

CÔNG NGHỆ SẢN XUẤT HYDROGEN SẠCH VÀ NGUYÊN/NHIÊN LIỆU TỔNG HỢP DỰA TRÊN HYDROGEN

Nguyễn Văn Như¹, Trương Như Tùng²

¹Viện Nghiên cứu Năng lượng và Khí hậu, Trung tâm Nghiên cứu Khoa học và Kỹ thuật Juelich, CHLB Đức

²Viện Dầu khí Việt Nam

Email: nguyen3vannhu@yahoo.com

<https://doi.org/10.47800/PVJ.2021.12-03>

Tóm tắt

Hydrogen là nguyên/nhiên liệu thiết yếu cho công nghiệp và chuyển đổi năng lượng. Các quy trình để sản xuất hydrogen tùy thuộc vào nguyên liệu thô và nguồn năng lượng được sử dụng. Về tác động của khí hậu, việc sản xuất hydrogen có triển vọng nhất là điện phân nước. Quá trình điện phân tái tạo phụ thuộc vào cường độ carbon của điện và hiệu suất chuyển đổi điện năng đó thành hydrogen.

Xu thế phát triển công nghệ sản xuất hydrogen (từ các nguồn năng lượng thông thường và năng lượng tái tạo) đang diễn ra theo hướng tập trung tối ưu hóa quá trình điện phân nước dùng năng lượng tái tạo bằng cách tăng độ bền vật liệu, tăng công suất, giảm hàm lượng kim loại quý trong chất xúc tác, qua đó giảm giá thành sản xuất.

Bài báo giới thiệu những tiến bộ mới nhất trong công nghệ sản xuất hydrogen sạch nhờ các loại năng lượng tái tạo, trong đó tập trung vào công nghệ điện phân nước và điện phân nước biển, kết hợp điện phân và năng lượng mặt trời cũng như sản xuất nguyên nhiên liệu tổng hợp; sản xuất hydrogen từ sinh khối và khí sinh học.

Từ khóa: Hydrogen, điện phân nước, điện phân nước biển, sinh khối, khí sinh học, nhiên liệu tổng hợp.

1. Giới thiệu

Hydrogen là nguyên/nhiên liệu cho công nghiệp và chuyển đổi năng lượng toàn cầu. Hydrogen và những nhiên liệu giàu hydrogen (như khí tự nhiên và khí sinh học) có thể sử dụng trong pin nhiên liệu để cung cấp năng lượng điện và nhiệt sạch, hiệu quả trong một loạt các ứng dụng năng lượng di động và cố định. Hydrogen là giải pháp thông minh cho sự bền vững của các hệ thống năng lượng trong tương lai vì có thể được sử dụng như vật mang năng lượng và phương tiện lưu trữ trong lưới điện thông minh cũng như các ứng dụng mới khác.

Nhu cầu hydrogen toàn cầu đạt khoảng 90 triệu tấn vào năm 2020, tăng 50% kể từ đầu thiên niên kỷ. Nhu cầu này đến từ công nghiệp lọc dầu và sản xuất hóa chất như ammonia, methanol, chất khử trong sản xuất thép [1]. Có rất nhiều quy trình để sản xuất hydrogen tùy theo nguyên

liệu thô được sử dụng, có thể chia thành 2 loại chính là công nghệ thông thường và công nghệ tái tạo.

Công nghệ thông thường xử lý nhiên liệu hóa thạch gồm các phương pháp reforming hydrocarbon và nhiệt phân. Đây là các phương pháp phát triển và được sử dụng phổ biến nhất để đáp ứng gần như toàn bộ nhu cầu hydrogen hiện tại. Tính đến nay, 48% hydrogen được sản xuất từ khí tự nhiên, 30% từ dầu nặng và naphtha, 18% từ than đá [2, 3]. Ba phương pháp reforming hydrocarbon chủ yếu là quá trình reforming bằng hơi nước (SR), quá trình oxy hóa 1 phần (POX) và quá trình reforming bằng hơi nước nhiệt tự động (ATR).

Công nghệ tái tạo gồm các phương pháp sản xuất hydrogen từ các nguồn tài nguyên tái tạo, từ sinh khối hoặc nước. Phương pháp sử dụng sinh khối làm nguyên liệu có thể được phân thành 2 loại chung là quá trình nhiệt - hóa và sinh học. Công nghệ nhiệt - hóa chủ yếu là quá trình đốt cháy khí hóa nhiệt phân và hóa lỏng. Quá trình sinh học là quá trình quang phân sinh học trực tiếp và gián tiếp lên men quang tối; lên men trong tối; lên men quang tuần tự; liên quan đến các phương pháp có



Ngày nhận bài: 29/10/2020. Ngày phản biện đánh giá và sửa chữa: 29/10 - 22/11/2021.

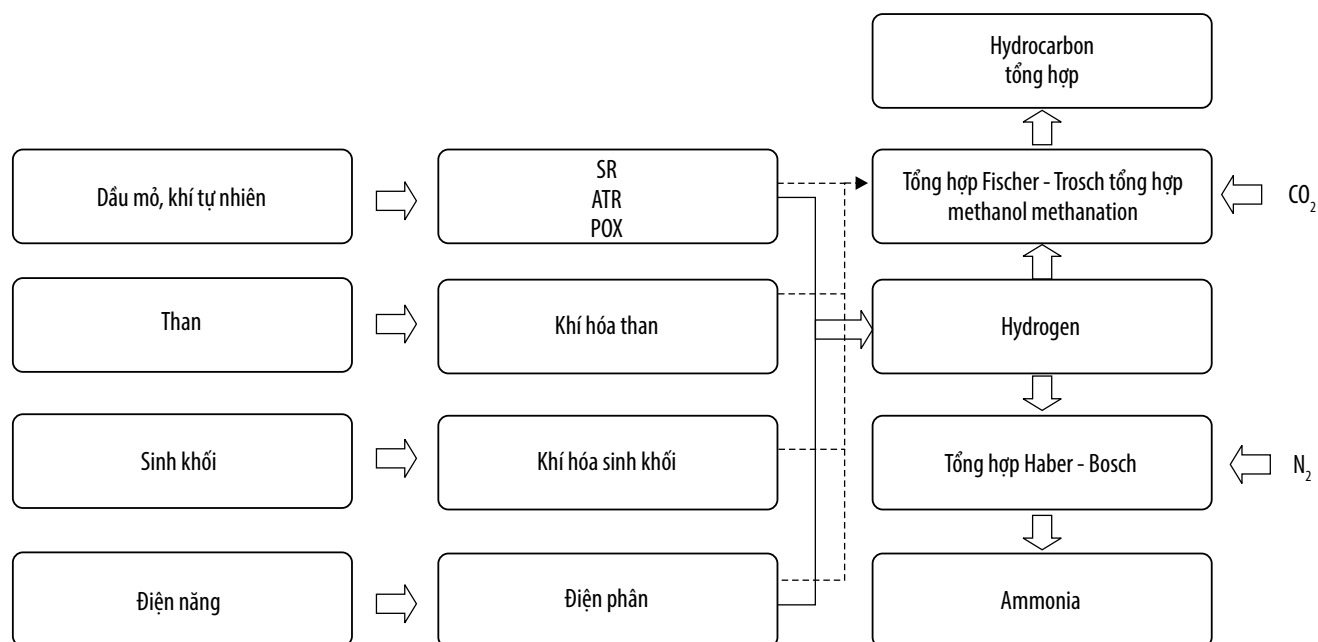
Ngày bài báo được duyệt đăng: 29/11/2021.

thể tạo ra H₂ thông qua các quá trình tách nước như nhiệt phân, điện phân và quang điện phân sử dụng nước làm nguyên liệu đầu vào duy nhất.

Các công nghệ tiềm năng để sản xuất hydrogen và

các sản phẩm dựa trên hydrogen được trình bày trong Hình 1.

Để chiết xuất hydrogen từ các phân tử khác trong tự nhiên và sử dụng như nhiên liệu trung hòa carbon, cần



Hình 1. Các công nghệ tiềm năng để sản xuất hydrogen và các sản phẩm dựa trên hydrogen [4].

Bảng 1. So sánh các quá trình sản xuất hydrogen [4]

Phương pháp	Hiệu suất (%)	Ưu điểm chính	Nhược điểm chính
SR	74 - 85	Cơ sở hạ tầng đã có, công nghệ phát triển nhất.	Sản phẩm phụ CO ₂ phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch.
POX	60 - 75	Cơ sở hạ tầng đã có, công nghệ đã được chứng minh.	Sản phẩm phụ CO ₂ phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch.
ATR	60 - 75	Cơ sở hạ tầng đã có, công nghệ đã được chứng minh.	Sản phẩm phụ CO ₂ phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch.
Nhiệt phân methane	-	Không phát thải CO ₂ , quy trình giảm bước.	Than đen là sản phẩm phụ, phụ thuộc vào nhiên liệu hóa thạch.
Nhiệt phân sinh khối	35 - 50	Nguồn cung cấp nguyên liệu dồi dào và rẻ, trung tính với CO ₂ .	Hình thành nhựa hắc ín, sản lượng H ₂ thay đổi, dung lượng thay đổi theo mùa và tạp chất nguyên liệu.
Khí hóa sinh khối	-	Nguồn cung cấp nguyên liệu dồi dào và rẻ, trung tính với CO ₂ .	Hình thành nhựa hắc ín, sản lượng H ₂ thay đổi, dung lượng thay đổi theo mùa và tạp chất nguyên liệu.
Quang phân sinh học	10	Tiêu thụ CO ₂ , O ₂ là sản phẩm phụ duy nhất hoạt động trong điều kiện nhẹ ôn hòa.	Yêu cầu ánh sáng mặt trời, tốc độ và sản lượng H ₂ thấp, đòi hỏi lò phản ứng có thể tích lớn, độ nhạy với O ₂ , chi phí nguyên liệu cao.
Lên men trong tối	60 - 80	CO ₂ - trung tính, đơn giản, có thể tạo ra H ₂ mà không cần ánh sáng, góp phần tái chế chất thải mà không hạn chế O ₂ .	Phải loại bỏ acid béo, tốc độ và sản lượng H ₂ thấp, yêu cầu thể tích lò phản ứng lớn.
Lên men điều kiện có ánh sáng (photofermentation)	0,1	CO ₂ - trung tính, góp phần tái chế chất thải, có thể sử dụng các chất thải hữu cơ và nước thải khác nhau.	Yêu cầu có ánh sáng mặt trời, tốc độ và sản lượng H ₂ thấp, hiệu suất chuyển hóa thấp, yêu cầu thể tích lò phản ứng lớn, nhạy với O ₂ .
Điện phân nước	40 - 60	Không gây ô nhiễm với các nguồn tái tạo, đã được chứng minh công nghệ, cơ sở hạ tầng đã có, nguồn nguyên liệu dồi dào, O ₂ là sản phẩm phụ duy nhất, góp phần tích hợp RES như một lựa chọn lưu trữ điện.	Hiệu quả tổng thể chung thấp, chi phí vốn cao.
Nhiệt phân (thermolysis)	20 - 45	Nguồn nguyên liệu dồi dào, sạch và bền vững, O ₂ là sản phẩm phụ duy nhất.	Các nguyên tố độc tính, vấn đề ăn mòn, chi phí vốn cao.
Điện phân nhờ ánh sáng (photo-electrolysis)	0,06	Nguồn nguyên liệu dồi dào, không phát thải, O ₂ là sản phẩm phụ duy nhất.	Yêu cầu cần có ánh sáng mặt trời, hiệu suất chuyển đổi thấp, vật liệu quang xúc tác không hiệu quả.

phải bổ sung năng lượng đã được tái tạo để tác động khí hậu tổng thể trở nên trung tính.

Trong thời gian gần đây, màu sắc được dùng để chỉ các nguồn sản xuất hydrogen khác nhau. Màu xám để cập đến việc sản xuất hydrogen từ khí thiên nhiên, màu đen hoặc nâu là từ than đá và than nâu tương ứng. Màu xanh lam thường được sử dụng để sản xuất hydrogen từ nhiên liệu hóa thạch với lượng khí thải CO₂ giảm do sử dụng kỹ thuật cô lập và thu giữ CO₂ (CCS) hoặc ứng dụng chuyển đổi CO₂ để sản xuất nguyên nhiên liệu khác. Màu xanh lá cây là thuật ngữ được áp dụng cho hydrogen được sản xuất từ điện tái tạo. Các quá trình sản xuất hydrogen chính (cả về khía cạnh kỹ thuật và kinh tế) được tóm tắt trong Bảng 1.

