TẠP CHÍ DẦU KHÍ
Số 4 - 2019, trang 51 - 61
ISSN-0866-854X

# TIẾN BỘ TRONG XÚC TÁC CỦA QUÁ TRÌNH REFORMING METHANE - GIẢI PHÁP TIỀM NĂNG ĐỂ SỬ DỤNG HIỆU QUẢ CÁC NGUỒN KHÍ THIÊN NHIÊN CÓ HÀM LƯỢNG $CO_2$ CAO

**Lưu Cẩm Lộc**
Trường Đại học Bách khoa - Đại học Quốc gia Thành phố Hồ Chí Minh
Email: luucamloc@hcmut.edu.vn

## Tóm tắt

Sự gia tăng nhanh chóng của phát thải các khí nhà kính quan trọng như $CO_2$ và $CH_4$ trong thập niên vừa qua đã gây ảnh hưởng nghiêm trọng đến biến đổi khí hậu và môi trường sống trên thế giới nói chung và Việt Nam nói riêng. Thêm vào đó, nhu cầu sử dụng hiệu quả khí tự nhiên giàu $CO_2$ đã thúc đẩy các nghiên cứu nhằm tìm ra các loại xúc tác mới có hoạt tính và độ ổn định cao cho quá trình reforming methane. NiO đã chứng tỏ là chất xúc tác phù hợp nhất cho quá trình reforming trong điều kiện công nghiệp. Nhằm khắc phục những hạn chế của xúc tác trên cơ sở NiO như tạo cốc và thiêu kết ở nhiệt độ phản ứng cao, nhiều nghiên cứu khác nhau từ sử dụng chất mang mới, biến tính xúc tác bằng các phụ gia kim loại kiềm, kiềm thổ và các oxide kim loại đến cải thiện phương pháp tổng hợp xúc tác đã được áp dụng. Kết quả là, các loại xúc tác có hiệu suất cao hơn đã được tạo ra, nhờ đó nhiệt độ phản ứng đã giảm từ 800°C về 700°C, cốc hình thành đã giảm mạnh và thời gian làm việc ổn định của xúc tác lên tới hơn 600 giờ.

**Từ khóa:** Khí tự nhiên giàu $CO_2$, reforming khô, bi-reforming, chất xúc tác.

## 1. Đặt vấn đề

Việc giảm phát thải khí nhà kính gây nóng lên toàn cầu và biến đổi khí hậu là những vấn đề đang được thế giới quan tâm. Đối với Việt Nam, một trong những nước chịu ảnh hưởng mạnh mẽ nhất của các hiện tượng trên vấn đề càng trở nên cấp bách hơn. Methane ($CH_4$) và carbonic ($CO_2$), hai khí chủ yếu gây nên hiệu ứng nhà kính, đã gia tăng với tốc độ cao trong thập niên qua và được dự đoán sẽ tiếp tục tăng trong thời gian tới. Bên cạnh đó, một số mỏ khí thiên nhiên được phát hiện với trữ lượng khá lớn và chứa $CO_2$ hàm lượng cao ở thềm lục địa Việt Nam trở thành động lực thúc đẩy việc nghiên cứu chuyển hóa hai khí này thành sản phẩm và bán sản phẩm có giá trị cao như khí tổng hợp vừa mang lại hiệu quả kinh tế vừa giảm ô nhiễm môi trường.

## 2. Tình hình phát thải khí nhà kính và tăng nhiệt độ trái đất

Gần đây, nồng độ $CO_2$ trong khí quyển không ngừng tăng, từ 375ppm trong năm 2001 lên đến 390,5ppm trong năm 2011, tương đương tăng khoảng 1,5ppm/năm, tức là khoảng 8 tỷ tấn/năm [1 - 3]. Giai đoạn 2013 - 2015 nồng độ tăng đến mức 400ppm, mức báo động đỏ đối với không khí [4]. Không dừng ở đó, nồng độ $CO_2$ trong không khí tiếp tục tăng lên đến 403,53ppm vào năm 2016 và dự đoán có thể tiếp tục tăng đến 661ppm vào cuối thế kỷ 21 [5]. Hội đồng Liên chính phủ về biến đổi khí hậu (IPCC) đã dự đoán nồng độ $CO_2$ trong tương lai dao động từ 541 đến 970ppm vào năm 2100. Điều đó có nghĩa là lượng khí thải $CO_2$ đã vượt qua 32 tỷ tấn trong năm 2011 [1], dự kiến sẽ đạt 36 tỷ tấn vào năm 2020 [2] và sẽ tăng gấp đôi vào năm 2050 [3] nếu các biện pháp giảm thiểu $CO_2$ không mang lại hiệu quả.

Trong tổng lượng phát thải khí gây hiệu ứng nhà kính, $CO_2$ chiếm 76%, methane ($CH_4$) có mức độ nguy hại cho môi trường cao gấp 21 lần $CO_2$, chiếm tới 16% [6]. Hiện nay "tỷ lệ hòa lẫn trung bình" của $CH_4$ vào tầng đối lưu đạt mức 1,74ppmV, cao gấp 2 lần so với thời kỳ tiền công nghiệp (0,8ppmV) [7]. Theo kết quả nghiên cứu, sau mức tăng chậm từ năm 2000 đến năm 2006, nồng độ khí $CH_4$ trong không khí đã tăng nhanh gấp 10 lần trong thập kỷ qua. Đặc biệt, lượng khí này đã tăng nhanh vượt dự đoán trong những năm 2014 và năm 2015.

Khí carbonic là một trong những nguyên nhân chính gây nên hiện tượng trái đất nóng lên và biến đổi khí hậu [8, 9] và nhiệt độ trái đất tăng cùng lượng phát thải $CO_2$.

*Ngày nhận bài: 30/4/2019. Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 30/4 - 4/5/2019.*
*Ngày bài báo được duyệt đăng: 9/5/2019.*

Cụ thể, nhiệt độ trái đất đã tăng 0,5°C trong khoảng thời gian từ năm 1885 đến năm 1940, do thay đổi nồng độ $CO_2$ trong khí quyển từ 270ppm đến 350ppm [10], tăng 0,8°C trong thế kỷ 20 và dự đoán tăng thêm 1,4 - 5,8°C trong thế kỷ 21 [11]. Năm 2016 là năm có nhiệt độ cao nhất kể từ năm 1880, cao hơn thời kỳ tiền công nghiệp khoảng 1,1°C. Với dự đoán nồng độ $CO_2$ đạt mức 500ppm trong 50 năm tới, nhiệt độ trái đất sẽ tăng 3°C - theo các nhà khoa học khí hậu đây là mức tăng gây khí hậu cực đoan và nước biển dâng [4]. Các nhà nghiên cứu khí hậu hàng đầu cảnh báo mục tiêu giữ mức tăng nhiệt độ toàn cầu dưới 2°C, vốn đã được 196 quốc gia thống nhất đề ra trong Hiệp định Paris về chống biến đổi khí hậu năm 2015 [12], thực sự là một "thách thức lớn" nếu việc giảm lượng phát thải khí carbonic không được quan tâm xác đáng và tiến hành nhanh chóng.

Theo báo cáo của Bộ Tài nguyên và Môi trường năm 2014, trong giai đoạn 1994 - 2010, lượng phát thải khí nhà kính ở Việt Nam tăng nhanh từ 103,8 triệu tấn $CO_2$ quy đổi (million metric tonnes of carbon dioxide equivalents - MMTCDE) lên 246,8 MMTCDE. Trong đó, lĩnh vực năng lượng có tốc độ tăng nhanh nhất, từ 25,6 MMTCDE lên 141,1 MMTCDE trong năm 2010 [13].

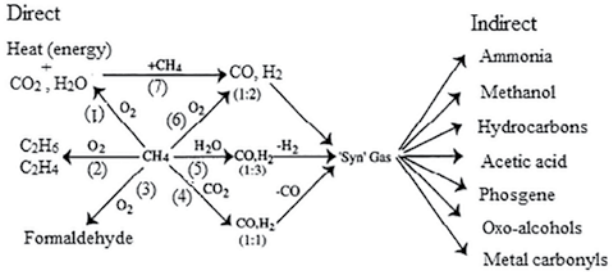
Trong bối cảnh đó, ở Việt Nam tổng trữ lượng xác minh của khí thiên nhiên trong năm 2015 vào khoảng 210 tỷ $m^3$ và sản xuất khí thiên nhiên đạt 9.080 triệu $m^3$ [14]. Bên cạnh các mỏ khí có chất lượng, một số mỏ khí có nồng độ $CO_2$ cao được phát hiện trong những năm vừa qua. Điển hình, Lô B - Ô Môn có trữ lượng khí khoảng 107 tỷ $m^3$ và mỏ khí Cá Voi Xanh trữ lượng khoảng 150 tỷ $m^3$, cao gấp 3 lần mỏ khí Lan Tây và Lan Đỏ thuộc dự án khí Nam Côn Sơn [15]. Tuy nhiên, nồng độ khí $CO_2$ trong các mỏ khí này cao, 20% thể tích đối với mỏ khí Lô B - Ô Môn và 30% thể tích đối với mỏ khí Cá Voi Xanh. Ngoài ra, một số mỏ khí khác cũng có nồng độ $CO_2$ khá cao như: Sông Hồng, Phú Khánh, Nam Côn Sơn, Cửu Long, Ma Lay-Thổ Chu, vùng Tư Chính... với trữ lượng khí xác minh từ 2.100 đến 2.800 tỷ $m^3$, nhưng bên cạnh thành phần chính $CH_4$, $CO_2$ cũng chiếm hàm lượng lớn, như ở bể Sông Hồng hàm lượng $CO_2$ từ 27% đến 90%, có nơi đạt tới 98%; ở bể Ma lay-Thổ Chu hàm lượng khí $CO_2$ từ vài % đến 80% [15]. Hàm lượng $CO_2$ trong khí cao gây khó khăn trong khai thác và vận chuyển. Việc khai thác sẽ dẫn đến một lượng $CO_2$ rất lớn thải vào môi trường. Do đó, nếu có phương pháp sử dụng trực tiếp các mỏ khí này thì đây sẽ là một tiềm năng lớn cho phát triển kinh tế.

