng gần 50% lượng MWCNT; tiếp theo là lĩnh vực sản xuất ô tô, hàng không vũ trụ, y học và nhiều lĩnh vực khác.

MWCNT được sản xuất chủ yếu ở Mỹ, Trung Quốc và châu Âu. Các nhà máy sản xuất MWCNT ở một số quốc gia như Trung Quốc, Hàn Quốc, Pháp và Bỉ (Bảng 4). Với công suất hiện tại, các nhà máy có thể sản xuất trên 4,5 nghìn tấn/năm, chủ yếu là MWCNT dạng tấm, sợi và film.

Từ những năm 2000, 1 lượng MWCNT với mức giá khá thấp (45 - 120 USD/kg, chủ yếu từ Trung Quốc) đã xuất hiện trên thị trường. Các sản phẩm MWCNT này có chất lượng không cao và thường được sử dụng như là 1 chất thay thế cho carbon đen và phụ gia. Theo ước tính, chi phí sản xuất của MWCNT ở quy mô sản xuất công nghiệp có thể đạt đến khoảng 30 - 50 USD/kg [3]. Tuy nhiên, chất lượng của MWCNT giá rẻ đã làm giảm khả năng ứng dụng của loại vật liệu này. Sự đồng nhất về chất lượng sản phẩm khi triển khai ở quy mô lớn là vấn đề cần được giải quyết trong lĩnh vực sản xuất CNT và các loại vật liệu nanocarbon nói chung.

Do tác động của đại dịch Covid-19 cùng với sự phát triển chậm các ứng dụng của MWCNT, thị trường của loại vật liệu này đã giảm nhẹ trong giai đoạn 2019 - 2020. Tuy nhiên, mức tiêu thụ MWCNT toàn cầu vẫn đạt trên 2,5 nghìn tấn/năm và luôn tăng trong các lĩnh vực vật liệu composite, pin, ô tô và hàng không tại khu vực châu Á [15]. Đến cuối năm 2020, thị trường của loại vật liệu này đã khởi sắc trở lại với sự đi vào hoạt động của nhà máy sản xuất MWCNT lớn nhất thế giới với công suất 1,7 nghìn tấn/năm của LG Chem (Hàn Quốc) [16]. Bên cạnh đó, Carbice Corporation và Cabot Corporation đã công bố đầu tư lần lượt là 15 triệu USD và 115 triệu USD cho việc phát triển sản xuất MWCNT [16]. Cho đến năm 2021, MWCNT vẫn chiếm tỷ phần lớn nhất của thị trường vật liệu nanocarbon [2].

Tại Việt Nam, việc sản xuất CNT chỉ mới ở quy mô phòng thí nghiệm và quy mô nhỏ. CNT đã được tổng hợp tại Viện Khoa học Vật liệu (IMS) thuộc Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST), Viện Đào tạo Quốc tế về Khoa học Vật liệu - ITIMS (Đại học Bách khoa Hà Nội), Viện Vật lý Kỹ thuật (Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh), Trung tâm Nghiên cứu và Phát triển Chế biến Dầu khí (Viện Dầu khí Việt Nam), Viện Nhiệt đới Môi trường (Viện Khoa học Công nghệ Quân sự) và Khoa Công nghệ Vật liệu (Đại học Bách khoa TP. Hồ Chí Minh). Các công nghệ sản xuất CNT hiện nay chủ yếu sử dụng xúc tác dạng bột, công nghệ sử dụng xúc tác dạng đế mang hay bản mỏng chủ yếu dùng cho nguyên liệu là acetylene (C₂H₂) và ethylene (C₂H₄).