Về tác động của khí hậu, việc sản xuất hydrogen có triển vọng nhất là quá trình điện phân nước. Trong quá trình sản xuất này, nước được tách thành H₂ và O₂. Tuy nhiên, để sản xuất số lượng lớn hydrogen, cần phải có các cơ sở lắp đặt quy mô công nghiệp tiêu thụ lượng điện lớn và hoạt động với các hiệu suất khác nhau.

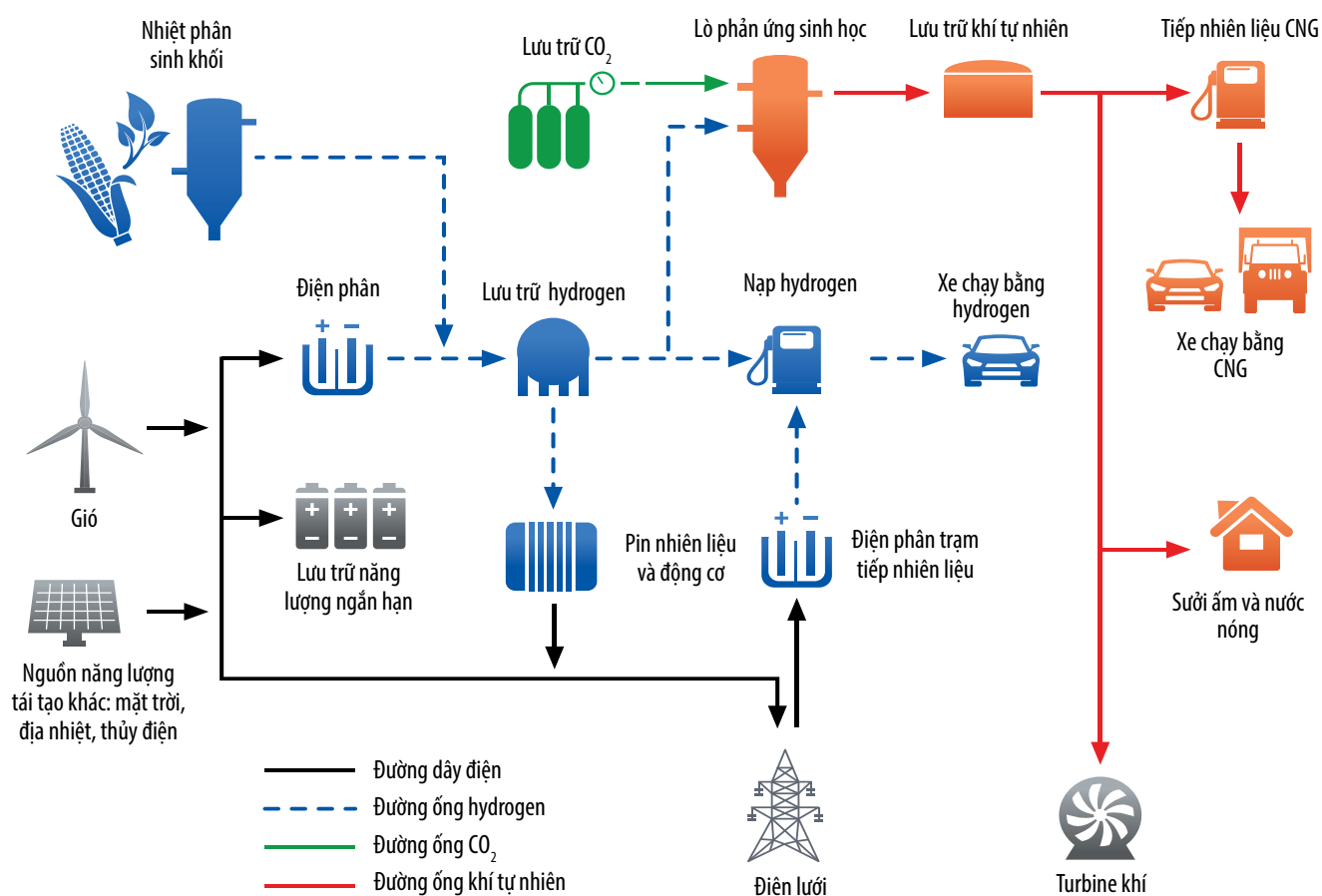
Kết nối trực tiếp năng lượng tái tạo (điện gió, điện mặt trời, thủy điện) với sản xuất hydrogen là cách tốt nhất để

đảm bảo sản xuất hydrogen xanh gần như không phát thải CO₂. Nếu dùng điện sản xuất từ nguyên liệu hóa thạch sẽ làm tăng thay vì giảm lượng khí thải CO₂.

Điện phân là công nghệ cốt lõi của các giải pháp chuyển điện thành X (power-to-X) trong đó X có thể là hydrogen, khí tổng hợp hoặc nhiên liệu tổng hợp [5 - 7]. Khi điện phân được kết hợp với điện từ năng lượng tái tạo, việc sản xuất nhiên liệu và hóa chất có thể không còn phụ thuộc vào tài nguyên hóa thạch, mở đường cho một hệ thống năng lượng 100% dựa trên năng lượng tái tạo.

Hình 2 thể hiện các nguồn năng lượng tái tạo có thể tham gia vào hệ thống rộng lớn của 1 quốc gia để sản xuất năng lượng tái tạo và điện tái tạo cho nhu cầu công nghiệp, giao thông và dân dụng.

Trong khi hydrogen có mật độ năng lượng theo trọng lượng (kWh/kg) cao nhất trong tất cả các hóa chất thì mật độ năng lượng theo thể tích (kWh/litre) của hydrogen ở nhiệt độ và áp suất khí quyển (15 °C và 0,1 MPa) lại rất thấp. Do đó, để tạo điều kiện lưu trữ và vận chuyển tầm xa với khối lượng lớn, hydrogen cần được điều chỉnh hoặc chuyển đổi thành dạng mật độ thể tích cao hơn. Các lựa



Hình 2. Sơ đồ mô tả các kịch bản khác nhau để sản xuất hydrogen và điện tái tạo [8].

chọn phù hợp nhất là (i) điều chỉnh áp suất cao khoảng 1.000 bar (hydrogen dạng khí nén CGH_2), (ii) nhiệt độ thấp hóa lỏng (hydrogen LH_2 hóa lỏng) ở nhiệt độ -253°C , (iii) sử dụng chất mang hydrogen hữu cơ lỏng (liquid organic hydrogen carriers - LOHC) và (iv) chuyển đổi thành một chất hóa học có tỷ trọng cao hơn, ví dụ NH_3 .

Vai trò của hydrogen hóa trong các hệ thống năng lượng thông minh và bền vững trong tương lai có thể được tóm tắt như sau [9]:

- Cho phép tích hợp năng lượng tái tạo hiệu quả trên quy mô lớn: Do đặc tính không ổn định của các nguồn năng lượng tái tạo cần phải cân bằng cung và cầu. Hydrogen có thể được sử dụng để dự trữ năng lượng tái tạo khi dư thừa dưới dạng hóa chất và sử dụng để đáp ứng nhu cầu trong thời gian thiếu hụt;
- Vận chuyển và phân phối năng lượng tái tạo giữa các ngành và khu vực trên thế giới: Hydrogen có thể được sử dụng để chuyển đổi các nguồn năng lượng tái tạo thành năng lượng hóa học và vận chuyển năng lượng đó đến các khu vực và lĩnh vực khác nhau một cách hiệu quả tùy theo bên cung và cầu;
- Lưu trữ hydrogen để tăng khả năng dự trữ năng lượng chiến lược: Hydrogen có mật độ năng lượng cao có thể được lưu trữ trong thời gian dài và dễ vận chuyển, rất phù hợp để phục vụ như bộ phận đệm năng lượng và dự trữ năng lượng chiến lược;

- Giảm khí thải CO_2 trong giao thông vận tải: Các công nghệ xe chạy bằng khí hydrogen được kỳ vọng sẽ làm việc vận chuyển không phát thải CO_2 khả thi ngay cả đối với các phương tiện xe tải nặng, xe lửa và tàu thủy;

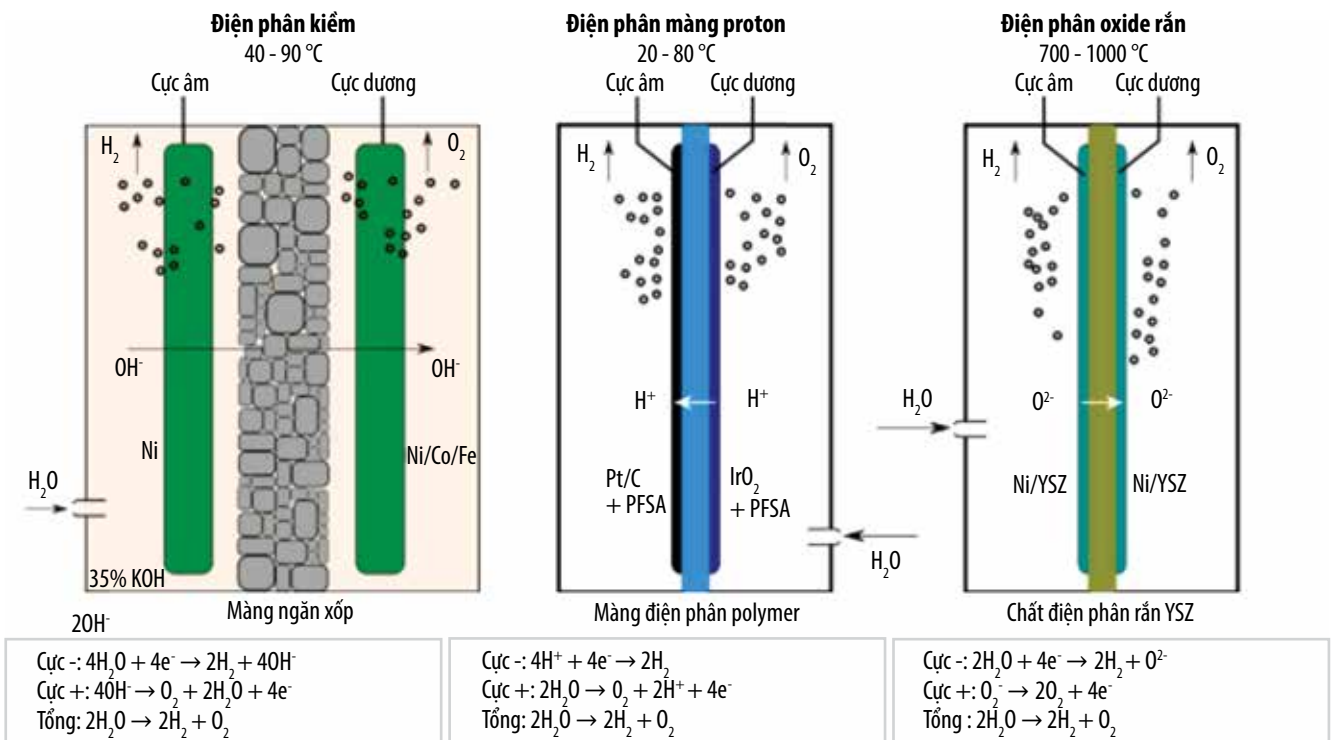
- Giảm khí thải CO_2 trong sử dụng năng lượng công nghiệp: Các ngành công nghiệp có thể sử dụng hỗn hợp điện và hydrogen xanh để sản xuất hơi nước ở nhiệt độ cao cần thiết cho nhiều quy trình công nghiệp. Ứng dụng hydrogen thay thế than để khử trực tiếp quặng sắt trong sản xuất thép;

- Đóng vai trò là nguyên liệu cho công nghiệp: Carbon từ sinh khối và hydrogen xanh là nguyên liệu chính để sản xuất rất nhiều sản phẩm hóa chất số lượng lớn;

- Giúp giảm khí thải trong hệ thống sưởi hoặc làm mát nhà ở: Hệ thống sưởi cần tích hợp các nguồn năng lượng với các công nghệ mới như máy bơm nhiệt. Khí tự nhiên có thể được thay thế 1 phần bằng hydrogen bền vững vận chuyển qua các đường ống dẫn khí có sẵn.

