

HYDROGEN TRONG CÂN BẰNG NĂNG LƯỢNG TOÀN CẦU

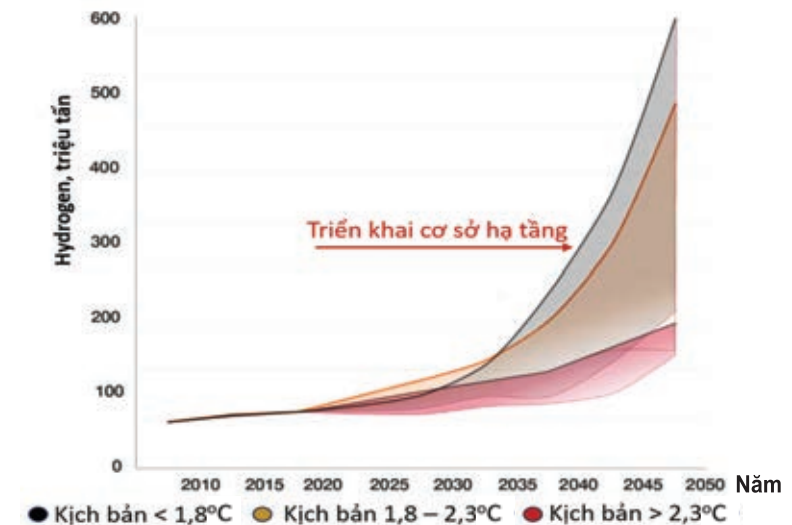
GS.TSKH Hồ Sĩ Thoảng, GS.TSKH Lưu Cẩm Lộc

Hội Khoa học Công nghệ Xúc tác - Hấp phụ Việt Nam

Nền kinh tế hydrogen (Hydrogen economy) đang được nhiều quốc gia trên thế giới hiện thực hóa để góp phần đáp ứng yêu cầu cứu hành tinh khỏi thảm họa môi trường do phát thải CO₂ ngày càng tăng. Để tồn tại và phát triển, nhân loại sẽ phải dựa vào các nguồn năng lượng tái tạo chủ yếu là Mặt trời, gió, nước và sinh khối...; trong hệ năng lượng đó, hydrogen có thể được coi là nhân tố trung tâm nhằm cân bằng năng lượng toàn cầu.

Nền kinh tế hydrogen

Về phương diện bảo vệ môi trường, hydrogen là nhiên liệu lý tưởng bởi vì khi cháy (phản ứng với oxygen hoặc không khí) nó chỉ phát ra hơi nước. Mặc dù vậy, có 3 lý do làm cho hydrogen một thời gian dài không được chú ý đúng mức, thậm chí không được coi là có vai trò đáng kể trong cân bằng năng lượng của nhân loại. Thứ nhất, khác với than, dầu mỏ và khí thiên nhiên, hiện tại nguồn hydrogen để khai thác không có sẵn mà phải sản xuất nó (từ nước bằng điện phân...). Thứ hai, hydrogen là nguyên tố nhẹ nhất trong tự nhiên và rất dễ tạo hỗn hợp cháy với oxygen hoặc không khí, cho nên việc sử dụng hydrogen rất khó và phức tạp, đòi hỏi những giải pháp kỹ thuật tốn kém và dễ mất an toàn (ở nhiệt độ và áp suất bình thường, hydrogen có nhiệt độ sôi - cũng là nhiệt độ hóa lỏng rất thấp (-253°C), dễ rò rỉ, khó lưu giữ, muốn vận chuyển phải nén dưới áp suất cao hoặc hóa lỏng tốn nhiều năng lượng...). Còn một nguyên nhân nữa không phải do thuộc tính của hydrogen là cho đến gần đây hầu như vấn đề nóng lên toàn cầu do phát thải CO₂ không được quan tâm mà người ta chỉ lo các dạng nhiên liệu khoáng bị cạn kiệt. Chính vì vậy, mặc dù khái niệm “Nền kinh tế hydrogen” đã được đề xuất từ thập kỷ 70 của thế kỷ XX nhưng đã



Sản lượng hydrogen theo các kịch bản khác nhau đến 2050.