Hiện tại, VPI đã tổng hợp thành công CNT với chất lượng cao từ nguyên liệu khí thiên nhiên giàu CO₂ sử dụng xúc tác dạng đế bản mỏng kim loại. Theo kết quả tính toán sơ bộ, chi phí sản xuất CNT từ các nguồn khí giàu CO₂ của Việt Nam là khoảng 0,5 USD/g, thấp hơn so với giá bán hiện tại trên thị trường Việt Nam (khoảng 5 - 7 USD/g, tùy theo chất lượng). Mặt khác, mức giá chấp nhận được cho vật liệu nanocarbon để sử dụng thay thế trong một số lĩnh vực sản xuất truyền thống như dầu bôi trơn, sơn phủ, nhựa đường, phân bón..., dao động trong khoảng 4,5 - 21 USD/g tại thị trường Việt Nam [17]. Như vậy, dựa trên ước tính sơ bộ này, có thể thấy được tiềm năng lớn từ việc phát triển sản phẩm CNT từ nguồn khí thiên nhiên Việt Nam, đặc biệt là các nguồn khí có chất lượng thấp (giàu CO₂).

Sơn phủ và phân bón là 2 lĩnh vực ứng dụng của vật liệu nanocarbon có nhiều thuận lợi khi xét đến các khía cạnh về hiệu quả kinh tế, tiềm năng thị trường và sự gắn kết với các hoạt động của Tập đoàn Dầu khí Việt Nam. Theo đó, sản phẩm sơn phủ chứa vật liệu nanocarbon có thể được ứng dụng để bảo vệ các công trình dầu khí trong điều kiện ăn mòn của khí hậu biển và các ứng dụng khác cho công nghiệp và dân dụng. Sản phẩm phân bón chứa phụ gia trên cơ sở vật liệu nanocarbon sẽ tạo điều kiện cho 2 nhà máy sản xuất phân bón có phần vốn góp của Petrovietnam (Nhà máy Đạm Phú Mỹ và Nhà máy Đạm Cà Mau) đa dạng hóa sản phẩm và tạo ra được những sản phẩm tiên tiến có tính

năng vượt trội, mang lại giá trị gia tăng cao. Để đón đầu xu hướng phát triển của thế giới và ứng dụng cho thị trường trong nước, VPI đang trong quá trình thực hiện các nghiên cứu nhằm sản xuất, cũng như phát triển các ứng dụng CNT và graphene trong dầu nhờn, sơn phủ, cao su và vật liệu xây dựng...

Hiện nay, năng lực sản xuất và nhu cầu tiêu thụ vật liệu nanocarbon ở Việt Nam còn thấp. Tuy nhiên, với sự phát triển nhanh chóng của khoa học công nghệ và các ngành công nghiệp, CNT và graphene được dự đoán có tiềm năng phát triển mạnh trong thời gian tới. Nanocarbon được xem là thế hệ vật liệu thứ 4, loại vật liệu này đã, đang và sẽ dần thay thế các ứng dụng của thế hệ vật liệu thứ 3 trên cơ sở silicon. Tại thị trường Việt Nam CNT có thể được sử dụng làm phụ gia cho một số sản phẩm tiềm năng bao gồm: pin cho thiết bị điện tử, nguyên vật liệu cho ngành nhựa, sơn phủ, phụ gia dầu bôi trơn, xi măng, phân bón vô cơ và nhựa đường. Với giả định tỷ lệ sử dụng CNT trong các sản phẩm trên khoảng 100 ppm và 10% sản lượng của các ứng dụng tiềm năng sẽ sử dụng vật liệu này vào năm 2030, tiềm năng tiêu thụ CNT và nhu cầu sử dụng khí ở Việt Nam và thế giới được sơ bộ ước tính trên Bảng 5.

Trên Bảng 5, thị trường sản phẩm nanocarbon tiềm năng tại Việt Nam đến năm 2030 ước đạt khoảng gần 3.700 tấn/năm cho thấy triển vọng không nhỏ của loại vật liệu này trong tương lai, đặc biệt trong bối cảnh các nước trên thế giới đang tăng cường đầu tư vào Việt Nam ở các lĩnh vực sản xuất điện tử, năng lượng và sơn phủ - những lĩnh vực có mức độ tiêu thụ nanocarbon lớn. Mặt khác, mặc dù ứng dụng của vật liệu nanocarbon trong lĩnh vực dầu khí còn khá hạn chế nhưng với 5 sản phẩm liên quan trực tiếp đến ngành dầu khí (nhựa, sơn phủ, dầu bôi trơn, nhựa đường và phân bón) thì tiềm năng tiêu thụ sản phẩm này có thể đạt tới khoảng hơn 2.600 tấn/năm, chiếm > 70% sản lượng tiềm năng của loại vật liệu này tại thị trường Việt Nam.