## 3. Tiềm năng chuyển hóa và sử dụng khí thiên nhiên giàu $CO_2$

Việc chuyển đổi $CH_4$ và $CO_2$ thành các sản phẩm có giá trị cao vừa giảm khí gây hiệu ứng nhà kính vừa sử dụng hiệu quả nguồn khí tự nhiên giàu $CO_2$ vẫn là một thách thức lớn do các hợp chất này kém hoạt động [16]. Mặc dù vậy, hai chất này có thể được hoạt hóa khi có các chất xúc tác hiệu quả và điều kiện phản ứng thích hợp.

Có thể chuyển hóa trực tiếp và gián tiếp khí thiên nhiên thành các sản phẩm và bán sản phẩm (Hình 1).

Ngày nay, khoảng 20% tổng lượng khí tiêu thụ trên thế giới phục vụ cho sinh năng lượng (Phản ứng 1, Hình 1)] và dự tính con số này trên thị trường sẽ tăng mạnh trong những năm tới. Ở các nước có nguồn khí thiên nhiên dồi dào, khí được sử dụng cho phát điện chiếm tỷ lệ rất cao - khoảng 80% sản lượng khí khai thác được. Bởi vì, việc sử dụng khí trong sản xuất năng lượng ít gây ô nhiễm môi trường, chi phí đầu tư thấp, hiệu suất nhiệt cao. Tuy nhiên hướng ứng dụng này sinh khí thải $CO_2$. Các khí thải này có thể chuyển hóa thành khí tổng hợp trong phản ứng re-forming methane bằng $CO_2$ và hơi nước (Phản ứng 7, Hình 1). Có thể oxy hóa trực tiếp methane để thu formaldehyde (Phản ứng 3), ethan, ethylene (Phản ứng 2). Ba hướng còn lại (Phản ứng 4, 5, 6) oxy hóa chọn lọc $CH_4$ với các chất oxy hóa khác nhau thành khí tổng hợp (syngas), từ đó sản xuất hàng loạt hóa chất. Một trong những ứng dụng quan trọng nhất của syngas trong công nghiệp hóa chất là nguyên liệu sản xuất hydrocarbon và methanol. Phản ứng này dựa trên nguyên lý của quá trình chuyển hóa "khí thành lỏng" (gas-to-liquid - GTL) là quá trình chuyển hóa khí thiên nhiên thành dầu tổng hợp, từ đó chưng cất thu diesel, naphtha, wax, và các hợp chất lỏng khác. Tổng hợp Fischer-Tropsch được coi là nguyên tố công nghệ cốt lõi của quá trình chuyển hóa syngas thành nhiên liệu vận tải và các sản phẩm lỏng khác [18]. Tuy đã có cách đây 100 năm nhưng quá trình Fischer-Tropsch vẫn đang trong giai đoạn thương mại hóa [19]. Methanol - nguyên liệu cho quá trình hóa học C1, từ đó sản xuất formaldehyde, acid




***Hình 1.*** *Chuyển hóa trực tiếp và gián tiếp khí thiên nhiên thành các sản phẩm và bán sản phẩm có giá trị [17]*

acetic, chloromethane và các hóa chất khác cho công nghiệp hóa chất, có thể được sản xuất từ syngas hoặc từ $CO_2$. Tuy nhiên, đến nay chỉ có sẵn xúc tác công nghiệp cho tổng hợp methanol từ khí chứa $H_2$ và CO.

Sản xuất dimethyl ether (DME) và chuyển hóa khí thành lỏng là những quá trình hứa hẹn trong sử dụng $CO_2$ làm nguyên liệu. Đã có một số công nghệ sử dụng khí thiên nhiên giàu $CO_2$ cho sản xuất DME và nhiên liệu lỏng. DME có thể là nhiên liệu thay thế cho LPG và diesel vì có tính chất tương đồng với LPG và có trị số cetane cao. DME có thể pha trộn đến 20 - 30% với LPG [20]. Quá trình KOGAS là thế hệ công nghệ mới nhất sản xuất DME [19]. Trong công nghệ này DME được sản xuất từ khí tổng hợp (hỗn hợp CO + $H_2$) thông qua các công nghệ một giai đoạn trực tiếp từ syngas hoặc hai bước, thông qua giai đoạn tổng hợp methanol từ syngas. Tuy nhiên, các công nghệ này còn chưa được nghiên cứu đầy đủ ở mức độ thương mại [19].

Từ các phân tích trên ta thấy hướng chuyển đổi $CH_4$ và $CO_2$ thành khí tổng hợp là một lựa chọn khả thi, từ đó sản xuất các hóa chất khác [21]. Trong công nghiệp hóa học, khí tổng hợp thường được sử dụng như một chất trung gian trong sản xuất methanol, ammonia, tổng hợp Fischer-Tropsch, sản xuất nhiên liệu diesel, phân bón, các dẫn xuất như acetic acid, xăng, dimethyl ether… và tổng hợp hóa dầu [22]. Khí tổng hợp cũng là cơ sở quan trọng để cung cấp hydro và sản xuất aldehyde từ các olefin.

Chuyển hóa khí thiên nhiên thành khí tổng hợp.

Chuyển hóa methane thành khí tổng hợp dựa vào ba phương pháp chính: reforming hơi nước (steam reforming); reforming khô (chuyển hóa methane có sự tham gia của $CO_2$) và oxy hóa từng phần.

Reforming khô (DRM) (1) được quan tâm do quá trình này tận dụng nguồn $CO_2$ có sẵn trong mỏ khí làm nguyên liệu.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2 \quad \Delta H = +247 \text{ kJ/mol} \qquad (1)$$

Khí tổng hợp với tỷ lệ 1:1 được sử dụng trong hydroforming để sản xuất polycarbonate hoặc formaldehyde.

Quá trình steam reforming (SRM) dựa trên phản ứng dùng nước oxy hóa nhẹ methane (2) hay các hydrocarbon (3).

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta H = +226 \text{ kJ/mol} \qquad (2)$$

$$C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (n+m/2)H_2 \quad \Delta H_{298} < 0 \qquad (3)$$

Trong điều kiện phản ứng các hydrocarbon khác methane có hàm lượng rất nhỏ, nên phản ứng (3) có vai trò không đáng kể. Nhược điểm chính của quá trình steam reforming là: giá hơi quá nhiệt cao; tạo thành lượng lớn $CO_2$ trong phản ứng water gas shift (WGS)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta H = -41 \text{ kJ/mol} \qquad (4)$$

và khí tổng hợp nhận được có tỷ lệ $H_2$:CO = 3:1 thuận tiện cho sản xuất amoniac nhưng không thuận tiện cho tổng hợp methanol, acid acetic và hydrocarbon theo phương pháp Fischer-Tropsch.

Oxy hóa chọn lọc methane (5)

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta H = -44 \text{ kJ/mol} \qquad (5)$$

đòi hỏi sử dụng oxy tinh khiết và những thiết bị chuyên dùng để tách không khí, nên quá trình reforming tỏ ra ưu thế hơn.

Đặc điểm của quá trình chuyển hóa trực tiếp $CH_4$ và $CO_2$ là phản ứng thu nhiệt mạnh [23], đồng thời trong reforming khô tạo cốc là vấn đề nghiêm trọng vì hàm lượng carbon trong nguyên liệu khá cao và không có $O_2$ tham gia trực tiếp trong khí hóa carbon lắng đọng trên bề mặt chất xúc tác [24], là nguyên nhân chính làm mất hoạt tính xúc tác.