bị lãng quên khá lâu (thậm chí, sự chú ý tăng vọt đối với khái niệm này ở đầu thế kỷ XXI đã nhiều lần bị một số người không ủng hộ và cho là cường điệu). Thực ra, phản ứng của giới khoa học và công nghiệp, đặc biệt là của các quốc gia cũng đã quá muộn, bởi vì từ đầu thế kỷ XX, nồng độ CO₂ trong khí quyển đã bắt đầu tăng, bỏ lại sau lưng con số 300 ppm của hàng thế kỷ trước đó. Đặc biệt, từ giữa thế kỷ XX nồng độ CO₂ tăng ngày càng nhanh, đến năm 2023 đã lên tới 420 ppm và chưa có dấu hiệu dừng lại. Mục tiêu hạn chế sự nóng lên ở mức 1,5 hoặc 2°C đến cuối thế kỷ này so với thời kỳ tiền công nghiệp là một thách thức không dễ gì vượt qua



nếu nhân loại không nhanh chóng hành động quyết liệt trong việc hạn chế và giảm phát thải CO₂ do sử dụng nhiên liệu hóa thạch. Điều cốt lõi là các quốc gia phải có chính sách thỏa đáng. Cơ quan Năng lượng quốc tế (IEA) đã đưa ra các mức độ tăng nhiệt độ Trái đất vào cuối thế kỷ này so với thời kỳ tiền công nghiệp tùy thuộc vào chính sách năng lượng của các quốc gia và sự hiệp lực của toàn thế giới. Các kịch bản dựa theo một loạt giả định: (i) Nếu không có chính sách khí hậu nào được thực hiện, nhiệt độ sẽ tăng từ 4,1 đến 4,7°C; (ii) Nếu các chính sách hiện hành được tiếp tục thực thi, nhiệt độ sẽ tăng 2,5 đến 2,9°C; (iii) Nếu tất cả các quốc gia đạt được cam kết giảm phát thải của họ trong tương lai, nhiệt độ sẽ tăng 2,1°C; và (iv) Nếu có lộ trình quyết liệt tương thích, có thể hạn chế sự nóng lên ở mức 1,5 hoặc 2°C.

Nhu cầu hydrogen đã tăng hơn 5 lần kể từ năm 1975 đến năm 2022 (từ khoảng 18 triệu tấn/năm lên khoảng 95 triệu tấn/năm) và vẫn tiếp tục tăng - gần như được cung cấp hoàn toàn từ nguồn nhiên liệu hóa thạch. Khoảng 6% sản lượng khí thiên nhiên và 2% sản lượng than toàn cầu dành cho sản xuất hydrogen. Kết quả là, việc sản xuất hydrogen đã tạo ra lượng khí thải CO₂ ngày càng tăng (năm 2022 khoảng 1,2 tỷ tấn). Hầu hết lượng hydrogen này (khoảng 97%) được sử dụng trong các ngành sản xuất công nghiệp như lọc - hóa dầu (làm sạch các sản phẩm dầu khí); sản xuất ammonia, phân đạm; thép, methanol. Đây chính là nguyên nhân của nhu cầu phải sản xuất “hydrogen xanh” thay thế dần “hydrogen xám” - được sản xuất từ nhiên liệu khoáng kèm phát thải CO₂. Theo số liệu của IEA, hiện nay tỷ lệ lượng CO₂ phát thải/lượng hydrogen được sản xuất là 12-13 kg CO₂/kg H₂. Theo kịch bản net zero phát thải (NZE2050) thì đến năm 2030 tỷ lệ đó phải đạt 6-7 kg CO₂/kg H₂. Điều đó có nghĩa là các ngành sản xuất công nghiệp nêu trên phải thay thế dần hydrogen xám bằng hydrogen xanh - một mục tiêu không dễ đạt được.

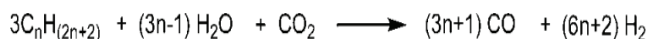
Ứng dụng công nghệ để sản xuất hydrogen xanh

Để giảm phát thải CO₂ từ các ngành sản xuất công nghiệp cần áp dụng nhiều giải pháp, nhưng chủ yếu là thay đổi công nghệ sản xuất hydrogen và/hoặc thu giữ CO₂. Nhiều công nghệ sản xuất hydrogen ít phát thải hoặc không phát thải đã được đề xuất và triển khai, tuy nhiên còn ở mức độ sơ khai, quy mô nhỏ, mức độ hoàn thiện thấp, do đó giá thành sản phẩm cao.