2. Công nghệ điện phân

Sự gia tăng không ngừng về tỷ trọng của các nguồn năng lượng tái tạo nhưng không ổn định (như điện gió, điện mặt trời) làm thay đổi đáng kể mạng lưới năng lượng, nơi điện phân nước bắt đầu đóng vai trò quan trọng trong



Hình 3. Nguyên tắc hoạt động của các loại điện phân nước khác nhau [10].

việc lưu trữ năng lượng ở dạng hydrogen (power-to-H₂). Đây là thực tế cần giải quyết ở nhiều nước, chẳng hạn như Đức và Đan Mạch đã thực hiện 1 số dự án thử nghiệm quy mô lớn về điện phân nước để dự trữ năng lượng gió dư thừa (nhất là về ban đêm) hay điện mặt trời dư thừa (trong những ngày nắng nóng) dưới dạng hydrogen.

2.1. Điện phân H₂O

Hình 3 là 3 công nghệ điện phân phổ biến nhất với các phản ứng từng phần tương ứng cho phản ứng tiến hóa hydrogen (HER) và phản ứng tiến hóa oxygen (OER). Trong đó cả thiết bị điện phân kiềm và acid (PEM) đều yêu cầu nước lỏng để solvat hóa ion đi qua màng ngăn (kiềm) hoặc màng (PEM). Đối với tế bào pin oxide rắn, O²⁻ được vận chuyển qua chất dẫn ion dày đặc gồm ZrO₂ pha trộn với Y₂O₃ và chỉ xảy ra ở nhiệt độ trong khoảng 650 - 1.000 °C.

Thiết bị điện phân kiềm là công nghệ điện phân hoàn thiện nhất hiện nay, có các dự án quy mô lớn đã đi vào hoạt động và công bố. Điện phân kiềm sử dụng chất điện phân là dung dịch nước chứa khoảng 25 - 35% khối lượng KOH, chạy ở 80 - 90 °C, từ áp suất thường đến áp suất cao tới 200 bar. Chỉ những vật liệu có thể chịu được các điều kiện khắc nghiệt mới được lựa chọn như: màng chắn điện cực bằng thép hoặc bằng amiăng - NiO - hoặc ZrO₂ và vật liệu polymer chống thấm KOH làm khung và hoặc miếng đệm.

Nhiều dự án mới đang lựa chọn thiết kế màng điện phân polymer (PEM). Máy điện phân PEM có thể hoạt động linh hoạt hơn, do đó tương thích hơn với ứng dụng sử dụng điện tái tạo không ổn định. Đối với loại PEM, điều kiện có tính acid được cung cấp bởi màng acid perfluorosulfonic và ionomer; có hiệu điện thế cao ở phía cực dương (quá trình tiến hóa oxygen) sẽ yêu cầu sử dụng các kim loại quý gốc iridium (Ir), bạch kim Pt và sử dụng các thành phần gốc titanium. Yêu cầu về xúc tác là rào cản lớn cho công nghệ này. Sử dụng thiết bị điện phân PEM cần tới 300 kg bạch kim và 700 kg iridium trên mỗi GW. Do đó, nếu PEM cung cấp toàn bộ sản lượng điện vào năm 2030 trong kịch bản không phát thải CO₂ thì nhu cầu về iridium sẽ tăng vọt lên 63.000 tấn gấp 9 lần sản lượng toàn cầu hiện tại [1].

Công nghệ điện phân tế bào oxide rắn (SOEC) hấp dẫn vì hiệu suất chuyển đổi rất lớn 79 - 84% (LHV) là kết quả của quá trình nhiệt động học và động học thuận lợi ở nhiệt độ hoạt động cao hơn. Thiết bị điện phân oxide rắn SOEC cần có nickel (150 - 200 t/GW), zirconium (40 t/GW),

lanthanum (20 t/GW) và yttrium (5 t/GW). Trong thập kỷ tới, những tiến bộ mới trong thiết kế dự kiến làm giảm 1/2 số lượng mỗi kim loại trên, với tiềm năng kỹ thuật tiên tiến có thể giảm lượng nickel xuống dưới 10 t/GW [1].

Ưu điểm nổi trội của công nghệ điện phân PEM là tính linh hoạt rất cao, nhanh thích ứng với nguồn điện cung cấp; của điện phân SOEC là hiệu suất cao và của điện phân kiềm là chi phí thấp.

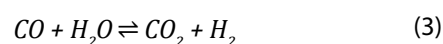
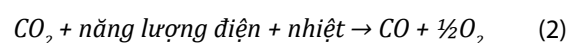
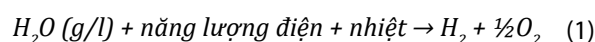
Xu hướng công nghệ sản xuất hydrogen bằng điện phân nước nhằm vào chiến lược tăng hiệu suất, độ bền và giảm chi phí. Tổng quan về các nghiên cứu và triển khai công nghệ điện phân nước có thể tham khảo các tài liệu [1, 10 - 15].

Các thiết bị điện phân cũng có thể được vận hành ở chế độ ngược lại như pin nhiên liệu để chuyển hydrogen trở lại thành điện [16]. Khi đó thiết bị này được gọi là pin nhiên liệu thuận nghịch. Kết hợp với các cơ sở lưu trữ hydrogen giúp cung cấp các dịch vụ cân bằng cho lưới điện để tăng tỷ lệ sử dụng tổng thể của thiết bị. Hệ thống pin nhiên liệu thuận nghịch oxide rắn với công suất 5 kW đã thử nghiệm thành công [17].

2.2. Đồng điện phân H₂O và CO₂

SOEC có thể được sử dụng để chuyển đổi điện hóa trực tiếp hơi nước (H₂O), carbon dioxide (CO₂) hoặc cả 2 bằng một quy trình "đồng điện phân" (co-electrolysis) thành hydrogen (H₂), carbon monoxide (CO) hoặc khí tổng hợp ((H₂ + CO) tương ứng). Đó là nguyên liệu đầu để chuyển đổi thành nhiên liệu tổng hợp [5, 6].

Đối với đồng điện phân H₂O và CO₂, ngoài các phản ứng xảy ra trên điện cực còn có các phản ứng chuyển dịch nước - khí (water-gas shift reaction - WGS), phản ứng methane hóa hoặc phản ứng reforming hơi nước trực tiếp có thể xảy ra trong điện cực nhiên liệu xốp (cực âm) [6]. Hai phương trình tổng thể (1) và (2) biểu diễn quá trình đồng điện phân H₂O và CO₂, phản ứng chuyển dịch nước - khí là phản ứng thuận nghịch cũng xảy ra đồng thời trên bề mặt điện cực được biểu diễn trong phương trình (3):



Trong những nghiên cứu mới nhất [18, 19], đồng điện phân hỗn hợp H₂O và CO₂ ở nhiệt độ cao (700 - 800 °C) có thể tạo ra các chế phẩm khí tổng hợp (H₂ + CO) có tỷ lệ CO : H₂ phù hợp với thiết kế riêng cho các quá trình

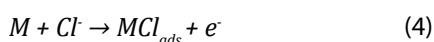
điều chế nhiên liệu tổng hợp tiếp theo. Thành phần khí tổng hợp được xác định chủ yếu bởi tỷ lệ đầu vào H₂O và CO₂. Trong quá trình đồng điện phân, chủ yếu hơi nước bị khử điện hóa thành H₂ với hiệu suất Faraday gần bằng 1. Khí CO₂ bị khử bởi phản ứng chuyển dịch nước - khí ngược từ H₂ thành CO. Thành phần khí sản phẩm phù hợp với trạng thái cân bằng nhiệt động của phản ứng (3). Tỷ lệ CO:H₂ được tăng lên bằng cách thêm CO₂, giảm bằng cách thêm hơi nước vào thiết bị đồng điện phân.

2.3. Điện phân nước biển

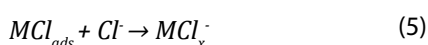
Điện phân nước để tạo ra hydrogen là công nghệ lưu trữ năng lượng tái tạo hấp dẫn. Tuy nhiên, quá trình điện phân nước ngọt quy mô lớn sẽ gây thiếu hụt các nguồn nước quan trọng.

Những thách thức nghiêm trọng nhất trong quá trình tách nước biển được đặt ra bởi các anion clorua (0,5 M trong nước biển). Ở điều kiện acid, thế cân bằng của OER so với điện cực hydrogen bình thường (NHE) chỉ cao hơn so với sự tiến hóa của chlorine 130 mV. Ngay cả với chất xúc tác OER, hoạt tính cao trong chất điện phân kiềm, các anion clorua trong nước biển có thể ăn mòn rất mạnh nhiều chất xúc tác và chất nền thông qua cơ chế hình thành clorua-hydroxide kim loại theo các phương trình (4), (5) và (6) [20]:

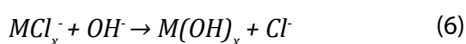
Hấp phụ Cl⁻ bởi phân cực bề mặt:



Kết hợp tiếp với Cl⁻:



Chuyển hóa từ chlorid về hydroxide:



Để tránh phụ thuộc vào quá trình khử muối tốn kém, việc phát triển các điện cực chống ăn mòn để tách nước biển thành H₂ và O₂ là rất quan trọng đối với sự tiến bộ của quá trình điện phân nước biển. Tuy nhiên chưa có thành công đột phá trong lĩnh vực này cho đến thời gian gần đây [12].

Kuang và cộng sự [20] Đại học Stanford đã phát triển cực dương dạng xốp nhiều lớp bao gồm lớp xúc tác điện tử hydroxide của nickel và sắt (NiFe) phủ đồng nhất trên lớp nickel sunfua (NiS_x), được hình thành trên bột Ni xốp (NiFe/NiS_x-Ni) để điện phân nước biển hoạt động và ổn định. NiFe được lắng đọng điện đồng nhất là chất xúc tác OER có tính chọn lọc cao để tách nước biển kiềm trong khi lớp NiS_x bên dưới tạo ra lớp xen kẽ dẫn điện và nguồn

lưu huỳnh để tạo ra cực dương giàu anion đa nguyên tử. Các polyanions sulfatecarbonate tích điện âm được tích hợp vào cực dương được tạo ra từ quá trình anode hóa lớp nickel sulfide bên dưới và các ion carbonate trong dung dịch kiềm có tác dụng đẩy lùi các anion Cl⁻ trong nước biển và do đó mang lại khả năng chống ăn mòn. Máy điện phân nước biển có thể đạt được mật độ dòng điện 400 mA/cm² dưới 2,1 V trong nước biển thực hoặc nước biển tích tụ muối ở nhiệt độ phòng và chỉ cần 1,72 V trong điều kiện điện phân công nghiệp ở 80 °C.

Nhóm tác giả ghép nối cực dương NiFe/NiS_x-Ni đã hoạt hóa với cực âm Ni-NiO-Cr₂O₃ có hoạt tính cao với cực âm (HER) để điện phân nước biển kiềm 2 điện cực. Phép đo điện thế quét tuyến tính 3 điện cực của Ni-NiO-Cr₂O₃ cho thấy rằng quá thế ở mức 0,37 V là cần thiết để tạo ra mật độ dòng điện HER là 500 mA/cm². Kết quả chạy ở 400, 800 và 1.000 mA/cm² đều cho thấy hiệu suất tạo oxygen đều gần 100%.

Trong ứng dụng điện phân nước biển thực, muối có thể tích tụ trong chất điện phân nếu nước biển được cấp liên tục vào hệ thống và nước được chuyển hóa thành H₂ và O₂. Để đạt được mục đích này, nhóm tác giả nghiên cứu các chất điện giải có nồng độ NaCl cao hơn trong nước biển bằng cách sử dụng nước khử ion với 1 M KOH +1 M NaCl hoặc thậm chí +1,5 M NaCl. Quá trình điện phân vẫn ổn định trong hơn 1.000 giờ mà không có hiện tượng ăn mòn hoặc tăng điện áp rõ ràng, cho thấy cực dương hoạt động tốt và ổn định cho quá trình điện phân trong nước có độ mặn cao. Thiết bị với vật liệu như vậy mang đến cơ hội sử dụng nước biển rộng lớn trên trái đất như vật mang năng lượng.

Một khả năng khác điều chế H₂ từ nước biển là quy trình bao gồm thẩm thấu ngược nước biển (SWRO) để điều chế nước ngọt kết hợp với điện phân màng trao đổi proton (PEM). Phân tích của Khan và cộng sự [21] cho thấy có ưu điểm về kinh tế và môi trường khi theo đuổi nghiên cứu và phát triển công nghệ điện phân nước biển trực tiếp mới này. Vì điện phân nước thương mại cần nhiều năng lượng hơn so với SWRO (vốn đầu tư và chi phí vận hành của SWRO được coi là nhỏ). Điều này dẫn đến sự gia tăng không đáng kể chi phí bình đẳng của H₂ (gia tăng <0,1 USD/kg H₂) và lượng khí thải CO₂ (< 0,1%) từ quy trình kết hợp SWRO-PEM.