Cốc sinh ra từ các quá trình phản ứng methane cracking (6) và phản ứng Boudouard (7):

$$CH_4 \rightarrow C + 2H_2 \quad \Delta H = 75 \text{ kJ/mol} \qquad (6)$$

$$2CO \leftrightarrow C_{ads} + CO_2 \quad \Delta H = -86{,}24 \text{ kJ/mol} \qquad (7)$$

Để giảm cốc lắng đọng, carbon tạo ra cần được tiêu thụ trong phản ứng Boudouard nghịch reaction (7) [25]. Hơn nữa tạo cốc trong các phản ứng (6) và (7) thuận lợi hơn ở nhiệt độ thấp. Do đó khi nhiệt độ quá trình reforming khô dưới 800°C carbon sinh ra từ cả hai phản ứng. Ở nhiệt độ trên 800°C cốc lắng đọng trong quá trình reforming khô xuất phát chủ yếu từ cracking methane (6) và carbon có hoạt tính cao hơn so với cốc hình thành từ phản ứng Boudouard. Do đó khi có $CO_2$ trong môi trường phản ứng cốc tạo thành dễ dàng bị oxy hóa [26]. Ở nhiệt độ 700°C tốc độ phân hủy methane cao hơn so với tốc độ oxy hóa carbon bằng $CO_2$, nên nếu thực hiện quá trình reforming khô với tỷ lệ $CO_2/CH_4$ cao (>1) và nhiệt độ cao có thể giảm thiểu tạo cốc. Tuy nhiên tỷ lệ $CO_2/CH_4$ thường xấp xỉ bằng 1 nhằm đảm bảo các phản ứng phụ như Boudouard và chuyển hóa nước - khí nghịch (RWGS) là ít nhất để sản xuất ra syngas với tỷ lệ $H_2$/CO mong muốn.

Quá trình reforming khô chưa được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp vì chất xúc tác giảm hoạt tính nhanh chóng do lượng cốc tạo thành, kim loại kết tụ hoặc bị oxy hóa. Hiệu quả kinh tế của việc sử dụng khí $CH_4$ và $CO_2$

trong công nghiệp phụ thuộc vào yêu cầu tiêu tốn năng lượng cho phản ứng. Tuy nhiên, từ các phân tích trên cho thấy, giảm nhiệt độ phản ứng DRM xuống thấp hơn 800°C nhằm giảm nhu cầu năng lượng cho phản ứng sẽ dẫn đến tăng tạo cốc và giảm thời gian làm việc ổn định của xúc tác. Có các lựa chọn khác nhau để cải thiện tính kinh tế của phản ứng chuyển hóa các chất kém hoạt động như $CH_4$ và $CO_2$, gồm giảm nhu cầu năng lượng bằng cách phát triển các xúc tác mới, tiết kiệm chi phí năng lượng thông qua sử dụng nhiên liệu tái tạo cũng như chuyển hóa thông qua một quá trình có khả năng phản ứng cao hơn để có thể sử dụng nguồn khí tự nhiên mà không cần loại bỏ $CO_2$ sẽ mang lại lợi ích cả về mặt kinh tế lẫn môi trường.

Bên cạnh đó, tỷ lệ mol $H_2$/CO phù hợp cho quá trình tổng hợp Fischer-Tropsch là khoảng 2, cao hơn tỷ lệ thu trong reforming bằng $CO_2$ (phản ứng 1) và thấp hơn giá trị thu được từ steam reforming (phản ứng 2). Reforming kết hợp tạo khả năng chuyển hóa methane trong 3 phản ứng (1, 2 và 5), được gọi là trireforming, cho phép giải quyết vấn đề tạo cốc cũng như năng lượng. Tuy nhiên, việc kết hợp 2 quá trình reforming khô và steam reforming methane (CSCRM), được gọi là phản ứng bi-reforming, được ứng dụng rộng rãi hơn để sản xuất syngas [22]. Phản ứng diễn ra theo phương trình sau:

$$3CH_4 + CO_2 + 2H_2O \leftrightarrow 4CO + 8H_2 \quad \Delta H = +220 \text{ kJ/mol} \qquad (8)$$

CSCRM mang lại những lợi ích đáng kể so với phản ứng reforming khô, oxy hóa một phần và reforming hơi nước [16]. Việc kết hợp này tạo được tỷ lệ $H_2$:CO mong muốn, hoàn toàn phù hợp cho phản ứng tổng hợp Fischer-Tropsch [23], hỗn hợp "metgas"(tỷ lệ $H_2$/CO = 2/1) để sản xuất methanol [27] và giải quyết vấn đề khí nhà kính do $CO_2$ sinh ra trong steam reforming (4). Hơn nữa, ưu thế của bi-reforming là giảm tạo cốc trong phản ứng Boudouard (7) nhờ vào việc đưa thêm hơi nước vào môi trường reforming khô [28].

Trong công nghệ Topsoe sử dụng hỗn hợp nguyên liệu $CH_4 + CO_2 + H_2O$ (bi-reforming) để giảm tạo cốc trên xúc tác nickel và tránh tắc nghẽn đường ống.

## 4. Xúc tác cho quá trình reforming

Cùng với sự phát triển của ngành công nghiệp khí, vai trò của phản ứng reforming methane ngày càng trở nên quan trọng. Các bằng sáng chế (patents) về chất xúc tác cho quá trình này tăng nhanh chóng trong hai thập niên qua (Hình 2).

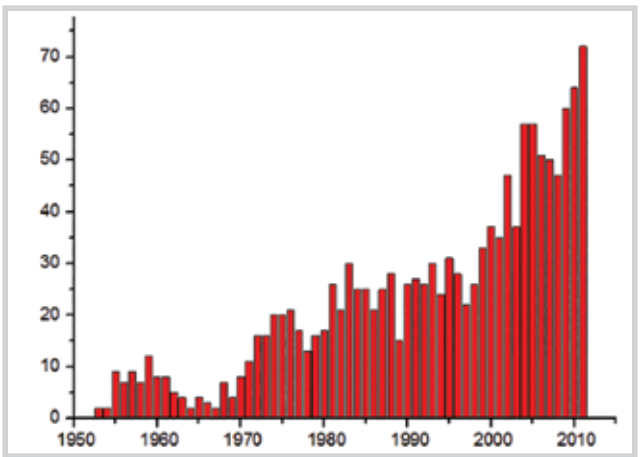
Các quá trình reforming đòi hỏi nhiệt độ lên tới 800 - 1000°C [23]. Do đó các xúc tác cho quá trình này cần đáp ứng 3 yêu cầu: bền nhiệt, kháng thiêu kết và hoạt tính cao [23]. Phần lớn các kim loại sử dụng cho quá trình reforming methane là kim loại quý và oxide kim loại chuyển tiếp, có hoạt tính khử cao nhất [30]. Đáp ứng các yêu cầu đó, các kim loại được ưa chuộng nhất là Ni, Pt, Ru, Re, Ir, Co, Pd, Rh… [31, 32].

### *4.1 Xúc tác kim loại quí*

Xúc tác kim loại quý thu hút sự chú ý vì tạo cốc thấp do khả năng "hòa" carbon trên bề mặt các kim loại này thấp [33], kháng thiêu kết cao, có tính ổn định và hoạt tính cao trong phản ứng ở nhiệt độ cao (>750°C) [34, 35]. Hơn nữa, các kim loại này có thể phân bố đồng đều trên bề mặt chất mang có electron d, tạo thuận lợi cho hấp phụ hydro. Một số kim loại quý được ứng dụng làm xúc tác reforming là Pt, Pd, Zr, Rh, Ir [34]. Các xúc tác này được mang trên các chất mang $Al_2O_3$, MSN hoặc SBA-15. Thứ tự hoạt tính của các kim loại nhóm VIII cho reforming hơi nước $CH_4$ (SRM) như sau: Rh, Ru > Ni > Ir > Pd, Pt [36, 37]. Rh có hoạt tính cao nhất, tiếp theo là Ru. Kim loại quý có hoạt tính cao nhưng rất đắt tiền. Trong khi Ni có hoạt tính khá cao và rẻ tiền. Một đặc điểm thuận lợi là các phản ứng reforming đều sử dụng cùng một loại xúc tác. Do đó xúc tác công nghiệp sử dụng cho các quá trình reforming methane được lựa chọn là nickel mang trên chất mang khác nhau.

### *4.2. Xúc tác kim loại chuyển tiếp*

Mặc dù có hoạt tính thấp hơn kim loại quí nhưng kim loại chuyển tiếp có vị trí quan trọng trong lịch sử xúc tác reforming methane. Ưu thế của kim loại chuyển tiếp là rẻ và sẵn có. Phần lớn các nghiên cứu gần đây đều tập trung vào nhóm kim loại chuyển tiếp VIIIB ngoại trừ Os, đặc biệt Ni, Co và Fe có hoạt tính cao trong quá trình reforming $CH_4$ [38, 39]. Hoạt độ của các kim loại chuyển tiếp trong




***Hình 2.*** *Các bằng sáng chế được ghi nhận về các chất xúc tác reforming cải tiến từ năm 1950 đến 2010 [29]*

phản ứng reforming khô giảm theo thứ tự sau: Fe > Ni > Co. Xúc tác Fe có hiệu suất cao trong quá trình reforming khô nhưng độ chọn lọc kém, lượng carbon lắng đọng nhiều gây đầu độc xúc tác và có khuynh hướng tạo thành các hydrocarbon mạch dài và hợp chất chứa oxy. Chất xúc tác dựa trên Co có hoạt độ cao nhưng chúng dễ tạo thành carbua trên bề mặt xúc tác trong quá trình phản ứng và độ chọn lọc tập trung chủ yếu vào hợp chất $C_2$. Tuy không chiếm vị trí cao nhất trong dãy hoạt độ nhưng Ni là chất xúc tác thể hiện hoạt tính cao và độ chọn lọc tốt, đồng thời chi phí sử dụng thấp hơn so với các kim loại quý cho phản ứng reforming [40]. Do đó các chất xúc tác công nghiệp thương mại hóa cho quá trình reforming methane hiện nay chủ yếu là Ni kim loại với hàm lượng cao được phân bố trên chất mang khác nhau như $Al_2O_3$, MgO, $SiO_2$, $Cr_2O_3$... hoặc hỗn hợp các oxide [41, 42]. Tuy nhiên, vấn đề lớn nhất của xúc tác kim loại chuyển tiếp là tạo cốc do sự nhạy cảm của kim loại (đặc biệt là nickel) và sự thiêu kết các tâm hoạt động [43, 44] dẫn đến giảm hoạt tính và giảm hiệu quả của xúc tác. Ni có ái lực với hydro làm suy yếu liên kết C–H, ở nhiệt độ cao phản ứng phân hủy $CH_4$ (6) sẽ xảy ra mạnh trên các tâm kim loại hoạt tính, tạo lớp carbon trên bề mặt xúc tác [45]. Do đó xúc tác dựa trên Ni thường bị mất hoạt tính nhanh hơn so với xúc tác kim loại quý.