Trước hết đó là các công nghệ đi từ nguyên liệu hóa thạch nhưng phải giảm phát thải CO₂. Có 2 phương thức giảm phát thải CO₂: sử dụng nguyên liệu hóa thạch nhưng quy trình sản xuất phải ít/ không phát thải CO₂ và/hoặc bổ sung hệ thống thu hồi CO₂ (để sử dụng vào các mục đích khác nhau hoặc lưu giữ, gọi là CCS - thu giữ và cất giấu carbon, hoặc CCUS - thu giữ, sử dụng và cất giấu carbon) và sử dụng nguyên liệu sinh khối.

Nhiệt phân khí methane (thay thế phương pháp truyền thống là reforming hơi nước với methane) là quy trình sản xuất hydrogen không phát thải CO₂ mà chỉ tạo ra hydrogen và carbon rắn là sản phẩm có ích hoặc chôn giấu, không gây tác hại môi trường: CH₄ → C + 2H₂. Cũng có thể cho methane phản ứng với CO₂, gọi là reforming khô, để tạo ra carbon monoxide và hydrogen: CH₄ + CO₂ → 2CO + 2H₂. Hay thực hiện quá trình bi-reforming (reforming kép), kết hợp reforming hơi và reforming khô: 3CH₄ + 2H₂O + CO₂ → 4CO + 8H₂. Hai quá trình reforming khô và reforming kép không những không tạo ra CO₂ mà còn sử dụng CO₂ như một nguyên liệu đầu vào. CO được tạo ra là một nguyên liệu quý, được sử dụng trong nhiều quy trình tổng hợp hóa học.

Trong sử dụng thực tế, tuy thành phần chính của khí thiên nhiên là methane, nhưng vẫn có những hydrocarbon cao hơn, những hydrocarbon này vẫn có thể tham gia phản ứng bi-reforming theo sơ đồ:



Sự kết hợp 2 kiểu reforming (riêng biệt hoặc kết hợp) có thể được sử dụng cho chuyển hóa khí thải CO₂ từ than đá và các nhiên liệu hóa thạch khác tại các nhà máy điện cũng như các nguồn khí thải công nghiệp như nhà máy xi măng, nhà máy nhôm... thành hydrogen. Bi-reforming cũng rất thích hợp cho việc chuyển hóa khí thiên nhiên và các nguồn CO₂ có mặt

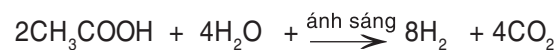
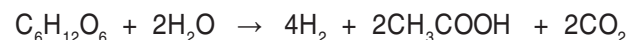
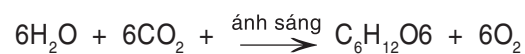
trong các cấu tạo chứa khí thiên nhiên hoặc nước nóng. Thông thường, CO₂ này phải được tách ra, đẩy vào khí quyển hoặc chôn giấu trong các tầng dưới mặt đất hoặc đại dương. Trên thế giới có nhiều mỏ khí thiên nhiên chứa CO₂ với hàm lượng khác nhau; có những mỏ chứa đến 70% CO₂. Phần lớn các mỏ khí ở Việt Nam chứa dưới 25% CO₂, nhưng cũng có những cấu tạo (chưa khai thác) chứa CO₂ cao hơn nữa, thậm chí đến 80-90%. Việc sản xuất hydrogen và methanol từ khí thiên nhiên giàu CO₂ là một hướng đi mới và khá hấp dẫn hiện nay, nhất là ở Việt Nam.

Thứ hai là các công nghệ sản xuất hydrogen sử dụng nguyên liệu tái tạo (nước và sinh khối). Về phương pháp xử lý có 2 loại hình: xử lý sinh học và xử lý nhiệt-hóa.

Có thể phân các phương pháp sinh học thành 3 dạng: quang phân sinh học, lên men tối và lên men sáng.