Với ưu thế về nguồn khí trong nước, Tập đoàn Dầu khí Việt Nam cần tận dụng được lợi thế cạnh tranh trong việc phát triển lĩnh vực mới nhưng đầy tiềm năng này, tạo ra sản phẩm có chất lượng tương đương với các loại CNT tốt nhất trên thị trường hiện nay, có thị trường

Bảng 5. Tiềm năng tiêu thụ vật liệu CNT và nhu cầu sử dụng khí ở Việt Nam và thế giới

		Việt Nam	Thế giới
Nhu cầu CNT & graphene (tấn/năm)	Pin	150	1.000.000 ⁽²⁾
	Nhựa	25	
	Sơn phủ	2.500	
	Dầu bôi trơn	0,9	
	Xi măng	900	
	Phân bón	90	
	Nhựa đường	6,6	
Nhu cầu khí thiên nhiên (net HC) (triệu m ³ /năm)		13,5	3.750
<i>(1) 10% thị trường của các sản phẩm truyền thống tiềm năng sử dụng CNT/graphene làm phụ gia cải thiện tính năng với hàm lượng sử dụng là 100 ppm.</i>			
<i>(2) Dự báo vào năm 2030.</i>			

ứng dụng nhiều triển vọng và mang lại hiệu quả kinh tế tốt. Tập đoàn Dầu khí Việt Nam và các đơn vị thành viên có lợi thế lớn cả về năng lực sản xuất, thị trường tiêu thụ, chất lượng và giá thành sản phẩm so với các đơn vị khác khi tham gia vào chuỗi giá trị sản xuất và ứng dụng vật liệu CNT. Bên cạnh đó, việc liên kết phát triển với các đơn vị ngoài ngành để phát triển ứng dụng của dòng vật liệu này trên nhiều sản phẩm (xi măng, phân bón vô cơ) cùng với mô hình liên kết rộng rãi trong tương lai sẽ hứa hẹn gia tăng mạnh mẽ nhu cầu tiêu thụ vật liệu nanocarbon tại Việt Nam.

6. Kết luận và kiến nghị

Vật liệu carbon nanotube sở hữu những tính chất đặc biệt so với các loại vật liệu khác về độ cứng, độ bền siêu việt, truyền nhiệt và điện tốt. CNT đã và đang được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực, bao gồm năng lượng, điện tử, hàng không, vũ trụ, môi trường, dầu khí, y khoa, xây dựng, nông nghiệp... CNT có thể được sản xuất bằng các phương pháp khác nhau như: phóng điện hồ quang, hóa hơi nguyên liệu bằng laser và lắng đọng hóa học pha hơi, trong đó công nghệ CVD ngày càng được áp dụng rộng rãi do thuận lợi để nâng cao quy mô sản xuất và có thể áp dụng cho nhiều đối tượng nguyên liệu.

Viện Dầu khí Việt Nam đã phát triển thành công công nghệ sản xuất CNT từ nguồn khí thiên nhiên giàu CO₂ sử dụng công nghệ CVD với xúc tác dạng đế bản mỏng. Sản phẩm CNT thu được thuộc loại đa tường (2 - 6 lớp) và có hiệu suất cao (hàm lượng CNT đạt ~ 100%). CNT có thể được hình thành trên xúc tác dạng đế bản mỏng từ các nguồn nguyên liệu chứa CO₂ đến hàm lượng 30%. Sự hiện diện của các hydrocarbon nặng hơn (C₂+) và H₂S trong nguyên liệu chủ yếu ảnh hưởng đến mức độ đồng nhất và tính chất của sản phẩm CNT hình thành, trong đó, tạp chất H₂S gây tác động mạnh nhất và cần được giới hạn trong nguyên liệu để kiểm soát chất lượng sản phẩm CNT. Khí từ các mỏ khí Lô B và Cá Voi Xanh là những nguồn nguyên liệu tiềm năng để sản xuất vật liệu CNT. Tiềm năng thị trường CNT tại Việt Nam đến năm 2030 có thể đạt gần 3.700 tấn/năm với nhu cầu sử dụng khí 13,5 triệu m³/năm (net hydrocarbon) và có khả năng là con đường để khai thác và sử dụng hiệu quả các nguồn khí thiên nhiên giàu CO₂ của Việt Nam.