Hoạt tính và độ bền của chất xúc tác trên cơ sở nickel có thể được cải thiện bằng cách bổ sung các chất xúc tiến và sử dụng chất mang phù hợp và có thể thêm các chất oxy hóa cốc như oxy hoặc hơi nước vào môi trường phản ứng.

### *4.3. Chất mang cho xúc tác NiO*

Chất mang phổ biến nhất cho quá trình reforming methane là $Al_2O_3$, các chất mang khác như MgO, $TiO_2$, $SiO_2$, and $La_2O_3$ cũng được sử dụng [46]. Nakamura et al. (1994) tìm thấy hoạt tính của xúc tác NiO trên các chất mang xếp theo thứ tự sau: $Al_2O_3 > TiO_2 > SiO_2$. Hiệu quả của chất mang thể hiện thông qua sự ảnh hưởng của chất mang lên sự hoạt hóa trực tiếp $CH_4$ hoặc $CO_2$ bởi các oxide kim loại và sự thay đổi kích thước hạt của kim loại trong tiến trình phản ứng [47].

Sau khi điều chế và nung ở 400 - 600°C bề mặt $Al_2O_3$ bị loại nước một phần bên cạnh các tâm acid Lewis với lỗ trống phối trí (ion $Al^{3+}$) và tâm acid Bronsted + còn tồn tại các tâm base Lewis (ion $O_2$-). Các tâm base Lewis này có khả năng hấp phụ và phân ly $CO_2$, một khí acid [48]. Tuy nhiên, ở nhiệt độ phản ứng reforming khô 700 - 900°C α-$Al_2O_3$ là chất mang phù hợp hơn α-$Al_2O_3$ do có ổn định nhiệt và độ bền cơ học cao. Trong quá trình nung ở nhiệt độ cao (>1100°C) để tạo α-$Al_2O_3$ một phần tâm base Lewis đã mất đi, dẫn đến tăng lắng đọng carbon trong quá trình reforming methane.

Các xúc tác NiO/α-$Al_2O_3$ (NiAl) kích thước nano đã được điều chế thành công bằng các phương pháp khác nhau [49 - 52]. Kết quả cho thấy xúc tác điều chế bằng phương pháp tẩm có hoạt tính cao nhất, chuyển hóa 90% $CH_4$ và 79% $CO_2$ ngay ở 700°C và hoạt động ổn định trong hơn 30 giờ thử nghiệm trong phản ứng reforming khô [49 - 51]. Thêm hơi nước, độ chuyển hóa $CH_4$ của xúc tác NiAl trong phản ứng bi-reforming cao hơn so với phản ứng reforming khô (95% so với 90%), nhưng độ chuyển hóa $CO_2$ thì ngược lại, giảm xuống đến đến 69% [52]. Điều này được giải thích như sau khi có hơi nước lượng cốc tạo thành sau 30 giờ phản ứng ở 700°C giảm 3,7 lần, từ 37,5mgC/g trong phản ứng reforming khô xuống đến 10mgC/g trong phản ứng bi-reforming, dẫn đến tăng hoạt tính oxy hóa $CH_4$, trong khi đó hơi nước và $CO_2$ đều là chất oxy hóa, hấp phụ cạnh tranh trên tâm base của chất mang, mặt khác một lượng $CO_2$ sinh ra trong steam reforming trong phản ứng (9):

$$CH_4 + 2H_2O \leftrightarrow CO_2 + 4H_2 \quad \Delta H = +641 \text{ kJ/mol} \quad (9)$$

dẫn đến giảm độ chuyển hóa $CO_2$. Kết quả cho thấy bi-reforming có ưu thế vượt trội trong giảm tạo cốc và tăng độ bền xúc tác. Đồng thời tỷ lệ mol $H_2$:CO thu được trong bi-reforming xấp xỉ 2, phù hợp cho sản xuất methanol và quá trình Fischer-Tropsch, trong khi tỷ lệ này trong reforming khô là 1, ứng dụng kém thuận lợi hơn.

Theo Ki-Won Jun (2008), cả Ni/α-$Al_2O_3$ và Ni/γ-$Al_2O_3$ đều không ổn định theo thời gian phản ứng reforming methane. Ni/α-$Al_2O_3$ không bền do tạo cốc, còn Ni/γ-$Al_2O_3$ không bền ở nhiệt độ cao (700°C) do sự suy giảm của γ-$Al_2O_3$. S. Wang et al [44] cho rằng chất mang có thể cải tiến hoạt tính của xúc tác Ni. So với xúc tác Ni mang trên $Al_2O_3$ và MgO xúc tác Ni/$SiO_2$ cho độ chuyển hóa cao hơn, đạt 96,2% $CH_4$ và 93,8% $CO_2$ ở 800°C. Bên cạnh đó thời gian làm việc ổn định của các xúc tác này cao.

Từ khi xuất hiện vật liệu silicat cấu trúc trật tự vào đầu thập niên 90 của thế kỷ 20 đã có nhiều vật liệu mao quản trung bình được tổng hợp như FSM, M41S, HMS, MSU-x, SBA-15, SBA-16…, mở ra hướng phát triển mới trong lĩnh vực xúc tác và hấp phụ. Các vật liệu này có kích thước mao quản đồng đều (dao động từ 20 - 100Å), rộng hơn kích thước của zeolit từ 3 đến 4 lần và diện tích bề mặt riêng lớn 500 - 1000$m^2$/g. Santa Barbara Amorphous 15 (SBA-15) là vật liệu mao quản trung bình với cấu trúc lỗ xốp lục giác đường kính 4,6 - 30nm được sử dụng làm chất mang

cho xúc tác Ni do có diện tích bề mặt lớn (600 - 1000$m^2$/g), bền nhiệt, thể tích lỗ xốp lớn (0,5 - 1$cm^3$/g) có thể kiểm soát được và phân bố kích thước lỗ xốp đều [53, 54]. Sự thay thế các nhóm silanol trên bề mặt bằng các ion Ni làm tăng sự ổn định của các tâm hoạt tính Ni trên SBA-15.

Trong nghiên cứu [55] xúc tác nano NiO/SBA-15 với kích thước tinh thể NiO dao động trong khoảng 12,9 - 18,3nm được điều chế thành công. Trong hệ xúc tác này có các hạt NiO kích thước 5 - 6nm phân tán bên trong các lỗ xốp và hạt NiO kích thước 20 - 50nm nằm trên bề mặt của SBA-15 phụ thuộc vào hàm lượng NiO (30 - 50%). Sự phân tán vào bên trong lỗ xốp giúp ngăn chặn sự thiêu kết Ni và mất mát kim loại trong thời gian phản ứng. Sở dĩ NiO có độ phân tán cao như vậy do SBA-15 có các lỗ xốp đồng đều với đường kính lớn (5,3 - 6nm), độ xốp và diện tích bề mặt riêng cao (613$m^2$/g). Xúc tác có khả năng khử $Ni^{2+}$ thành các tâm hoạt tính Nio cao nên có hoạt tính cao trong phản ứng bi-reforming, chuyển hóa 86% $CH_4$ và 77% $CO_2$ ở 700°C và tương ứng 90,5% và 80% ở 800°C. Xúc tác có độ bền cao (làm việc ổn định hàng trăm giờ) do có các tâm base Lewis yếu và mạnh, vừa hạn chế tạo cốc, vừa tăng hấp phụ $CO_2$. Tương tự, Zhang và cộng sự [56] công bố xúc tác 12,5% NiO/SBA-15 có độ chuyển hóa $CH_4$ và $CO_2$ ở 800°C lần lượt là 89% và 85% và bền trên 600 giờ. Kết quả cho thấy, SBA-15 có các tâm base Lewis và tương tác khác nhau với NiO là chất mang thích hợp cho NiO trong phản ứng bi-reforming. Tương tự, trong xúc tác NiO/MSN tương tác giữa kim loại - chất mang (Si-O-Ni) tạo ra các tâm hoạt động phân tán, tăng cường phân ly $CH_4$ và $CO_2$, dẫn đến tăng hiệu suất xúc tác [57].