2.4. Các dự án nghiên cứu và phát triển công nghệ

Nhiều doanh nghiệp quy mô trung bình và khá lớn đang nổi lên trong lĩnh vực thiết bị điện phân nước để

chuẩn bị sẵn sàng cho thị trường hydrogen. Sunfire (Đức) đã có sản phẩm chào hàng về thiết bị điện phân Alkali (sunfire-hylink alkaline) và SOEC (sunfire-hylink SOEC) để thử nghiệm và nghiên cứu phát triển [22]. Các hãng Siemens, ThyssenKrupp, Nel Hydrogen ITM McPhy Cummins và John Cockerill phát triển công nghệ PEM trên quy mô lớn và đã công bố kế hoạch mở rộng năng lực sản xuất của mình. Haldor Topsoe xây dựng cơ sở sản xuất máy điện phân SOEC quy mô lớn để đáp ứng nhu cầu hydrogen xanh [23]. Nhà máy sẽ có công suất sản xuất máy điện phân 500 MW/năm và có thể mở rộng lên 5 GW. Sản phẩm sẽ là máy điện phân quy mô công nghiệp dựa trên công nghệ điện phân nhiệt độ cao SOEC độc quyền của Haldor Topsoe, cung cấp hydrogen với sản lượng lớn hơn 30% so với công nghệ tiêu chuẩn như PEM và điện phân kiềm. Cơ sở sản xuất này sẽ đi vào hoạt động năm 2023.

Công suất toàn cầu của các máy điện phân sản xuất hydrogen từ điện đã tăng gấp đôi trong vòng 5 năm qua và hơn 300 MW vào giữa năm 2021. Khoảng 350 dự án đang được phát triển có thể mang lại công suất toàn cầu lên tới 54 GW vào năm 2030. 40 dự án khác với công suất hơn 35 GW đang trong giai đoạn đầu của quá trình phát triển [1].

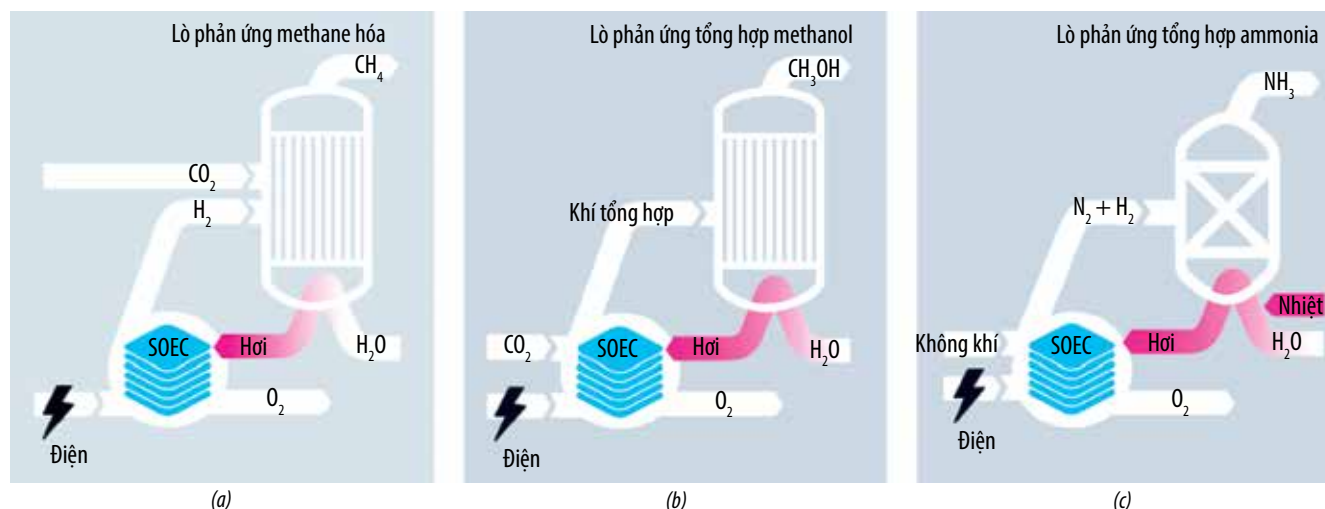
Tiến bộ công nghệ điện phân nước đang dần cải thiện các thông số hiệu suất chính như hiệu suất năng lượng và tính linh hoạt để đáp ứng các phụ tải điện khác nhau. Điện phân PEM cần xúc tác kim loại hiếm và đắt. Để giảm chi phí, Carmo và cộng sự đã nghiên cứu thành công giải pháp tái chế thu hồi kim loại hiếm như Ir và Pt từ các màng trao đổi ion đã qua sử dụng [24]. Hegge và cộng sự đã ứng dụng sợi nano tạo lớp xen kẽ trong cực dương để giảm

lượng iridium mà vẫn đạt hiệu quả cho quá trình điện phân nước PEM [25].

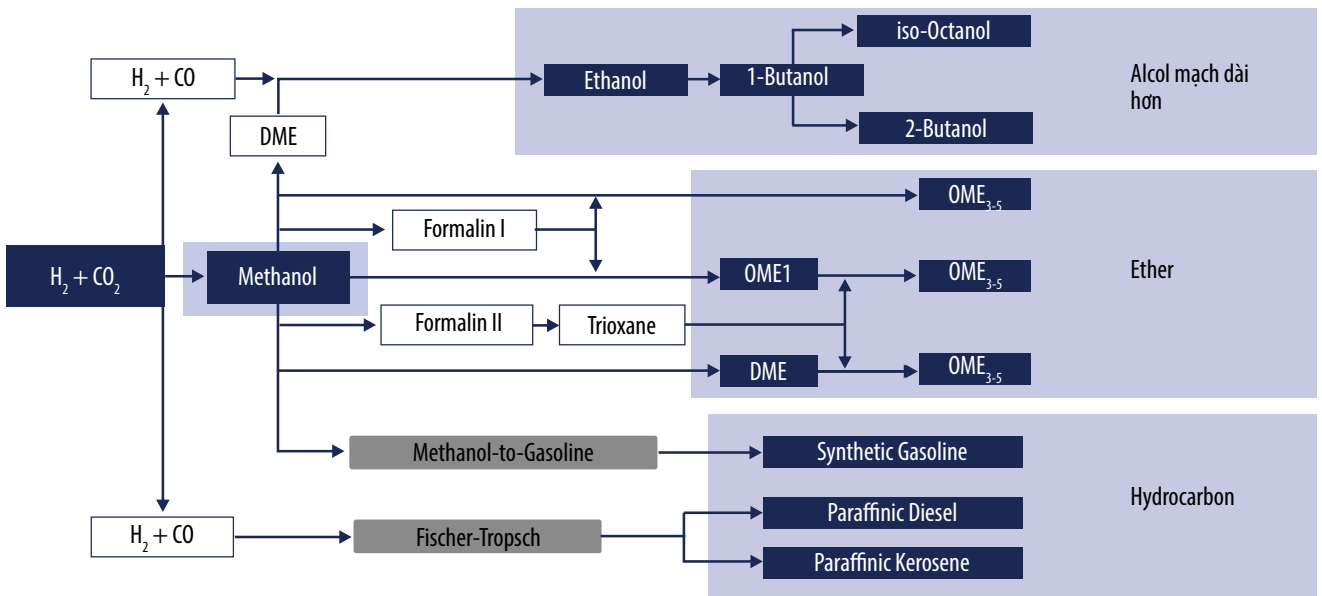
Dự án nghiên cứu lớn tập hợp rất nhiều nhà khoa học và công nghệ của các trường đại học và các doanh nghiệp của Đức là “Kopernikus P2X (power-to-X)” đang hoạt động rất tích cực. Mục tiêu của dự án là phát triển cơ sở công nghệ cho các giải pháp khai thác năng lượng tái tạo để sản xuất hệ thống lưu trữ năng lượng bằng hóa chất, ví dụ như nhiên liệu từ điện phân: electrofuels và các sản phẩm hóa chất phù hợp với yêu cầu kinh tế và xã hội.

Cấu trúc bao quát của dự án Kopernikus P2X được chia thành 3 giai đoạn: từ nghiên cứu cơ bản đến nghiên cứu ứng dụng và nghiên cứu triển khai hướng tới thử nghiệm kỹ thuật. Trong giai đoạn thứ hai dự án “Kopernikus P2X (P2X II)”, 42 đối tác tiếp tục phát triển các công nghệ trong các chuỗi giá trị khác nhau với mục đích đưa chúng đến với thị trường. Hai vector năng lượng được xác định là hydrogen và khí tổng hợp có thể được sử dụng làm cơ sở để tạo ra chuỗi giá trị chuyên dụng cho 3 lĩnh vực ứng dụng của ngành vận tải và hóa chất cơ bản từ điện phân đến sản phẩm cuối cùng hoặc ứng dụng cuối cùng. Kết quả nghiên cứu giai đoạn đầu thu được gồm [26]:

- Giảm thiểu lượng xúc tác kim loại hiếm iridium cần dùng trong điện phân nước mà không ảnh hưởng đến hiệu suất;
- Làm chủ được quá trình đồng điện phân CO₂ và H₂O với các tỷ lệ CO₂/H₂O khác nhau;
- Nghiên cứu phát triển và đưa vào hoạt động hệ thống thiết bị liên hoàn 4 bước để sản xuất ra nhiên liệu lỏng 10 lít/ngày từ điện tái tạo;



Hình 4. Tích hợp hệ thống điện phân oxide rắn với tổng hợp hóa học [11].



Hình 5. Một số lựa chọn sản xuất nhiên liệu tổng hợp power-to-fuel [28].

- Đã tìm ra xúc tác chi phí thấp và hiệu quả cho quá trình dehydro hóa LOHC (chất lưu trữ hydrogen dạng lỏng);
- Sản xuất thành công nhiên liệu phát thải ít CO₂ là oxymethylenether (OME) từ H₂, CO và methanol với xúc tác chi phí thấp không chứa kim loại quý hiếm.

Việc sử dụng các chất xúc tác điện phân chi phí cao, gồm các kim loại đất hiếm như iridium, ruthenium và bạch kim khiến điện phân nước PEM trở thành lựa chọn kém hấp dẫn. Dự án “RENEW” thuộc chương trình HORIZON do EU tài trợ nhằm tiến hành nghiên cứu và thử nghiệm các chất xúc tác oxy hóa nước để phát triển một chất xúc tác giá rẻ hơn sử dụng nhiều kim loại phong phú hơn như sắt, cobalt và nickel. Những phát hiện của dự án này có khả năng tạo ra sự thay đổi lớn cho ngành năng lượng trên thế giới [27].

3. Công nghệ sản xuất nguyên/nhiên liệu tổng hợp dựa trên hydrogen (power-to-X = fuel)

Việc chuyển đổi H₂ và CO₂ thành nguyên/nhiên liệu lỏng (X = liquid) thông qua các quá trình power-to-liquid (PtL) đang được chú ý vì mật độ năng lượng của nguyên nhiên liệu lỏng cao hơn so với khí và dễ lưu trữ vận chuyển. PtL cho phép kết nối lĩnh vực bằng cách thu giữ và sử dụng CO₂, có thể được sử dụng để sản xuất các sản phẩm có giá trị cho ngành công nghiệp hóa chất. Đối với bước tổng hợp, những thách thức lớn là việc sử dụng trực tiếp CO₂ và vận hành linh hoạt, năng động nhằm cải thiện các lựa chọn thiết kế.

Điện phân là công nghệ cốt lõi của các giải pháp chuyển điện thành X (power-to-X). Hình 4 minh họa sự tích hợp của SOEC với quá trình tổng hợp methane, methanol và ammonia, việc sử dụng nhiệt có lợi từ các quá trình tổng hợp tỏa nhiệt. Nhiệt thoát ra có thể được sử dụng để tạo ra hơi nước cần thiết làm nguyên liệu cho SOEC.

SOEC được tích hợp nhiệt với các tổng hợp hóa học cho phép tái chế CO₂ và H₂O bị thu giữ thành khí tự nhiên tổng hợp hoặc xăng methanol hoặc ammonia, dẫn đến cải thiện hiệu quả hơn so với các công nghệ điện phân ở nhiệt độ thấp [11].

Trong Hình 4c, để kết hợp với tổng hợp ammonia, khả năng đặc biệt của SOEC để hoạt động như màng ngăn cách oxygen được tận dụng nhờ việc sử dụng nhiệt thay cho nguồn điện có thể được khai thác nhằm loại bỏ sự cần thiết của bộ tách khí đắt tiền để cung cấp nitrogen.