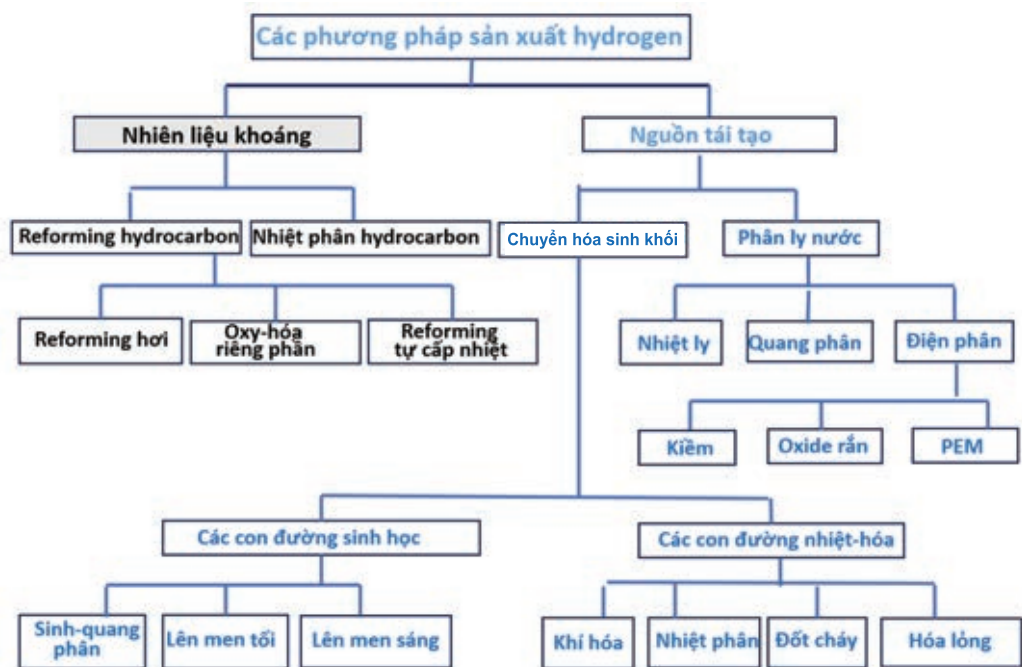
Quang phân sinh học là sự phân ly của các phân tử nước để tạo thành hydrogen và oxygen trong sinh vật dưới tác dụng của bức xạ mặt trời. Các sinh vật sinh học như vi khuẩn lam và vi tảo được gọi là

sinh vật tự dưỡng có khả năng thực hiện quang hợp. Trong quá trình quang hợp, các sinh vật tự dưỡng hấp thụ CO₂ từ khí quyển và nước từ đất khi có bức xạ mặt trời để tạo ra sinh khối carbohydrate. Quá trình này được gọi là quang phân sinh học gián tiếp diễn ra theo hai bước. Ở bước thứ hai, quá trình lên men tối của các carbohydrate này được thực hiện để tạo ra hydrogen. Phản ứng của quá trình quang phân sinh học gián tiếp có thể được mô tả bằng các phương trình:

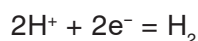


Có thể viết phản ứng tổng là: $12\text{H}_2\text{O} + \xrightarrow{\text{ánh sáng}} 12\text{H}_2 + 6\text{O}_2$. Đây là một quy trình sản xuất hydrogen rất hấp dẫn, tuy nhiên hiệu suất thấp nên tính cạnh tranh kém so với các phương pháp sinh học còn lại.

Bên cạnh đó, hydrogen có thể được sản xuất từ sinh khối bằng phương pháp công nghệ sinh học thông qua con đường lên men sáng và lên men tối. Quá trình lên men sáng sử dụng năng lượng ánh



sáng để chuyển hóa sinh khối thành hydrogen. Quá trình này được xúc tác bởi nitrogenase trong vi khuẩn không chứa lưu huỳnh màu tím. Đây là phương pháp sinh học sản xuất hydrogen tương đối mới và còn kém cạnh tranh về mặt tài chính. Lên men sử dụng vi sinh vật kỵ khí (thường được gọi là lên men tối), trong đó vi sinh vật quang tổng hợp sử dụng carbon dioxide và nước để sản xuất khí hydrogen và vi sinh vật quang dưỡng sử dụng carbohydrate hoặc acid hữu cơ để tạo ra hydrogen và carbon dioxide. Sự khác biệt chính giữa hai con đường là nguồn năng lượng cho vi khuẩn phân hủy sinh khối. Trong quá trình lên men sáng, vi khuẩn lấy năng lượng từ ánh sáng mặt trời, còn trong lên men tối, vi khuẩn lấy năng lượng từ chính sinh khối. Về nguyên lý, cả hai quá trình này đều dựa trên sự có mặt của các enzyme đóng vai trò là chất xúc tác cho phản ứng hóa học tạo ra hydrogen:



Điện phân vi sinh cũng là một con đường sản xuất hydrogen khá hấp dẫn, trong đó chất nền là sinh khối (chứ không phải nước) bị vi khuẩn oxy-hóa tạo ra CO_2 , proton và electron, các electron di chuyển qua mạch ngoài sang phía cực âm và các proton được di chuyển đến cực âm thông qua màng dẫn proton (chất điện phân), ở đó các proton và electron kết hợp với nhau tạo ra hydrogen.

Các phương pháp nhiệt - hóa cũng đang được các nhà khoa học hết sức quan tâm và có nhiều triển vọng được phát triển nhanh chóng và bền vững trong nền kinh tế hydrogen. Mặc dù các quá trình nhiệt-hóa sản xuất hydrogen hiện đang ở giai đoạn pilot và trình diễn, giá thành sản phẩm còn cao, nhưng đều đang được hoàn thiện về công nghệ và quy trình phản ứng. Một đặc điểm quan trọng của các phương pháp sản xuất hydrogen từ sinh khối là có thể kiểm soát được sự hình thành CO_2 , cho nên có thể thu hồi (bằng CCUS) dưới dạng CO_2 tái tạo để sử dụng trong các mục đích khác nhau hoặc tạm thời cất giấu.

Phương pháp sản xuất hydrogen sạch kinh điển là điện phân nước. Đây là một trong những phương pháp có khả năng sản xuất hydrogen tốt nhất vì sử dụng H_2O tái tạo và chỉ tạo ra sản phẩm phụ là oxygen tinh khiết. Ngoài ra, trong quá trình điện phân còn sử dụng nguồn điện một chiều từ các nguồn năng lượng bền vững như năng lượng mặt trời, gió và sinh khối. Tuy nhiên, hiện tại chỉ có khoảng 4-5% hydrogen được sản xuất bằng cách điện phân nước, chủ yếu do giá điện còn cao. Hiện nay có 3 công nghệ điện phân nước đang được sử dụng ở mức độ pilot hoặc tiền thương mại là điện phân nước kiềm (AWE), điện phân màng polymer (PEM), điện phân oxide rắn (SOE), trong đó điện phân AWE có tuổi đời lâu nhất, 2 phương pháp còn lại chỉ mới xuất hiện từ giữa thế kỷ XX.

Khác với các dạng nhiên liệu khác, để bảo đảm an toàn và hiệu quả, việc sử dụng hydrogen đòi hỏi phải có cơ sở hạ tầng phức tạp hơn. Đó là các phương tiện lưu trữ, vận chuyển và phân phối. Để lưu trữ và vận chuyển, hydrogen phải được nén (có thể đến 700 atm) hoặc làm lạnh sâu (đến -259°C) hoặc lưu giữ trong các vật liệu rắn như các hydride kim loại (các hydride của nhóm AB_5 , ví dụ LiBH_4 ...) và các vật liệu MOFs. Việc lưu trữ hydrogen trong các chất lỏng (ammonia, methanol, methylcyclohexane...) hiện đang tỏ ra rất hấp dẫn vì tính tiện lợi.

Như vậy, ý tưởng “Nền kinh tế hydrogen” đang được hiện thực hóa để góp phần đáp ứng yêu cầu cứu hành tinh khỏi thảm họa môi trường do phát thải CO_2 ngày càng tăng. Để tiếp tục tồn tại và phát triển, nhân loại sẽ phải dựa vào các nguồn năng lượng tái tạo chủ yếu là mặt trời, gió, nước, sinh khối... và trong hệ năng lượng đó hydrogen có thể được coi là nhân tố trung tâm, một thành tố chủ lực của “Nền kinh tế methanol” trong tương lai ✍