Ceria ($CeO_2$) - chất mang thế hệ mới, được biết đến như chất chứa oxy. Bên cạnh đó, $CeO_2$ có thể hấp phụ và giải hấp $H_2O$ tạo $H^+$ và $OH^-$ để chuyển hóa carbon trên bề mặt xúc tác thành CO và $CO_2$ [58], dẫn đến giảm tạo cốc. Luu Cam Loc et al. [59] công bố rằng tính chất lý hóa và hoạt tính xúc tác NiO mang trên $CeO_2$ phụ thuộc vào hình thái của nó. Các xúc tác NiO mang trên $CeO_2$ dạng thanh nano (NR - nanorod), hạt nano (NP - nanoparticle) và khối nano (NC - nanocube) đều có độ phân tán cao. Các hạt NiO trên hai chất mang $CeO_2$ dạng thứ nhất có kích thước là 5 - 10nm, còn trên $CeO_2$-NR các hạt NiO nhỏ và đều hơn (5nm). Sự phân tán cao của các hạt NiO trong NiO/$CeO_2$ được giải thích là do sự tương tác $Ni^{2+}$ với chất mang $CeO_2$ tạo thành các ion $Ce^{3+}$ và các lỗ trống oxy, kích hoạt cho sự hình thành dung dịch rắn Ni-Ce-O, tạo tương tác mạnh giữa Ni với chất mang $CeO_2$. Bên cạnh đó, xúc tác NiO/$CeO_2$ có 3 loại loại tâm base, hấp phụ cao $CO_2$. Với những đặc trưng lý hóa vượt trội NiO/$CeO_2$ dạng thanh có hoạt tính cao hơn các xúc tác mang trên $CeO_2$ dạng hạt và dạng khối, chuyển hóa 89% $CH_4$ và 67% $CO_2$ ở 700°C và tương ứng 96% và 72% ở 800°C trong phản ứng bi-reforming methane. Hơn nữa, lượng cốc hình thành trên xúc tác này rất nhỏ, 0,54 mgC/$g_{cat}$ sau 30 giờ phản ứng ở 700°C, thấp hơn gần 20 lần so với xúc tác Ni/Al (10 mgC/$g_{xt}$). Do đó xúc tác làm việc ổn định trong thời gian dài (hàng trăm giờ). Các tác giả [60, 61] cũng công bố Ni/$CeO_2$ dạng thanh có độ bền và độ chuyển hóa tốt hơn Ni/$CeO_2$ dạng hạt cho phản ứng reforming khô.

Kết quả này cho thấy $CeO_2$ là chất mang tiềm năng, có ưu thế vượt trội trong phân tán cao kim loại hoạt động dẫn đến tăng hoạt tính của xúc tác, chống tạo cốc, tăng tuổi thọ của xúc tác.

### *4.4. Chất xúc tiến cho xúc tác NiO*

Dưới tác động của nhiệt độ phản ứng cao trong quá trình reforming methane nhiều chất xúc tác không ổn định, biến đổi về cấu trúc, thiêu kết kim loại hoạt động và tạo thành cốc trên bề mặt xúc tác. Những nguyên nhân này làm cho xúc tác mất hoạt tính nhanh chóng [62]. Như đã biết [63] trên xúc tác NiO/chất mang, $CH_4$ hấp phụ phân ly thành các hợp chất trung gian $CH_x$ trên các tâm kim loại hoạt tính (Ni), trong khi đó chất mang hoạt hóa $CO_2$. Để giảm tạo cốc, cần tạo ra các tâm base bằng cách biến tính chất mang bằng các oxide kim loại kiềm hay các nguyên tố đất hiếm, còn để tăng hoạt tính oxy hóa chọn lọc, cần thay đổi tính khử cũng như tương tác của NiO trong hệ để tăng độ phân tán và giảm thiêu kết của nó trong điều kiện phản ứng ở nhiệt độ cao trong thời gian dài sử dụng các chất xúc tiến như kim loại quý, oxide kim loại [64, 65]

a) Phụ gia kim loại kiềm, kiềm thổ

Một yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến lượng carbon lắng đọng là độ kiềm của xúc tác [66], sự hình thành carbon có thể được giảm bớt hoặc thậm chí bị ức chế khi kim loại hoạt động được phân tán trên chất mang là oxide kim loại với các tâm base Lewis. Nhiều nghiên cứu cho thấy thêm các phụ gia kim loại kiềm và kiềm thổ làm thay đổi tính chất của chất mang, giảm tạo cốc và tăng hấp phụ $CO_2$, tạo lớp che phủ phần lớn bề mặt, bảo vệ xúc tác không bị lắng đọng carbon [47]. Thí dụ, thêm chất xúc tiến có tính base Lewis như các oxide kim loại kiềm ($Na_2O$, $K_2O$), kiềm thổ (CaO, MgO) và các base yếu ($NH_4OH$) làm giảm mất hoạt tính xúc tác do cốc lắng đọng hoặc thiêu kết kim loại của các xúc tác Ni/$Al_2O_3$, Ni/$SiO_2$ và NiO/SBA-15 vì các chất này sẽ hỗ trợ khả năng hấp phụ hóa học $CO_2$ [47, 54, 67]. Các nghiên cứu của chúng tôi biến tính xúc

tác NiO mang trên α-$Al_2O_3$ và SBA-15 bằng MgO [49, 52, 68] cho thấy do tương tác mạnh của NiO với phụ gia tạo hỗn hợp rắn ($Mg_xNi_{1-x}O$), dẫn đến giảm kích thước hạt NiO, giảm sự thiêu kết các hạt Ni đồng thời tăng tính khử, tăng mật độ tâm base Lewis, hỗ trợ hấp phụ $CO_2$ và giảm lắng đọng carbon. Từ đó tăng hoạt tính và độ bền của xúc tác. Độ chuyển hóa $CH_4$ và $CO_2$ đạt 92% và 87% ở 700°C, tăng tương ứng 5% và 9% so với xúc tác NiAl và giảm lượng cốc tạo thành 7 lần (từ 37,7 xuống 5,25mgC/g) trong phản ứng reforming khô [49]. Việc giảm cốc khi thêm MgO vào xúc tác NiO/α-$Al_2O_3$ được giải thích là do có lớp MgO hoặc MgO-NiO phủ trên bề mặt xúc tác như kết quả phân tích TEM đã minh chứng. Kết quả tương tự cũng quan sát thấy trong nghiên cứu [69], tác giả cho rằng lớp MgO phủ trên bề mặt xúc tác Ni-MgO/$SiO_2$ giúp nó hoạt động ổn định trong 18 giờ thí nghiệm và sau phản ứng không có cặn carbon được tìm thấy. Tuy nhiên, MgO không thể hiện ảnh hưởng rõ rệt đến hoạt tính của các xúc tác NiO mang trên α-$Al_2O_3$ và SBA-15 trong phản ứng bi-reforming cả về phương diện hoạt tính và tạo cốc [52, 68]. Kiềm hóa xúc tác NiO/SBA-15 bằng $NH_4OH$ cũng cho hiệu quả cao trong việc giảm kích thước tinh thể NiO xuống đến 10 - 15nm, tăng tính khử của $Ni^{2+}$, tăng mật độ tâm base yếu của xúc tác, dẫn đến tăng hoạt tính trong bi-reforming methane [70]. Xúc tác kiềm hóa có độ chuyển hóa $CO_2$ cao, đạt 83% và độ chuyển hóa $CH_4$ trên 98% ở 700°C [70]. Thông qua những kết quả nhận được có thể kết luận, trong các phụ gia kiềm MgO là một chất xúc tiến đầy hứa hẹn trong phản ứng reforming methane vì liên kết mạnh giữa NiO-MgO giúp ích trong việc ngăn ngừa thiêu kết hạt Ni và sự lắng cặn carbon. Ngoài ra, kiềm hóa bằng amoniac cũng là phương pháp xử lý xúc tác NiO có hiệu quả.