Schemme và cộng sự [28] so sánh về kỹ thuật một số lựa chọn sản xuất nhiên liệu tổng hợp nhờ điện (power-to-fuel) khác nhau liên quan đến sự tiến bộ về công nghệ và hiệu quả cũng như chi phí. Các lựa chọn được khảo sát bao gồm methanol, ethanol, butanol, octanol, DME, OME₃₋₅ và các hydrocarbon (Hình 5). Kết quả cho thấy chi phí sản xuất H₂ chiếm 58 - 83% tổng chi phí sản xuất nhiên liệu tổng hợp. Do đó khả năng giảm chi phí sản xuất hydrogen trong thời gian tới sẽ có ảnh hưởng quyết định đến việc giảm giá thành sản phẩm cuối cùng.

Đồng điện phân đặc biệt thú vị đối với các quy trình PtL sử dụng khí tổng hợp và việc áp dụng đồng điện phân được thảo luận cho các nhiên liệu methane,

methanol, DME và Fischer-Tropsch-hydrocarbon [28 - 31].

Quá trình tổng hợp trực tiếp methanol từ khí dựa trên CO₂ được thử nghiệm trong các nhà máy thí điểm PtMeOH (Power-to-MeOH) và thậm chí trên quy mô thương mại. Đối với tổng hợp DME trực tiếp và 2 giai đoạn từ CO₂ đã được nghiên cứu, tuy nhiên vẫn còn thiếu các nhà máy thí điểm và lộ trình quy trình tối ưu. Cuối cùng, các nhà máy thử nghiệm nhiên liệu PtFT (power-to-FischerTropsch) dựa trên tổng hợp FT đã được thực hiện nhưng đều bao gồm sự chuyển đổi từ CO₂ sang CO. Việc sử dụng trực tiếp CO₂ trong quá trình tổng hợp FT đang ở giai đoạn đầu và việc phát triển thêm chất xúc tác cũng như thử nghiệm quy mô phòng thí nghiệm là cần thiết [32].

PtL đặt ra thách thức mới cho việc tổng hợp từ các nhà máy quy mô lớn chạy liên tục dựa trên khí tổng hợp, hướng tới các khái niệm quy mô nhỏ linh hoạt hơn với việc sử dụng CO₂ trực tiếp. Các nhà máy thí điểm hiện tại và các khái niệm trong tương lai chỉ ra rằng, sự phát triển của các khái niệm tổng hợp cho PtL quy mô nhỏ theo module chiếm ưu thế hơn cho phép hoạt động phi tập trung gắn với các nguồn năng lượng tái tạo và nguồn CO₂. Xu hướng này đặc biệt rõ ràng đối với các khái niệm PtL dựa trên FT [32].

Nhìn chung, việc thương mại hóa PtL đòi hỏi tiến bộ hơn nữa của quá trình tổng hợp sản phẩm cùng với những cải tiến trong quá trình điện phân và thu giữ carbon.

Nhà máy power-to-X lớn nhất thế giới sản xuất và hóa lỏng hydrogen xanh với công suất 24 megawatt khi đi vào hoạt động đang hình thành tại khu nhà máy lọc và hóa chất Leuna ở Sachsen-Anhalt của Đức. Nhà máy điện phân theo kế hoạch ban đầu sẽ sản xuất tới 3.200 tấn hydrogen xanh mỗi năm với sự trợ giúp của điện xanh (năng lượng tái tạo) được tạo ra gần đó từ giữa năm 2022 [33].

Mô hình hệ thống sản xuất hydrogen xanh nhờ điện gió đầu tiên "Energiepark

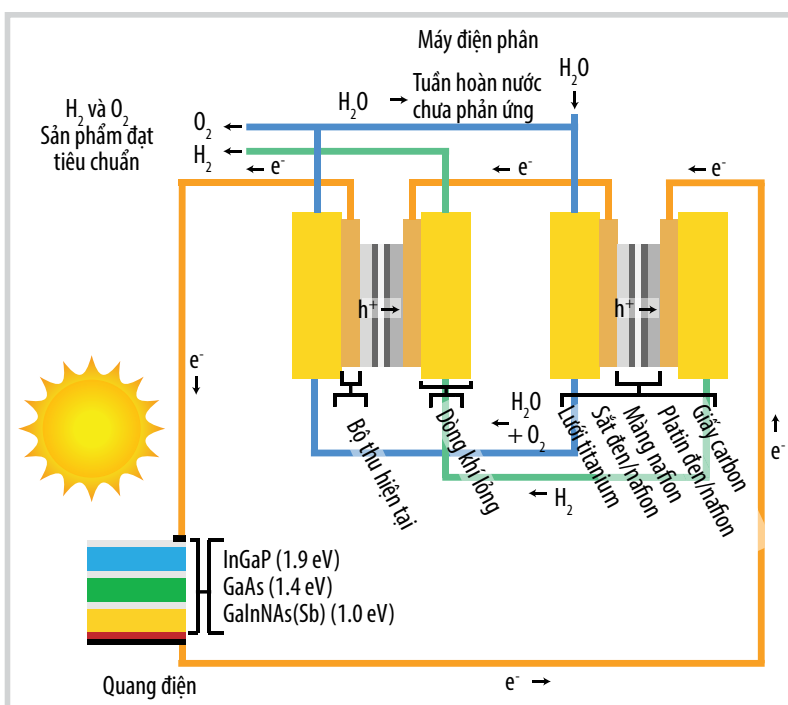
Mainz" (Công viên Năng lượng Mainz) đã được xây dựng và vận hành liên tục nhiều năm tại Mainz, thủ đô tiểu bang Rheinland-Pfalz của Đức là ví dụ ấn tượng về tiến bộ trong nghiên cứu triển khai mạng năng lượng thông minh. Trong vòng 2 năm nay, hệ thống này kết nối hoàn chỉnh các khâu sản xuất hydrogen xanh dùng điện từ 4 turbine gió bằng phương pháp điện phân nước, sau đó sản phẩm hydrogen được sử dụng hoặc làm nhiên liệu bổ sung vào hệ thống khí đốt có sẵn hay được dùng như nhiên liệu lưu trữ và vận chuyển đến nơi tiêu thụ. Hệ thống điện phân PEM có thể khởi động nhà máy (công suất 4 MW) chỉ trong 15 giây và tổng hiệu suất đạt 70,4% [34].

4. Sản xuất hydrogen nhờ ánh sáng mặt trời (solar hydrogen production)

Các công nghệ đầy hứa hẹn để sản xuất hydrogen từ nước và năng lượng ánh sáng mặt trời gồm sản xuất quang điện (PEC) và quang điện - điện phân (PV-EL). Sự khác biệt giữa 2 cách tiếp cận phụ thuộc vào mức độ tích hợp của các hệ thống con (subsystem).

PEC kết hợp hiệu ứng quang điện và điện phân trong 1 thiết bị duy nhất. Ánh sáng bị hấp thụ bởi 1 điện cực quang tạo ra các phân tử tải điện hình thành 1 điện thế với điểm tiếp giáp chất điện phân, tại đó sự tách nước xảy ra. Phương pháp tiếp cận 1 điểm nối để tạo ra hydrogen mà không cần nguồn điện ngoài, sử dụng titanium dioxide (TiO₂) và bạch kim (Pt) được Fujishima và Honda chứng minh lần đầu tiên vào năm 1972.

Cheng và cộng sự [35] đã nghiên cứu thiết bị quang điện nguyên khối sử dụng Rh và TiO₂ để tách nước trực tiếp với hiệu suất 19%.



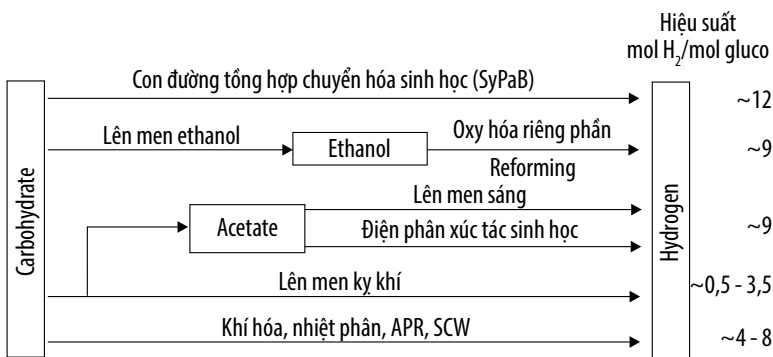
Hình 6. Sơ đồ thiết bị điện phân PV. Hệ thống điện phân PV gồm 1 pin mặt trời 3 điểm nối và 2 máy điện phân PEM mắc nối tiếp [37].

Ngược lại, đối với thiết bị kết nối PV-EL, các phần tử mang quang điện được tách ra bởi 1 mối tiếp giáp bán dẫn - bán dẫn (cả 2 đều là chất rắn) và thường được vận chuyển qua dây dẫn đến 1 điểm tiếp giáp rắn - lỏng riêng biệt, nơi đó diễn ra quá trình tách nước bằng điện phân. Kết hợp PV-EL điển hình là kết hợp các module PV thương mại và bộ điện phân được kết nối trực tiếp hoặc kết nối qua bộ chuyển đổi. PV-EL ở quy mô phòng thí nghiệm đã đạt được hiệu suất lớn hơn 18%, theo lý thuyết có thể tới 41% [36].

Jia và cộng sự đã trình bày 1 hệ thống gồm 2 bộ điện phân màng polymer PEM mắc nối tiếp với 1 pin mặt trời tại 3 điểm nối InGaP/GaAs/GaInNASb tạo ra điện áp đủ lớn để điều khiển cả 2 bộ điện phân mà không cần thêm năng lượng đầu vào (Hình 6). Nồng độ mặt trời được điều chỉnh sao cho điểm công suất cực đại của quang điện phù hợp với công suất hoạt động của bình điện phân để tối ưu hóa hiệu quả hệ thống. Hệ thống đạt được hiệu suất STH trung bình trong 48 giờ là 30%. Những kết quả này chứng minh tiềm năng của hệ thống quang điện - điện phân để lưu trữ năng lượng mặt trời là hiệu quả về chi phí [37].

Nhóm khoa học Đại học Utrecht (Hà Lan) đã phân tích kinh tế kỹ thuật của 2 công nghệ sản xuất hydrogen có hỗ trợ năng lượng mặt trời là hệ thống quang điện (PEC) và đối thủ cạnh tranh chính là hệ thống quang điện được kết nối với máy điện phân nước thông thường (hệ thống PV-EL). Hai công nghệ này được so sánh dựa trên chi phí bình đẳng của hydrogen (LCOH). Đánh giá kỹ thuật cho quy mô thương mại trong tương lai được thực hiện bằng cách xem xét các thiết kế và vật liệu đã được kiểm chứng cho hệ thống PV-EL và ngoại suy cho hệ thống PEC. LCOH cho hệ thống PV-EL ngoài lưới được xác định là 6,22 USD/kg H₂ với hiệu suất năng lượng mặt trời trên hydrogen là 10,9%. Đối với hệ thống PEC có hiệu suất tương tự là 10%, LCOH được tính toán cao hơn, cụ thể là 8,43 USD/kg H₂. Công trình chứng minh việc sử dụng hệ thống PV-EL được kết nối vào hệ thống năng lượng tương lai linh hoạt hơn và hiệu quả hơn thiết bị PEC vì PV và EL có thể được tối ưu hóa kích thước riêng biệt để phù hợp với nhu cầu của hệ thống năng lượng và lưới điện trong tương lai [38].

Dự án "Sun-to-Liquid" thuộc chương trình HORIZON do EU tài trợ



Hình 7. So sánh sản lượng sản xuất hydrogen từ carbohydrate sinh khối bằng các phương pháp khác nhau [40].

với mục đích chứng minh cơ sở sản xuất nhiên liệu lỏng nhờ năng lượng mặt trời quy mô tiên thương mại ở Mosteles, Tây Ban Nha. Việc phát triển lò phản ứng năng lượng mặt trời và công nghệ cung cấp điện rất quan trọng cho sự thành công của dự án. Các heliostats siêu module được bố trí dày đặc phía trước tháp năng lượng mặt trời cao 15 m và có thể phát ra bức xạ mặt trời tập trung vượt quá 3.000 kW/m². Lò phản ứng gồm chủ yếu cấu trúc gốm xếp cách nhiệt ceria (RPC) đã được mở rộng thành công từ 4 kW lên 50 kW. Trong tháp năng lượng mặt trời, hệ thống đo thông lượng kết hợp với nhiệt kế nước được sử dụng để hiệu chỉnh phương pháp xác định năng lượng mặt trời đi vào lò phản ứng mặt trời và định lượng việc cung cấp điện [39].