Tài liệu tham khảo

[1] Sumio Iijima, "Helical microtubules of graphitic carbon", *Nature*, Vol. 354, pp. 56 - 58, 1991. DOI: 10.1038/354056a0.

[2] Research and Markets, "Carbon nanotubes (CNT) market by type (single walled & multi walled), end-use industry (electronics & semiconductors, chemical materials & polymers, structural composites, energy & storage, medical), method, and region - global forecast to 2026", 2021. [Online]. Available: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5328286/global-carbon-nanotubes-cnt-market-by-type>.

[3] Future Markets, "The Global market for carbon nanotubes: Applications, production and producers". [Online]. Available: <https://www.futuremarketsinc.com/carbonnanotubesmarket/>.

[4] D.S. Bethune, C.H. Kiang, M.S de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, and R. Beyers, "Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls", *Nature*, Vol. 363, pp. 605 - 607, 1993. DOI: 10.1038/363605a0.

[5] Sumio Iijima and Toshinari Ichihashi, "Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter", *Nature*, Vol. 363, pp. 603 - 605, 1993. DOI: 10.1038/363603a0.

[6] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J.E. Fischer, "Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique", *Nature*, Vol. 388, pp. 756 - 758, 1997. DOI: 10.1038/41972.

[7] Andreas Thess, Roland Lee, Pavel Nikolaev, Hongjie Dai, Pierre Petit, Jerome Robert, Chunhui Xu, Young Hee Lee, Seong-Gon Kim, Andrew G. Rinzler, Daniel T. Colbert, Gustavo E. Scuseria, David Tománek, John E. Fischer, and Richard E. Smalley, "Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes", *Science*, Vol. 273, pp. 483 - 487, 1996. DOI: 10.1126/science.273.5274.483.

[8] A.G. Rinzler, J. Liu, Hongjie Dai, Pavel Nikolaev, C.B. Huffman, Fernando J. Rodriguez-Macias, Peter Boul, Adrian Lu, D. Heymann, Daniel Todd Colbert, R.S. Lee, J.E. Fischer, A.M. Rao, P.C. Eklund, and R.E. Smalley, "Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization", *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, Vol. 67, 1998. DOI: 10.1007/s003390050734.

[9] Y. Zhang and S. Iijima, "Formation of single-wall carbon nanotubes by laser ablation of fullerenes at low temperature", *Applied physics letters*, Vol. 75, pp. 3087 - 3089, 1999. DOI: 10.1063/1.125239.

[10] Steven Corthals, Jasper Van Noyen, Jan Geboers, Tom Vosch, Duoduo Liang, Xiaoxing Ke, Johan Hofkens, Gustaaf Van Tendeloo, Pierre Jacobs, and Bert Sels, "The

beneficial effect of CO₂ in the low temperature synthesis of high quality carbon nanofibers and thin multiwalled carbon nanotubes from CH₄ over Ni catalysts"; *Carbon*, Vol. 50, pp. 372 - 384, 2012. DOI: 10.1016/j.carbon.2011.08.047.

[11] Giuseppe Gulino, Ricardo Vieira, Julien Amadou, Patrick Nguyen, Marc J. Ledoux, Signorino Galvagno, G. Centi, and Cuong Pham-Huu, "C₂H₆ as an active carbon source for a large scale synthesis of carbon nanotubes by CVD", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 279, pp. 89 - 97, 2005. DOI: 10.1016/j.apcata.2004.10.016.