b) Phụ gia oxide kim loại

Bên cạnh làm chất mang, với tính chất nổi trội nhiều nghiên cứu chứng minh $CeO_2$ còn thể hiện là phụ gia ưu việt cho xúc tác NiO trong phản ứng reforming hơi nước và reforming khô, giúp tăng khả năng chống tạo cốc, tăng tuổi thọ của xúc tác [50, 71, 72]. Bên cạnh $CeO_2$, các kim loại quý cũng được nghiên cứu làm phụ gia cho xúc tác Ni trong phản ứng bi-reforming. Sự hiện diện của Pt giúp làm giảm nhiệt độ khử của NiO do Pt có nhiệt độ khử thấp hơn Ni và nó hấp thụ phân ly $H_2$ thành nguyên tử H. Các nguyên tử H di chuyển trên bề mặt xúc tác và giúp khử NiO dễ dàng hơn, nhờ đó độ chuyển hóa $CH_4$ tăng [73]. Bên cạnh đó Pt giảm sự lắng đọng carbon, tăng độ ổn định của xúc tác NiO và tăng độ chọn lọc $H_2$ và CO [74]. Rhodium (Rh) tăng độ ổn định của xúc tác và độ chọn lọc tạo $H_2$, CO, đồng thời giảm sự lắng đọng cốc trong phản ứng reforming $CH_4$ bằng $CO_2$ [75]. $ZrO_2$ tăng hấp phụ phân ly $CO_2$, giảm sự hình thành $NiAl_2O_4$ dẫn đến tăng nhẹ hoạt tính của xúc tác Ni/$Al_2O_3$ trong phản ứng reforming khô $CH_4$ [76]. CuO có vai trò ổn định cấu trúc xúc tác, cản trở thiêu kết các hạt kim loại. Sự hình thành hỗn hợp Cu-Ni thúc đẩy quá trình phân ly $CH_4$ và ngăn chặn sự gia tăng của carbon dạng sợi trên tinh thể Ni [77]. Thêm phụ gia vanadium một mặt tạo cấu trúc vi mô giúp hạn chế sự hình thành spinel $NiAl_2O_4$, mặt khác là xúc tác oxy hóa phụ gia này giúp cải thiện hiệu suất của phản ứng reforming $CH_4$ bằng $CO_2$ [78]. Thêm $V_2O_5$ vào xúc tác NiO/$CeO_2$ dạng thanh làm tăng độ chuyển hóa $CH_4$ từ 89% lên 96% và $CO_2$ từ 67% lên 76% ở 700°C, đồng thời sau 30 giờ phản ứng không có cốc tạo thành trên bề mặt xúc tác trong phản ứng bi-reforming methane [79]. Vậy, xúc tác NiO mang trên $CeO_2$ có lượng cốc tạo thành thấp nhất, đặc biệt khi nó được biến tính bằng vanadium (V).

## 5. Kết luận

Hiện nay $CO_2$ và $CH_4$ được coi là các khí nhà kính cơ bản gây biến đổi khí hậu, sự nóng lên của trái đất và nước biển dâng, gây thảm họa cho loài người. Tuy nhiên, nếu tận dụng, chuyển hóa các nguồn khí nhà kính đó thành các sản phẩm có ích, thì chúng sẽ là nguồn nguyên liệu dồi dào cho một lĩnh vực công nghiệp hóa dầu mới, lĩnh vực chuyển hóa khí thiên nhiên giàu $CO_2$. Thông qua chuyển hóa thành khí tổng hợp từ khí thiên nhiên có thể sản xuất hàng loạt hóa chất quan trọng, trong đó quan trọng nhất là hydro, hydrocarbon và methanol. Quá trình này càng có ý nghĩa về kinh tế và môi trường hơn đối với Việt Nam khi sự phát hiện và khai thác một số mỏ khí thiên nhiên có trữ lượng lớn với hàm lượng $CO_2$ cao đặt ra vấn đề nâng cao hiệu quả sử dụng nguồn tài nguyên này.

Xu hướng gần đây cho thấy reforming methane là giải pháp chuyển hóa hiệu quả khí thiên nhiên giàu $CO_2$. Kết hợp reforming khô và reforming hơi nước (bi-reforming) một mặt chuyển hóa hai loại khí nhà kính $CO_2$ và $CH_4$ thành nguồn nguyên liệu có ích với tỷ lệ $H_2$:CO theo mong muốn, mặt khác hạn chế hình thành cốc do sự có mặt của hơi nước. Nickel được chọn là xúc tác hiệu quả cho công nghệ reforming methane. Trong 2 thập niên gần đây đã có những nỗ lực mạnh mẽ trong việc nghiên cứu và phát triển các chất xúc tác mới để cải thiện quá trình chuyển hóa $CH_4$ và $CO_2$ thành khí tổng hợp theo hướng tăng hiệu quả và tiết kiệm năng lượng. Việc kiềm hóa chất mang và biến tính xúc tác bằng phụ gia cũng như thêm hơi nước vào môi trường phản ứng reforming khô là những biện pháp hữu hiệu tăng hoạt độ và độ bền của xúc tác NiO. Đã

có nhiều thành công trong việc sử dụng các chất mang mới như $CeO_2$ và silica mao quản trung bình cũng như biến tính các xúc tác Ni bằng các phụ gia oxide kim loại kiềm hoặc kim loại chuyển tiếp để giảm tạo cốc và tăng hoạt độ và độ bền của xúc tác trong quá trình bi-reforming. Các hệ xúc tác mới giúp hạ nhiệt độ phản ứng xuống đến 700°C vẫn thu độ chuyển hóa $CH_4$ đạt đến 97 - 99% và tỷ lệ $H_2$:CO ~ 2, phù hợp cho sản xuất methanol và quá trình Fischer-Tropsch, đồng thời giảm thiểu tạo cốc.

**Tài liệu tham khảo**


1. Alfons Baiker. *Utilization of carbon dioxide in heterogeneous catalytic synthesis*. Applied organometallic chemistry. 2000; 14(12): p. 751 - 762.

2. Iwao Omae. *Aspects of carbon dioxide utilization*. Catalysis Today. 2006; 115 (1 - 4): p. 33 - 52.

3. World Meteorological Organization (WMO). *WMO Greenhouse Gas Bulletin (GHG Bulletin) - N°8: The State of Greenhouse Gases in the atmosphere based on global observations through 2011*. 2012.

4. Nicola Jones. *How the world passed a carbon threshold and why it matters*. The Yale School of Forestry & Environmental Studies. January 26 - 2017.

5. G.Holian, A.P.Sokolov, R.G.Prinn. *MIT joint program on the science and policy of global change*. 2001.

6. P.A.Dunn, M.G.Kozar, Budiyono. *Annual Convention Proceedings*. 1996; 25: p. 117 - 130.

7. Donald J.Wuebbles, Katharine Hayhoe. *Atmospheric methane and global change*. Earth-Science Reviews. 2002; 57 (3 - 4): p. 177 - 210.

8. H.J.Bin, W.Sh.Wu, L.Yong, ZA. Z.Ci, W.X.Yu. *Advances in climate change research*. 2012; 3(3): p. 174 - 178.

9. Thomas R.Anderson, Ed Hawkins, Philip D.Jones. *$CO_2$, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models*. Endeavour. 2016; 40(3): p. 178 - 187.

10. Erik Velasco, Matthias Roth. *Cities as net sources of $CO_2$: Review of atmospheric $CO_2$ exchange in urban environments measured by Eddy Covariance Technique*. Geography Compass. 2010; 4(9): p. 1238 - 1259.

11. Dori Yosef Kalai. *Dry reforming of methane: catalyst development and thermodynamic analysis*. Master Thesis, University of Stavanger. 2015.

12. ABC Australia. *Paris climate talks: France releases 'ambitious, balanced' draft agreement at COP21*. 12th December 2015.

13. Bộ Tài nguyên và Môi trường. *Báo cáo cập nhật hai năm một lần, lần thứ nhất của Việt nam cho công ước khung của Liên Hợp Quốc về biến đổi khí hậu*. Nhà xuất bản Tài nguyên - Môi trường và Bản đồ Việt Nam. 2014.

14. OPEC Annual Statistical Bulletin. *Organization of the petroleum exporting countries*. 2016.

15. Nguyễn Thị Hoa. *Nghiên cứu kỹ thuật phương án khai thác, thu gom, xử lý và đưa vào sử dụng mỏ khí Cá Voi Xanh (CVX)*. Trung tâm Ứng dụng và Chuyển giao công nghệ (CTAT). 2013.

16. Nitin Kumar, Amitava Roy, Zi Wang, Enrico Mario L'Abbate, Daniel Haynes, Dushyant Shekhawat, J.J.Spivey. *Bi-reforming of methane on Ni-based pyrochlore catalyst*. Applied Catalysis A: General. 2016; 517: p. 211 - 216.

17. J.R.H.Ross, A.N.J van Keulen, M.E.S.Hegarty, K.Seshan. *The catalytic conversion of natural gas to useful products*. Catalysis Today. 1996; 30 (1 - 3): p. 193 - 199.

18. D.J Wilhelm, D.R Simbeck, A.D Karp, R.L.Dickenson. *Syngas production for gas-to-liquids applications: technologies, issues and outlook*. Fuel processing technology. 2001; 71 (1 - 3): p. 139 - 148.

19. Wonjun Cho, Hyejin Yu, Yonggi Mo. *Recent advances in carbon capture and storage. Chapter 9: $CO_2$ conversion to chemicals and fuel for carbon utilization*. 2017: p.195 - 208.

20. J.Youn. *The status of DME fuel in Korea*. The 6th Korea-China-Japan Petroleum Technology Congress, 4 - 6 September 2013.

21. Jasmin Blanchard, Ana Julia Nsungui, Nicolas Abatzoglou, François Gitzhofer. *Dry Reforming of Methane with a $Ni/Al_2O_3$-YSZ Catalyst: The Role of the Catalyst Preparation Protocol*. The Canadian Journal of Chemical engineering. 2007; 85(6): p. 889 - 899.

22. Jens R.Rostrup - Nielsen. *Syngas in perspective*. Catalysis today. 2002; 71(3 - 4): p. 243 - 247.

23. Nitin Kumar, Zi Wang, Swarom Kanitkar, J.J.Spivey. *Methane reforming over Ni-based pyrochlore catalyst: deactivation studies for different reactions*. Applied Petrochemical Research. 2016; 6(3): p. 201 - 207.