Tại Nhà máy năng lượng mặt trời Sun-to-Liquid ở Mósteles gần Madrid, lần đầu tiên các nhà khoa học đã thành công trong việc sản xuất dầu hỏa từ nguyên liệu thô là nước, carbon dioxide và ánh sáng mặt trời hội tụ trong điều kiện thực tế. Nhà máy gồm 2 công đoạn, đầu tiên khí tổng hợp - hỗn hợp hydrogen và carbon monoxide - được sản xuất nhờ trường gương và tháp năng lượng mặt trời với lò phản ứng nhiệt hóa năng lượng mặt trời dựa trên phản ứng oxy hóa khử ceria không phân cực. Trong công đoạn thứ hai, một nhà máy Fischer-Tropsch được kết nối sẽ chuyển khí tổng hợp thành dầu hỏa lỏng [40].

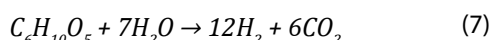
5. Sản xuất hydrogen từ sinh khối

Sinh khối (biomass) là một trong những nguồn tái tạo chính để sản xuất năng lượng, từ phế liệu nông nghiệp, phế thải từ rừng, rác thải từ các ngành công nghiệp khác nhau và rác thải sinh hoạt của hộ gia đình và thành phố. Chuyển đổi sinh khối thành năng lượng có thể được thực hiện theo nhiều cách khác nhau, ví dụ như sản xuất khí sinh học, hydrogen, ethanol và dầu diesel sinh học. Biomass hoạt động như pin tự nhiên lưu trữ năng lượng ánh sáng của mặt trời dưới dạng liên kết hóa học trừ khi không được khai thác. Hai phương pháp chính để sản xuất hydrogen thông qua sinh khối là phương pháp nhiệt - hóa và sinh học [39]. Quá trình nhiệt - hóa bao gồm quá

trình nhiệt phân, khí hóa và hóa lỏng. Sản xuất hydrogen thông qua phương pháp sinh học có thể tái tạo và thân thiện với môi trường. Nhiều loại sinh khối có thể được sử dụng để tạo hydrogen, ví dụ như phụ phẩm nông nghiệp, nước thải hữu cơ, chất thải rắn đô thị. Lên men tối, quang phân giải, quang phân trực tiếp, quang phân gián tiếp và tế bào sinh điện vi sinh vật (MEC) là các phương pháp khác nhau để chuyển sinh khối thành hydrogen.

5.1. Sản xuất hydrogen từ thực phẩm carbohydrate

Carbohydrate sinh khối có thể được chuyển đổi thành hydrogen (phương trình 7) bằng cách sử dụng xúc tác sinh học, xúc tác hóa học và sự kết hợp của chúng (Hình 7). Các phản ứng xúc tác hóa học được thực hiện ở các điều kiện phản ứng khắc nghiệt, trong khi xúc tác sinh học được thực hiện ở các điều kiện phản ứng ôn hòa.



Các công nghệ khác nhau được sử dụng để thu được hydrogen từ carbohydrate dùng xúc tác sinh học như: lên men kỵ khí, lên men ethanol, quá trình oxy hóa từng phần và SyPaB không có tế bào.

Xúc tác sinh học là xúc tác qua trung gian của hệ thống sống như vi sinh vật hoặc enzyme protein ở áp suất khí quyển và nhiệt độ môi trường xung quanh. Xúc tác sinh học có ưu điểm như các lò phản ứng sinh học có chi phí năng lượng đầu vào thấp và độ chọn lọc cao. Tuy nhiên, tốc độ phản ứng của xúc tác sinh học thấp hơn. Thẩm phân sinh học là cách tiết kiệm chi phí sản xuất H₂ từ các nguồn hữu cơ có hàm lượng nước cao, ví dụ như nước thải bùn thải...

Chi phí sản xuất hydrogen từ carbohydrate phụ thuộc

vào sản lượng thu được. Trong số đó, phương pháp SyPaB không có tế bào cho năng suất hydrogen cao nhất với chi phí thấp. Ngoài ra, thiết kế đường dẫn của SyPaB không có tế bào có ưu điểm như sử dụng lò phản ứng sinh học ít tốn kém hơn hoặc máy phản ứng sinh học điều kiện phản ứng ôn hòa và tốc độ phản ứng chấp nhận được. Để đạt được hiệu suất tối ưu, các lò phản ứng có thể được sắp xếp song song hoặc nối tiếp, thực hiện các phản ứng ghép đôi hoặc không ghép đôi, và có hình dạng và kích thước bất kỳ.

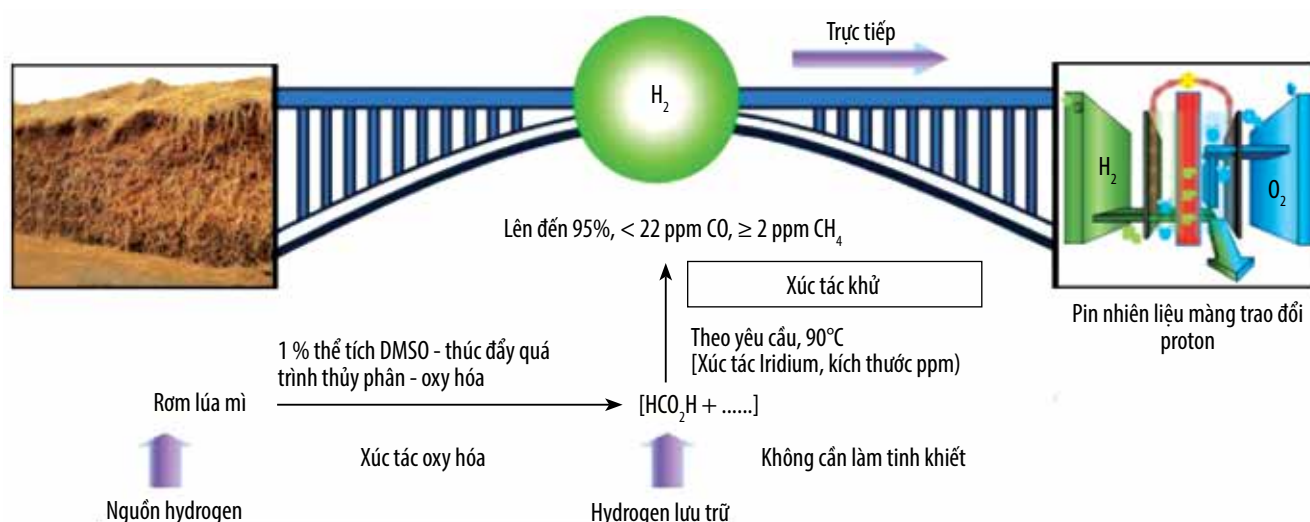
5.2. Sản xuất hydrogen từ sinh khối không là thực phẩm

Zhang và cộng sự mô tả 1 lộ trình khử hydrogen có thể áp dụng cho các loại sinh khối không liên quan đến thực phẩm và chất thải hàng ngày như: rơm, lúa mì, ngô, rơm rạ, bã mía, bã cứng, mùn cưa tre và giấy báo. Hiệu suất H₂ lên đến 95% đạt được bằng phản ứng 1 nối 2 bước với chất xúc tác iridium được xác định phân tử 69 ppm mang gốc imidazoline từ acid fomic, lần lượt thu được thông qua phản ứng thủy phân xúc tiến 1% thể tích dimethyl sulfoxide của sinh khối [41]. Sơ đồ quy trình sản xuất H₂ được trình bày trong Hình 8.

Bước đầu tiên của quá trình thủy phân oxy hóa các sinh khối khác nhau: Biomass được đưa vào dung dịch chứa HOAc, MeOH, DMSO, DMSO₂, 1,4-dioxane, Na₂SO₄ và NaVO₃HCO₂H (pH = 2,25).

Bước thứ hai của quy trình sản xuất H₂: Hỗn hợp oxy hóa thủy phân thu được được chuyển vào bình phản ứng. Dung dịch nước NaOH (10 mol/l) được thêm vào hỗn hợp phản ứng đến giá trị pH đã chỉ định. Sau đó, bình phản ứng được nối với thiết bị sản xuất H₂.

H₂ tạo ra được đưa trực tiếp vào pin nhiên liệu (chạy



Hình 8. Mô hình chuyển đổi sinh khối không liên quan đến thực phẩm thành điện qua H₂ [40].

được trong hơn 14 giờ với công suất điện từ 100 - 150 MW). Các sản phẩm phụ không mong muốn như CO và CH₄ không quá 22 và 2 ppm còn CO₂ được thu giữ dưới dạng carbonate.

5.3. Sản xuất hydrogen và nhiên liệu sinh học từ khí sinh học

5.3.1. Nâng cấp khí sinh học

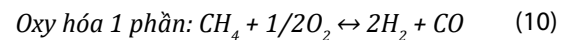
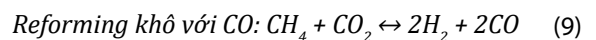
Khí sinh học (biogas) là loại nhiên liệu khí năng lượng cao có nguồn gốc từ quá trình phân hủy kỵ khí. Khí sinh học thô chứa 60% CH₄ và 40% CO₂ có thể được sản xuất bằng cách sử dụng sinh khối thô và chất thải. So với khí tự nhiên, khí sinh học kém hơn về mặt năng lượng do lượng CO₂ cao và các chất gây ô nhiễm khác trong sản phẩm [42]. Nhưng so với nhiên liệu hóa thạch truyền thống, nhiên liệu sản xuất từ khí sinh học có thể giảm chi phí quản lý chất thải và cung cấp nhiên liệu giao thông thân thiện với môi trường.

Để nâng cao hàm lượng năng lượng, khí sinh học cần được nâng cấp để có thể giảm 75 - 200% lượng phát thải CO₂ so với nhiên liệu hóa thạch [43, 44]. Nâng cấp khí sinh học tại chỗ liên quan đến sự tương tác pha lỏng - khí trong bể phản ứng kỵ khí được điều chỉnh theo cách dẫn đến tăng mức khí methane trong khí sinh học tạo thành. Phương pháp nâng cấp tại chỗ là hình thức thêm hóa chất (ví dụ như muối và các nguồn carbon hoặc khí, hoặc bằng cách điều chỉnh một số thông số quá trình (như áp suất và lưu lượng phân hủy) [45]. Việc bổ sung H₂ cho quá trình phân hủy kỵ khí sau khi được thương mại hóa thành công sẽ mở ra một giải pháp mới để nâng cấp khí methane từ các nhà máy khí sinh học.

Đến nay, khí sinh học thường sử dụng trong các ứng dụng có giá trị thấp như sưởi ấm và làm nhiên liệu trong động cơ hoặc thậm chí chỉ cải tạo lò hơi.

5.3.2. Chuyển đổi khí sinh học thành khí tổng hợp, biomethane

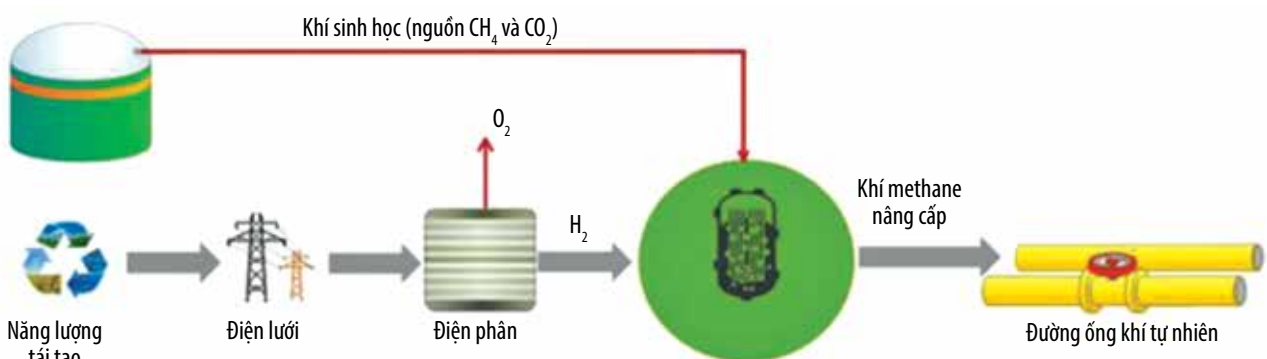
Chiến lược mới là chuyển đổi khí sinh học thành khí tổng hợp (hỗn hợp H₂ và CO), sau đó có thể sử dụng để thu được nhiên liệu lỏng và hóa chất có giá trị gia tăng cao, đặc biệt khi có vai trò của bi-reforming [46] và tri-reforming trong việc thu giữ và sử dụng CO₂. Những nỗ lực nghiên cứu mới đã khám phá ra các chất xúc tác reforming hiệu quả như được áp dụng cụ thể cho khí sinh học [47]. Các phản ứng tri-reforming của methane bao gồm 3 phản ứng chính theo phương trình (8), (9) và (10):



Với mục đích phát triển và thử nghiệm lò phản ứng màng (MR) để sản xuất hydrogen từ khí sinh học, đã có 1 công trình trong dự án châu Âu BIONICO đánh giá kinh tế kỹ thuật của sản xuất hydrogen từ khí sinh học với các hệ thống reforming hơi nước (SR) và reforming nhiệt tự động (ATR) [48].