[12] Buppachat Toboonsung and Pisith Singjai, "Growth of CNTs using liquefied petroleum gas as carbon source by chemical vapor deposition method", *Advanced Materials Research*, Vol. 770, pp. 116 - 119, 2013. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.770.116.

[13] I.D. Rahatwan, Praswasti P.D.K. Wulan, and M. Solahudin, "Techno-economic analysis of pilot scale carbon nanotube production from LPG with Fe-Co-Mo/MgO catalyst in Indonesia", *AIP Conference Proceedings*, 2020. DOI: 10.1063/5.0002357.

[14] S.I. Jung, S.K. Choi, and S.B. Lee, "Synthesis of vertically aligned thin multi-walled carbon nanotubes on silicon substrates using catalytic chemical vapor deposition and their field emission properties", *Journal*

of the Korean Vacuum Society, Vol.17, No. 4, pp. 365 - 373, 2008.

[15] Businesswire, "Global carbon nanotubes market report 2020: Production capacities for MWCNTs and SWCNTs, historical and forecast to 2030", 11/11/2020. [Online]. Available: <https://www.businesswire.com/news/home/20201111005365/en/Global-Carbon-Nanotubes-Market-Report-2020-Production-Capacities-for-MWCNTs-and-SWCNTs-Historical-and-Forecast-to-2030>.

[16] Research and Markets, "Global multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) market report 2021 - 2031", 25/5/2021. [Online]. Available: <https://www.globenewswire.com/en/news-release/2021/05/25/2235491/28124/en/Global-Multi-Walled-Carbon-Nanotubes-MWCNTs-Market-Report-2021-2031.html>.

[17] Huỳnh Minh Thuận, H. T. A. Nguyen, Lê Hồng Nguyên, Nguyễn Hồng Minh, and Nguyễn Huỳnh Hưng Mỹ, "Phân tích, đánh giá và đề xuất lộ trình nghiên cứu và phát triển các ứng dụng của vật liệu carbon nano (carbon nanotubes, graphene oxide, graphene) phù hợp với định hướng triển khai chương trình nghiên cứu khoa học dài hạn về chế biến hiệu quả nguồn khí thiên nhiên giàu CO₂", Viện Dầu khí Việt Nam, 2020.

POTENTIAL TO DEVELOP CARBON NANOTUBES FROM CO₂-RICH NATURAL GAS RESOURCES IN VIETNAM

**Nguyen Huu Luong, Huynh Minh Thuan, Nguyen Manh Huan, Do Pham Noa Uy
Nguyen Thi Chau Giang, Dang Ngoc Luong**

Vietnam Petroleum Institute
Email: luongnh.pvpro@vpi.pvn.vn

Summary

The Vietnam Petroleum Institute (VPI) has successfully synthesised carbon nanotubes (CNTs) from CO₂-rich natural gas using CVD technology with metallic thin-film plates as catalysts. The obtained products are multi-walled CNTs (2 - 6 layers) with high yield (CNTs content ~100%). CNTs can be prepared on thin-film plate catalysts from raw materials containing up to 30% CO₂.

The presence of heavier hydrocarbons (C₂+) and H₂S in the raw material mainly affects the morphology and structure of the formed CNTs, in which, H₂S has the most impact and need to be controlled to ensure their desired properties and homogeneity.

According to preliminary calculation, CNTs market in Vietnam by 2030 is estimated of nearly 3,700 tons/year with gas demand of 13.5 million m³/year (net hydrocarbon); the production cost of CNTs from CO₂-rich gas sources in Vietnam is about 0.5 USD/g, lower than the current cost in the domestic market (about 5 - 7 USD/g). Producing CNTs is potentially the way to effectively exploit and use Vietnam's CO₂-rich natural gas resources, especially those from the Block B and Ca Voi Xanh gas fields.

Key words: Carbon nanotubes, natural gas, CO₂, CVD, Block B and Ca Voi Xanh gas fields.