24. U.Oemar, K.Hidajat, S.Kawi. *Role of catalyst support over PdO-NiO catalysts on catalyst activity and stability for oxy-$CO_2$ reforming of methane*. Applied Catalysis A: General. 2011; 402 (1 - 2): p. 176 - 187.

25. S.Assabumrungrat, S.Charoenseri, N.Laosiripojana, W.Kiatkittipong, P.Praserthdam. *Effect of oxygen addition on catalytic performance of $Ni/SiO_2$·MgO toward carbon dioxide reforming of methane under periodic*

*operation*. International Journal of Hydrogen Energy. 2009; 34: p. 6211 - 6220.

26. S.B.Wang, G.Q.Lu, G.J.Millar. *Carbon dioxide reforming of methane produces synthesis gas with over metal supported catalysts: state of the at*. Energy Fuel. 1996; 10: p. 896 - 904.

27. G.A.Olah, G.K. Surya Prakash, A.Goeppert. *Anthropogenie chemical carbon cycle for a sustainable future*. Journal of the American Chemical Society. 2011; 133(33): p. 12881 - 12898.

28. N.Kumar, M.Shojaee, J.Spivey. *Current Opinion in Chemical Engineering*. 2015; 9: p. 8 - 15.

29. T.L.Roussière. *Catalytic reforming of methane in the presence of $CO_2$ and $H_2O$ at high pressure*. 2013.

30. G.A.Olah, A.Goeppert, M.Czaun, T.Mathew, R.B.May, G.S.Prakash. *Single Step Bi-reforming and Oxidative Bi-reforming of Methane (Natural Gas) with Steam and Carbon Dioxide to Metgas (CO-2$H_2$) for Methanol Synthesis: Self-Sufficient Effective and Exclusive Oxygenation of Methane to Methanol with Oxygen*. Journal of the American Chemical Society. 2015; 137: p. 8720 - 8729.

31. Glenn Jones, Jon Geest Jakobsen, Signe S.Shim, Jesper Kleis, Martin P.Andersson, Jan Rossmeisl, FrankAbild-Pedersen, ThomasBligaard, StigHelveg, BeritHinnemann, Jens R.Rostrup-Nielsen, IbChorkendorff, JensSehested, Jens K.Nørskov. *First principles calculations and experimental insight into methane steam reforming over transition metal catalysts*. Journal of Catalysis. 2008; 259: p. 147 - 160.

32. Behzad Nematollahi, Mehran Rezaei, Majid Khajenoori. *Combined dry reforming and partial oxidation of methane to synthesis gas on noble metal catalysts*. International Journal of Hydrogen Energy. 2011; 36: p. 2969 - 2978.

33. J.M.Ramallo-López, F.G.Requejo, A.F.Craievich, J.Wei, M.Avalos-Borja, E.Iglesia. *Complementary methods for cluster size distribution measurements: supported platinum nanoclusters in methane reforming catalysts*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 2005; 228: p. 299 - 307.

34. Cyrille Rioche, Shrikant Kulkarni, Frederic C.Meunier, John P.Breen, Robbie Burch. *Steam reforming of model compounds and fast pyrolysis bio-oil on supported noble metal catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental. 2005; 61: p. 130 – 139.

35. S.Schuyten, Eduardo E.Wolf. *Selective combinatorial studies on Ce and Zr promoted Cu/Zn/Pd catalysts for hydrogen productio via methanol oxidative reforming*. Catalysis letters. 2006; 106: p. 7 - 14.

36. Velu Subramani, Pradeepkumar Sharma, Lingzhi Zhang, Ke Liu. *Catalytic steam reforming technology for the production of hydrogen and syngas*. Hydrogen and Syngas Production and Purification Technologies. 2009: p. 14 - 126.

37. M.Rezaei, S.M.Alavi, S.Sahebdelfar, Zi-Feng Yan. *Syngas production by methane reforming with carbon dioxide on noble metal catalysts*. Journal of Natural Gas Chemistry. 2006; 15(4): p. 327 - 334.

38. Guojie Zhang, Lanxia Hao, Yong Jia, Yannian du, Yongfa Zhang. *$CO_2$ reforming of $CH_4$ over efficient bimetallic Co-Zr/AC catalyst for $H_2$ production. International Journal of Hydrogen Energy*. 2015; 40(37): p. 12868 - 12879.

39. Hyun-Seog Roh, Ki-Won Jun, Seung-Chan Baek, Sang-Eon Park. *A Highly Active and Stable Catalyst for Carbon Dioxide Reforming of Methane: Ni/Ce-$ZrO_2$/θ-$Al_2O_3$*. Catalysis letters. 2002; 81(3 - 4): p. 147 - 151 (2002).

40. M.Capeness, M.Edmundson, L.Horsfall. *Nickel and platinum group metal nanoparticle production by Desulfovibrio alaskensis G20*. New biotechnology. 2015; 32: p. 727 - 731.

41. Dapeng Liu, Xian Yang Quek, Wei Ni Evelyn Cheo, Raymond Lau, Armando Borgna, Yanhui Yang. *MCM-41 supported nickel-based bimetallic catalysts with superior stability during carbon dioxide reforming of methane: Effect of strong metal–support interaction*. Journal of Catalysis. 2009; 266: p. 380 - 390.

42. G.A.Olah, A.Goeppert, M.Czaun, G.K.Prakash. *Bi-reforming of methane from any source with steam and carbon dioxide exclusively to metgas (CO-2$H_2$) for methanol and hydrocarbon synthesis*. J. American Chemical Society. 2013; 135(2): p. 648 - 650.

43. J.Rostrupnielsen, J.B.Hansen. *$CO_2$-Reforming of Methane over Transition Metals*. Journal of Catalysis. 1993; 144: p. 38 - 49.

44. Shaobin Wang, G. Q(Max) Lu. *Role of $CeO_2$ in Ni/$CeO_2$-$Al_2O_3$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. Applied Catalysis B: Environmental. 1998; 16: p. 269 - 277.

45. D.Hu, J.Gao, Y.Ping, L.Jia, P.Gunawan, Z.Zhong, G.Xu, F.Gu, F.Su. *Enhanced investigation of CO methanation over Ni/$Al_2O_3$ catalysts for synthetic natural gas production*. Industrial & Engineering Chemistry Research. 2012; 51(13): p. 4875 - 4886.

46. J.Guo, H.Lou, H.Zhao, D.Chai, X.Zheng. *Dry reforming of methane over nickel catalysts supported on*

*magnesium aluminate spinels*. Applied Catalysis A: General. 2004; 273(1): p. 75 - 82.

47. Hyunseog Roh, Ki Won Jun. *Carbon dioxide reforming of methane over Ni catalysts supported on $Al_2O_3$ modified with $La_2O_3$, MgO, and CaO*. Catalysis surveys from Asia. 2008; 12(4): p. 239 - 252.

48. N.Rahemi, M.Haghighi, A.A.Babaluo, M.F.Jafari, P.Estifaee. *Synthesis and physicochemical characterizations of $Ni/Al_2O_3$-$ZrO_2$nanocatalyst prepared viaimpregnation method and treated with non-thermal plasma for $CO_2$ reforming of $CH_4$*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 2013; 19: p. 1566 - 1576.

49. Phan Hồng Phương, Lưu Cẩm Lộc, Nguyễn Trí, Nguyễn Trọng Tiến, Nguyễn Huỳnh Phương Thảo, Nguyễn Quốc Tuấn, Nguyễn Thị Thùy Vân, Hoàng Tiến Cường, Hà Cẩm Anh. *Ảnh hưởng của tỷ lệ NiO/MgO đến hoạt tính xúc tác cơ sở Ni mang trên α-$Al_2O_3$ trong phản ứng reforming khô $CH_4$*. Tạp chí Xúc tác - Hấp phụ. 2017; 6(2): p. 30 - 35.

50. Luu Cam Loc, Phan Hong Phuong, Nguyen Tri. *Role of $CeO_2$ promoter in NiO/a - $Al_2O_3$ catalyst for dry reforming of methane*. AIP Conference Proceedings. 2017.

51. Luu Cam Loc, Phan Hong Phuong, Nguyen Huynh Phuong Thao, Nguyen Tri, Nguyen Thi Thuy Van, Hoang Tien Cuong, Ha Cam Anh. *Influence of preparation method on the activity of NiO+MgO/$Al_2O_3$ catalyst in dry reforming of methane*. Journal of Chemistry. 2017; 55(3e): p. 1 - 7.

52. Phan Hong Phuong, Luu Cam Loc, Pham The Sang, Nguyen Tri. *Combined steam and $CO_2$ reforming of $CH_4$ over Nickel catalysts based on $Al_2O_3$-MgO*. Tạp chí Khoa học - Công nghệ. 2017; 55(1B): p. 49 - 56.

53. D.Zhao, J.Sun, Q.Li, G.D.Stucky. *Morphological control of highly ordered mesoporous silica SBA-15*. Chemistry of Materials. 2000; 12(2): p. 275 - 279.

54. H.S.Roh, K.Y.Koo, J.H.Jeong, Y.T.Seo, D.J.Seo, Y.S.Seo, W.L.Yoon, S.B.Park. *Combined reforming of methane over supported Ni catalysts*. Catalysis Letters. 2007; 117(1 - 2): p. 85 - 90.