Trong số 2 loại biogas được kiểm tra, 1 loại được tạo ra từ bãi chôn lấp và 1 loại được tạo ra bởi bể phân hủy kỵ khí. Hệ thống SR đạt được hiệu suất tối đa tính toán trên LHV là 52% ở 12 bar trong khi ATR là 28% ở 18 bar. Phân tích kinh tế xác định chi phí sản xuất hydrogen khoảng 5 USD/kg hydrogen cho trường hợp SR.

Trong tương lai, các chất xúc tác tiên tiến có hoạt tính cao hơn cần được phát triển để cải thiện quá trình chuyển đổi chất phản ứng. Ngoài ra, điều kiện reforming đối với các chất phản ứng với thành phần khác nhau cần được tối ưu hóa hơn nữa. Các chất phản ứng chưa phản ứng như nước có thể được tái chế để cải thiện tính kinh tế sản xuất. Đánh giá kinh tế và mở rộng quy mô reforming khí sinh học (đặc biệt là tri-reforming) cần được nghiên cứu



Hình 9. Quy trình sản xuất biomethane từ khí sinh học [49].

thêm. Sản phẩm khí tổng hợp từ quá trình tri-reforming là nguyên liệu để điều chế các nhiên liệu sinh học.

Hỗn hợp H_2 và khí sinh học có thể được xử lý trong lò phản ứng khác tạo điều kiện cho quá trình chuyển đổi sinh học xúc tác thành biomethane chất lượng cao (Hình 9). Power-to-gas (PtG) có thể liên kết lưới điện và lưới khí bằng cách sử dụng lượng điện tái tạo dư thừa để sản xuất H_2 . Một hệ thống PtG sử dụng năng lượng tái tạo và khí sinh học gồm 2 bước điện phân và methane hóa (Hình 9).

Dự án "BioRoburplus" thuộc chương trình HORIZON do EU tài trợ sẽ phát triển thiết bị reforming hơi nước tiền thương mại để sản xuất hydrogen bền vững và phi tập trung từ khí sinh học mà không cần loại bỏ CO_2 sơ bộ. Nhà máy thử nghiệm sẽ cung cấp ít nhất $50 \text{ Nm}^3/\text{giờ}$ (107 kg ngày) H_2 với độ tinh khiết 99,9% và 1,5 bar với hiệu suất 80%. Các cách để đạt được mục tiêu này là: tích hợp nhiệt cao; dùng hấp phụ xoay áp (pressure swing adsorption: PSA) khai thác nhiệt độ để làm nóng sơ bộ thức ăn chăn nuôi; giảm thiểu tiêu thụ điện năng thông qua loại bỏ CO_2 trước PSA [50].

5.4. Sản xuất hydrogen bằng phương pháp nhiệt phân methane

Nhiệt phân methane để sản xuất hydrogen không phát thải CO_2 theo phương trình phản ứng (11) là một công nghệ nổi tiềm năng từ nhiên liệu hóa thạch đến nền kinh tế hydrogen bền vững và tái tạo [51].



Đây là công nghệ mới nổi đang thu hút sự chú ý vì sử dụng điện ít hơn 3 - 5 lần để tạo ra cùng 1 lượng hydrogen ($38 \text{ KJ/mol } H_2$) so với quá trình điện phân nước tạo ra hydrogen xanh ($283 \text{ KJ/mol } H_2$).

Trong quá trình này, khí tự nhiên (methane) được đốt nóng khoảng $800 \text{ }^\circ\text{C}$ trong điều kiện không có oxygen để tạo ra carbon (than đen) và hydrogen mà không thải CO_2 như phương trình phản ứng (11). Công nghệ này đòi hỏi nhiều nguyên liệu methane (khí tự nhiên) hơn để điều chế cùng 1 lượng hydrogen so với quá trình reforming methane bằng hơi nước, vì hơi nước tạo thêm 1 lượng hydrogen nhất định. Nhiệt độ cao có thể đạt được thông qua các phương tiện thông thường (ví dụ lò nung điện) hoặc sử dụng plasma. Công nghệ này đặc biệt phù hợp ở những nơi có lượng khí tự nhiên lớn và chi phí rất thấp nhưng khả năng lưu trữ CO_2 bị hạn chế.

Sự phân hủy methane đã được nghiên cứu rộng rãi trên các chất xúc tác kim loại (Ni, Co, Fe) và carbon khác nhau. Từ quan điểm công nghiệp chỉ sử dụng chất xúc tác

sắt và carbon là khả thi do chúng không độc hại. Điều này cho phép lưu trữ an toàn hoặc khả năng ứng dụng của sản phẩm carbon, ví dụ như để cải tạo đất và xử lý môi trường. Tuy nhiên, nhiệt độ khắc nghiệt được yêu cầu để thu được sản lượng hydrogen thỏa mãn trên chất xúc tác sắt và carbon [51]. Do đó cần có những nghiên cứu sâu hơn để làm sáng tỏ những vấn đề này.

Hiện tại mức độ sẵn sàng công nghệ (TRL từ 3 - 6) thấp hơn so với SR, ATR và điện phân do vẫn còn rào cản kinh tế kỹ thuật đối với việc mở rộng quy mô [15]. Các công nghệ lò phản ứng mới, tiên tiến đang ở các giai đoạn phát triển thử nghiệm và tiền thương mại khác nhau. Hãng Monolith Materials (ở Hoa Kỳ) sử dụng plasma nhiệt để tạo ra nhiệt độ cao cần thiết. Sau khi vận hành thử nghiệm trong 4 năm, năm 2020 công ty đã đưa 1 nhà máy công nghiệp vào hoạt động (Nebraska) và đang lên kế hoạch xây dựng một nhà máy quy mô thương mại để sản xuất ammonia từ methane. Để chuyển đổi khí sinh học thành hydrogen và graphite, Tập đoàn Hazer (Australia) đang xây dựng nhà máy thử nghiệm công nghệ lò phản ứng tầng sôi có hỗ trợ xúc tác. BASF (Đức) đang phát triển quy trình lò phản ứng tầng sôi được làm nóng bằng điện; hợp tác với RWE triển khai dự án sử dụng điện từ gió ngoài khơi để sản xuất hydrogen bằng điện phân và nhà máy nhiệt phân methane từ năm 2021. Gazprom (Nga) đang phát triển quy trình nhiệt phân methane dựa trên plasma [15].

Một công nghệ mới đáng chú ý là lò phản ứng cột bong bóng lỏng (the liquid bubble column reactor) [52]. Loại lò phản ứng này hoạt động với môi trường nóng chảy như kim loại nóng chảy, hợp kim kim loại nóng chảy hoặc muối nóng chảy. Kim loại và muối nóng chảy hoạt động như chất lỏng truyền nhiệt và tránh chênh lệch nhiệt độ dọc theo lò phản ứng. Hơn nữa, chúng cũng có thể đóng vai trò là chất xúc tác tiềm năng cho phản ứng. Ưu điểm chính của lò phản ứng cột bong bóng lỏng là dễ dàng tách sản phẩm phụ carbon khỏi môi trường lỏng do sự khác biệt về tỷ trọng. Hơn nữa, carbon có độ bay hơi và khả năng hòa tan thấp trong chất lỏng cho phép nó lắng đọng phía trên của môi trường nóng chảy và tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách và xử lý.

Carbon (muội than đen) từ quá trình nhiệt phân là sản phẩm phụ được sử dụng trong các ứng dụng khác như vật liệu xây dựng hoặc thay thế than cốc trong luyện thép, hoặc để dùng trong công nghệ làm lốp xe hay làm điện cực...

Dự báo về chi phí sản xuất hydrogen theo công nghệ này còn rất khác nhau phụ thuộc vào giá bán dự kiến của sản phẩm phụ carbon đen theo Bảng 2.

Bảng 2. Giá cả tiềm năng cho các sản phẩm carbon (USD/tấn) [53]

Than đen (carbon black)	400 - 2.000
Sợi carbon (carbon fibers)	25.000 - 113.000
Ống nano carbon (carbon nanotubes)	100.000 - 600.000.000

Những thách thức và hạn chế trong các vấn đề kỹ thuật đang thực hiện gồm: làm chủ tốc độ chuyển hóa ở quy mô; sự tắc nghẽn carbon (khắc phục ở quy mô phòng thí nghiệm thông qua quy trình lò phản ứng kim loại lỏng); độ tinh khiết thấp của hydrogen; hiệu suất thấp (khoảng 50%). Ngoài ra còn phát thải dư từ quá trình khai thác methane [15].

6. Kết luận

Xu thế phát triển công nghệ hydrogen trên thế giới đang diễn ra theo hướng tập trung tối ưu hóa quá trình điện phân nước dùng năng lượng tái tạo bằng cách tăng độ bền vật liệu, tăng công suất, giảm hàm lượng kim loại quý trong chất xúc tác, qua đó giảm giá thành sản xuất.

Công nghệ điện phân nước biển đột phá nhờ tìm được vật liệu điện cực không bị ăn mòn bởi ion chloride. Các hướng nghiên cứu cũng tìm giải pháp sử dụng sinh khối và khí sinh học kết hợp với năng lượng điện dư thừa để sản xuất hydrogen và các nhiên liệu tổng hợp. Một công nghệ mới khác là nghiên cứu nhiệt phân methane để sản xuất hydrogen không phát thải CO₂. Đây là một công nghệ nổi tiềm năng từ nhiên liệu hóa thạch đến nền kinh tế hydrogen bền vững và tái tạo mà sử dụng ít năng lượng hơn.

Việt Nam có tiềm năng lớn về gió, ánh nắng mặt trời, nguồn sinh khối ở vùng nhiệt đới cần thiết cho việc phát triển công nghệ hydrogen sạch. Việc quan tâm theo dõi các tiến bộ mới trong công nghệ sản xuất hydrogen trên thế giới có thể giúp định hướng chiến lược về nghiên cứu và phát triển phù hợp với bối cảnh đất nước. Các hướng nghiên cứu và triển khai thử nghiệm tận dụng năng lượng tái tạo như điện phân (đặc biệt là điện phân nước biển), sản xuất nguyên nhiên liệu từ sinh khối, nhiệt phân methane là bước khởi đầu đáng lưu ý để làm chủ công nghệ hydrogen, thích ứng với xu hướng chuyển dịch năng lượng và góp phần bảo vệ môi trường.

Tài liệu tham khảo

[1] IEA, "Global hydrogen review 2021", 10/2021. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/global-hydrogen-review-2021>.

[2] Ibrahim Dincer and Canan Acar, "Review and evaluation of hydrogen production methods for better sustainability", *International Journal of Hydrogen Energy*,

Vol. 40, No. 34, pp. 11094 - 11111, 2015. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.12.035.

[3] IEA, "The future of hydrogen: Seizing today's opportunities", 6/2019. [Online]. Available: <https://www.iea.org/reports/the-future-of-hydrogen>.

[4] Pavlos Nikolaidis and Andreas Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 67, pp. 597 - 611, 2017. DOI: 10.1016/j.rser.2016.09.044.

[5] Christopher Graves, Sune D. Ebbesen, Mogens Mogensen, and Klaus S. Lackner, "Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 15, No. 1, pp. 1 - 23, 2011. DOI: 10.1016/j.rser.2010.07.014.

[6] Van Nhu Nguyen and Ludger Blum, "Syngas and synfuels from H₂O and CO₂: Current status", *Chemie Ingenieur Technik*, Vol. 87, No. 4, pp. 354-375, 2015. DOI: 10.1002/cite.201400090.

[7] Bundesministerium Für Bildung Und Forschung, "Wie das Kopernikus-projekt P2X erneuerbaren strom in kunst- und kraftstoffe, gase und wärme umwandelt". [Online]. Available: <https://www.kopernikus-projekte.de/projekte/p2x/#roadmaps>.

[8] The National Renewable Energy Laboratory, "Renewable electrolysis". [Online]. Available: <https://www.nrel.gov/hydrogen/renewable-electrolysis.html>.