55. Phan Hong Phuong, Luu Cam Loc, Hoang Tien Cuong, Nguyen Tri. *Effect of NiO loading and thermal treatment duration on performance of Ni/SBA-15 catalyst in combined steam and $CO_2$ reforming of $CH_4$*. Materials Transactions. 2018; 59(12): p.1898 - 1902.

56. M.Zhang S.Ji, L.Hu, F.Yin, C.Li, H.Liu. *Structural Characterization of Highly Stable Ni/SBA-15 Catalyst and Its Catalytic Performance for Methane Reforming with $CO_2$*. Chinese Journal of Catalysis. 2006; 27(9): p. 777 - 781.

57. S.Sidik, S.Triwahyono, A.Jalil, M.Aziz, N. Fatah, L.Teh. *Tailoring the properties of electrolyzed Ni/mesostructured silica nanoparticles (MSN) via different Ni-loading methods for $CO_2$ reforming of $CH_4$*. Journal of $CO_2$ Utilization. 2016; 13: p. 71 - 80.

58. Q. Zhuang, Y. Qin, and L. Chang. *Promoting effect of cerium oxide in supported nickel catalyst for hydrocarbon steam-reforming*. Applied catalysis. 1991; 70: p. 1 - 8.

59. Luu Cam Loc, Phan Hong Phuong, Dang, Putthea, Nguyen Tri, Nguyen Thi Thuy Van, Hoang Tien Cuong. *Effect of $CeO_2$ morphology on performance of NiO/$CeO_2$ catalyst in combined steam and $CO_2$ reforming of $CH_4$*. International Journal of Nanotechnology. 2019.

60. N.Wang, W.Qian, W.Chu, F. Wei. *Crystal-plane effect of nanoscale $CeO_2$ on the catalytic performance of Ni/$CeO_2$ catalysts for methane dry reforming*. Catalysic Science & Technology. 2016; 6(10): p. 3594 - 3605.

61. Xianjun Du, Dengsong Zhang, L iyi Shi, Ruihua Gao, Jianping Zhang. *Morphology Dependence of Catalytic Properties of Ni/$CeO_2$ Nanostructures for Carbon Dioxide Reforming of Methane*. The Journal of Physical Chemistry. 2012; 116(18): p. 10009 - 10016.

62. Jianjun Guo, Hui Lou, Xiaoming Zheng. *The deposition of coke from methane on a Ni/$MgAl_2O_4$ catalyst*. Carbon. 2007; 45(6): p. 1314 - 1321.

63. Yaser Vafaeian, Mohammad Haghighi, Sogand Aghamohammadi. *Ultrasound assisted dispersion of different amount of Ni over ZSM-5 used as nanostructured catalyst for hydrogen production via $CO_2$ reforming of methane*. Energy conversion and management. 2013; 76: p. 1093 - 1103.

64. M.S.Fan, A.Z.Abdullah, S.Bhatia. *Catalytic technology for carbon dioxide reforming of methane to synthesis gas.* Chem Cat Chem. 2009; 1(2): p. 192 - 208.

65. Leilei Xu, Huanling Song, Lingjun Chou. *Carbon dioxide reforming of methane over ordered mesoporous NiO-MgO-$Al_2O_3$ composite oxides*. Applied Catalysis B: Environmental. 2011; 108: p. 177 - 190.

66. M.A.Soria, C.Mateos-Pedrero, A.Guerrero-Ruiz, I.Rodríguez-Ramos. *Thermodynamic and experimental study of combined dry and steam reforming of methane on Ru/ $ZrO_2$-$La_2O_3$ catalyst at low temperature*. International Journal of hydrogen energy. 2011; 36(23): p. 15212 - 15220.

67. J.Juan-Juan, M.C.Román-Martínez, M.J.Illán-Gómez. *Effect of potassium content in the activity of K-promoted $Ni/Al_2O_3$ catalysts for the dry reforming of methane*. Applied Catalysis A: General. 2006; 301(1): p. 9 - 15.

68. Phan Hong Phuong, Luu Cam Loc, Nguyen Tri,

Vu Thanh Thuy Tien, Nguyen The Tung. *Effect of alkalizing method on characteristics and performance of Ni/SBA-15 catalyst in combined steam and $CO_2$ reforming of $CH_4$*. The 9th International Workshop on Advanced Materials Science and Nanotechnology. 2018.

69. M.M.Danilova, Z.A.Fedorova, V.A.Kuzmin, V.I.Zaikovskii, A.V.Porsin, T.A.Krieger. *Combined steam and carbon dioxide reforming of methane over porous nickel based catalysts*. Catalysis Science & Technology. 2015; 5(5): p. 2761 - 2768.

70. Phan Hong Phuong, Luu Cam Loc, Nguyen Tri, Nguyen The Tung. *Effect of $NH_3$-alkalization on catalytic performance of Ni/SBA-15 in combined steam and $CO_2$ reforming of $CH_4$*. Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption. 2019.

71. Hua-Ping Ren, Yong-Hong Song, Wei Wang, Jian-Gang Chen, Jie Cheng, Jinqiang Jiang, Zhao-Tie Liu, Zhong-Wen Liu, Zhengping Hao. *Insights into $CeO_2$-modified Ni-Mg-Al oxides for pressurized carbon dioxide reforming of methane*. Chemical Engineering Journal. 2015; 259: p. 581 - 593.

72. Xu Wenqian; Liu Zongyuan; C.Johnston-Peck Aaron, D.Senanayake Sanjaya, Zhou Gong, Stacchiola Dario, A.Stach Eric, A.Rodriguez José. *Steam Reforming of Ethanol on Ni/$CeO_2$: Reaction Pathway and Interaction between Ni and the $CeO_2$ Support*. ACS Catalysis. 2013; 3(5): p. 975 - 984.

73. Edson L.Foletto, Ricardo W.Alves, Sérgio L.Jahn. *Preparation of Ni/Pt catalysts supported on spinel ($MgAl_2O_4$) for methane reforming*. Journal of power sources. 2006; 161(1): p. 531 - 534.

74. M.García-Diéguez, I.S.Pieta, M.C.Herrera, M.A.Larrubia, L.J.Alemany. *Improved Pt-Ni nanocatalysts for dry reforming of methane*. Applied Catalysis A: General, 377(1 - 2), 191 - 199 (2010).

75. Marco Ocsachoque, Francisco Pompeo, Gloria Gonzalez. *Rh-Ni/$CeO_2$-$Al_2O_3$ catalysts for methane dry reforming*. Catalysis Today. 2011; 172(1): p. 226 - 231.

76. Therdthianwong, C.Siangchin, A.Therdthianwong. *Improvement of coke resistance of Ni/$Al_2O_3$ catalyst in $CH_4$/$CO_2$reforming by $ZrO_2$ addition.* Fuel Processing Technology. 2008; 89(2): p. 160 - 168.

77. H.W.Chen, C.Y. Wang, C.H.Yu, L.T.Tseng, P.H.Liao. *Carbon dioxide reforming of methane reaction catalyzed by stable nickel copper catalysts*. Catalysis Today. 2004; 97(2): p. 173 - 180.

78. A.Valentini, N.L.V.Carreño, L.F.D.Probst, P.N.Lisboa-Filho, W.H.Schreiner, E.R.Leite, E.Longo. *Role of vanadium in Ni:$Al_2O_3$ catalysts for carbon dioxide reforming of methane*. Applied Catalysis A: General. 2003; 255(2): p. 211 - 220.

79. Phan Hồng Phương, Lê Hoàng Thanh Dũng, Lê Ngọc Tài, Nguyễn Trí, Lưu Cẩm Lộc. *Ảnh hưởng phụ gia $V_2O_5$ đến hoạt tính của xúc tác NiO/$CeO_2$ trong phản ứng reforming $CH_4$ bằng $CO_2$ và hơi nước*. Tạp chí Hóa học. 2018; 56(3E12): p. 155 - 159 (2018).

# PROGRESS IN CATALYST OF REFORMING METHANE PROCESS - A POTENTIAL SOLUTION FOR EFFECTIVE USE OF $CO_2$-RICH NATURAL GAS SOURCES

**Luu Cam Loc**
Ho Chi Minh City University of Technology (HCMUT)
Email: luucamloc@hcmut.edu.vn

**Summary**

The rapid increase in emissions of major greenhouse gases such as $CO_2$ and $CH_4$ in the last decade has seriously affected the climate change and the living environment in the world in general and in Vietnam in particular. In addition, the demand for efficient use of $CO_2$-rich natural gas has promoted studies to find new, highly active and stable catalysts for the reforming methane process. NiO has proven to be the most suitable catalyst for industrial application of the reforming process. To overcome the disadvantages of NiO-based catalysts such as coke formation and sintering at high reaction temperatures, many diverse researches from using new carriers to supporting catalyst by alkali, alkaline earth metals and other metal oxides to improve the catalyst synthesis method have been conducted. As a result, highly efficient catalysts were created, partly thanks to the reduction of the reaction temperature from 800°C to 700°C, the coke formation significantly decreased and the stable working time of the catalyst increased to over 600 hours.

**Key words:** $CO_2$-rich natural gas, dry reforming, bi-reforming, catalyst.