[9] Ibrahim Dincer and Canan Acar, "Smart energy solutions with hydrogen options", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 43, No. 18, pp. 8579 - 8599, 2018. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.03.120.

[10] Marcelo Carmo and Detlef Stolten, "Chapter 4 - Energy storage using hydrogen produced from excess renewable electricity: Power to hydrogen", *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies: Hydrogen Production and Practical Applications in Energy Generation*. Academic Press, 2019, pp. 165 - 199.

[11] A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A.B. Hansen, J.B. Hansen, B.V. Mathiesen, and M.B. Mogensen, "Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis", *Science*, Vol. 370, No. 6513, 2020. DOI: 10.1126/science.aba6118.

[12] Nguyễn Hữu Lương, Nguyễn Thị Châu Giang, và Huỳnh Minh Thuận, "Sản xuất hydrogen từ các nguồn tái tạo và sử dụng trong các nhà máy chế biến dầu khí tại Việt Nam", *Tạp chí Dầu khí*, Số 11, trang 37 - 55, 2020. DOI: 10.47800/PVJ.2020.11-04.

- [13] Hamish Andrew Miller, Karel Bouzek, Jaromir Hnat, Stefan Loos, Christian Immanuel Bernäcker, Thomas Weißgärber, Lars Röntzsch, and Jochen Meier-Haack, "Green hydrogen from anion exchange membrane water electrolysis: A review of recent developments in critical materials and operating conditions", *The Royal Society of Chemistry*, Vol. 4, pp. 2114 - 2133, 2020.
- [14] Pavlos Nikolaidis and Andreas Poulikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 67, pp. 597 - 611, 2017.
- [15] Energy Transitions Commission, "Making the hydrogen economy possible: Hydrogen accelerating clean hydrogen in an electrified economy", 4/2021. [Online]. Available: <https://www.energy-transitions.org/publications/making-clean-hydrogen-possible/>. <https://energy-transitions.org/wp-content/uploads/2021/04/ETC-Global-Hydrogen-Report.pdf>.
- [16] Van Nhu Nguyen and L. Blum, "5 - Reversible fuel cells", *Compendium of Hydrogen Energy*, Volume 3: Hydrogen Energy Conversion. Woodhead Publishing, 2016, pp. 115 - 145.
- [17] Roland Peters, Matthias Frank, Wilfried Tiedemann, Ingo Hoven, Robert Deja, Van Nhu Nguyen, Ludger Blum and Detlef Stolten, "Development and Testing of a 5kW-Class Reversible Solid Oxide Cell System", *ECS Transactions*, Vol. 91, No. 1, 2019.
- [18] Trutz Theuer, Dominik Schäfer, Lucy Dittrich, Markus Nohl, Severin Foit, Ludger Blum, Rüdiger-A. Eichel, and L.G.J. De Haart, "Sustainable syngas production by high-temperature co-electrolysis", *Chemie Ingenieur Technik*, Vol 92, pp. 40 - 44, 2020.
- [19] Lucy Dittrich, Markus Nohl, Esther E. Jaekel, Severin Foit, L.G.J. (Bert) De Haart, and Rüdiger-A. Eichel, "High-temperature co-electrolysis: A versatile method to sustainably produce tailored syngas compositions", *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 166, No. 13, 2019.
- [20] Yun Kuang, Michael. J. Kenney, Yongtao Meng, Wei-Hsuan Hung, Yijin Liu, Jianan Erick Huang, Rohit Prasanna, Pengsong Li, Yaping Li, Lei Wang, Meng-Chang Lin, Michael D. McGehee, Xiaoming Sun, and Hongjie D. Dai, "Solar-driven, highly sustained splitting of seawater into hydrohydrogen and oxygen fuels", *PNAS*. DOI: 10.1073/pnas.1900556116.
- [21] M.A. Khan, Tareq Al-Attas, Soumyabrata Roy, Muhammad M. Rahman, Noreddine Ghaffour, Venkataraman Thangadurai, Stephen Larter, Jinguang Hu, Pulickel M. Ajayan, Md Golam Kibria, "Seawater electrolysis for hydrogen production: a solution looking for a problem?", *Energy & Environmental Science*, Vol 14, pp. 4831 - 4839, 2021.
- [22] Christian Geipel, Karl Hauptmeier, Kai Herbrig, Frank Mittmann, Markus Münch, Martin Pötschke, Ludwig Reichel, Thomas Strohbach, Tobias Seidel, and Alexander Surrey, "Stack development and industrial scale-up", *ECS Transactions*, Vol. 91, 2019.
- [23] Ulrik Frøhlke, "Haldor Topsoe to build large-scale SOEC electrolyzer manufacturing facility to meet customer needs for green hydrogen production", 2021. [Online]. Available: <https://blog.topsoe.com/haldor-topsoe-to-build-large-scale-soec-electrolyzer-manufacturing-facility-to-meet-customer-needs-for-green-hydrogen-production>.
- [24] Marcelo Carmo, Gareth P. Keeley, Daniel Holtz, Thomas Grube, Martin Robinius, Martin Müller, and Detlef Stolten, "PEM water electrolysis: Innovative approaches towards catalyst separation, recovery and recycling", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, pp. 3450 - 3455, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.12.030.
- [25] Friedemann Hegge, Florian Lombeck, Florian Lombeck, Edgar Cruz Ortiz, Luca Bohn, Miriam von Holst, Matthias Kroschel, Jessica Hübner, Matthias Breitwieser, Peter Strasser, and Severin Vierrath, "Efficient and Stable Low Iridium Loaded Anodes for PEM Water Electrolysis Made Possible by Nanofiber Interlayers", *ACS Applied Energy Materials*, Vol. 3, No. 9, pp. 8276 - 8284, 2020. DOI: 10.1021/acsaem.0c00735.
- [26] Florian Ausfelder and Hanna Dura, "3. Roadmap des Kopernikus-Projektes P2X Phase II: Optionen für ein nachhaltiges energie-system mit power-to-x-technologien: Transformation - Anwendungen - Potenziale", 2021. [Online]. Available: https://www.kopernikus-projekte.de/lw_resource/datapool/systemfiles/elements/files/CBE2878A53D522EEE0537E695E868061/live/document/DEC_P2X_II_V06_Online_small.pdf.
- [27] Cordis, "Renewable energy through new electrolysis catalysts for water splitting". [Online]. Available: <https://cordis.europa.eu/project/id/895296>.
- [28] Steffen Schemme, Janos Lucian Breuer, Maximilian Köller, Sven Meschede, Fiona Walman, Remzi Can Samsun, Ralf Peters, and Detlef Stolten, "H₂-based synthetic fuels: A techno-economic comparison of

alcohol, ether and hydrocarbon production", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, pp. 5395 - 5414, 2020. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.028.

[29] Ligang Wang, Mar Pe´rez-Fortes, Hossein Madi, Stefan Diethelm, Jan Van herle, and Fran¸ois Mare´chal, "Optimal design of solid-oxide electrolyzer based power-to-methane systems: A comprehensive comparison between steam electrolysis and co-electrolysis", *Applied Energy*, Vol. 211, pp. 1060 - 1079, 2018. DOI: 10.1016/j.apenergy.2017.11.050.

[30] Riezqa Andika, Asep Bayu Dani Nandiyanto, Zulfan Adi Putra, Muhammad Roil Bilad, Young Kim, Choa Mun Yun, and Moonyong Lee, "Co-electrolysis for power-to-methanol applications", *Renewable Sustainable Energy Reviews*, Vol. 95, pp. 227 - 241, 2018. DOI: 10.1016/j.rser.2018.07.030.

[31] Joshua M. Spurgeon and Bijandra Kumar, "A comparative techno-economic analysis of pathways for commercial electrochemical CO₂ reduction to liquid products", *Energy Environmental Science*, Vol. 11, pp. 1536 - 1551, 2018.

[32] Vincent Dieterich, Alexander Buttler, Andreas Hanel, Hartmut Spliethoff, and Sebastian Fendt, "Power-to-liquid via synthesis of methanol, DME or Fischer-Tropsch-fuels: A review", *Energy & Environmental Science*, 2020. DOI: 10.1039/d0ee01187h.

[33] Solarify, "Weltgr¸o¸ste power-to-X-Anlage in Leuna", 20/1/2021. [Online]. Available: <https://www.solarify.eu/2021/01/20/477-0-weltgroesste-power-to-x-anlage-in-leuna/>.

[34] Energie Park Mainz, "Power-to-gas im energiepark mainz: Bisherige betriebserfahrung, aktueller projektstand und ausblick", 2017. [Online]. Available: https://www.m-r-n.com/neuigkeiten/2017/20171019-Regionalkonferenz%20Energie%20-%20Umwelt/F3_Aichinger_Mainz%20E-Park.pdf.

[35] Wen-Hui Cheng, Matthias H. Richter, Matthias M. May, Jens Ohlmann, David Lackner, Frank Dimroth, Thomas Hannappel, Harry A. Atwater, and Hans-JoachimLewerenz, "Monolithic photoelectrochemical device for direct water splitting with 19% efficiency", *ACS Energy Lett*, Vol. 3, No. 8, pp. 1795 - 1800, 2018. DOI: 10.1021/acsenergylett.8b00920.

[36] M. Reu¸, J. Reul, T. Grube, M. Langemann, S. Calnan, M. Robinius, R. Schlatmann, U. Rau, and D. Stolten, "Solar hydrogen production: A bottom-up analysis of

different photovoltaic-electrolysis pathway", *Sustainable Energy & Fuels*, No. 3, 2019. DOI: 10.1039/C9SE00007K.

[37] Jieyang Jia, Linsey C. Seitz, Jesse D. Benck, Yijie Huo, Yusi Chen, Jia Wei Desmond Ng, Taner Bilir, James S. Harris and Thomas F. Jaramillo, "Solar water splitting by photovoltaic-electrolysis with a solar-to-hydrogen efficiency over 30%", *Nature Communications*, Vol. 7, 2016.

[38] Alexa Grimm, Wouter A. De Jong and Gert Jan Kramer, "Renewable hydrogen production: A techno-economic comparison of photoelectrochemical cells and photovoltaic-electrolysis", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 45, No. 43, pp. 22545 - 22555, 2020.

[39] Vaishali Singh and Debabrata Das, "Potential of hydrogen production from biomass", *Science and Engineering of Hydrogen-Based Energy Technologies*, 2019. DOI: 10.1016/B978-0-12-814251-6.00003-4.

[40] Kamlesh Sharma, "Carbohydrate-to-hydrogen production technologies: A mini-review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 105, pp. 138 - 143, 2019. DOI: 10.1016/j.rser.2019.01.054.

[41] Ping Zhang, Yan-Jun Guo, Jianbin Chen, Yu-Rou Zhao, Jun Chang, Henrik Junge, Matthias Beller, and Yang Li, "Streamlined hydrogen production from biomass", *Nature Catalysis*, Vol. 1, pp. 332 - 338, 2018.

[42] Shiplu Sarker, Jacob J. Lamb, Dag R. Hjelme, and Kristian M. Lien, "Overview of recent progress towards in-situ biogas upgradation techniques", *Fuel*, Vol. 226, pp. 686 - 697, 2018. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.04.021.

[43] Jacob Joseph Lamb, "Upgrading biogas to biomethane", *Anaerobic Digestion: From Biomass to Biogas*, 2020. DOI: 10.48216/9788269203325CH9.

[44] Shailey Singhal, Shilpi Agarwal, Shefali Arora, Pankaj Sharma, and Naveen Singhal, "Upgrading techniques for transformation of biogas to bio-CNG: A review", *International Journal Energy Reviews*, Vol. 41, No. 12, pp. 1657 - 1669, 2017. DOI: 10.1002/er.3719.

[45] Daniel Girma Mulat, Freya Mosbæk, Alastair James Ward, Daniela Polag, Markus Greule, Frank Keppler, Jeppe Lund Nielsen, and Anders Feilberg, "Exogenous addition of H₂ for an in situ biogas upgrading through biological reduction of carbon dioxide into methane", *Waste Management*, Vol. 68, pp. 146 - 156, 2017. DOI: 10.1016/j.wasman.2017.05.054.

[46] Camila O. Calgaro and Oscar W. Perez-Lopez, "Biogas dry reforming for hydrogen production over Ni-

M-Al catalysts (M = Mg, Li, Ca, La, Cu, Co, Zn)", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 44, No. 33, pp. 17750 - 17766, 2019. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.05.113.

[47] Xianhui Zhao, Babu Joseph, John Kuhn, and Soydan Ozcan, "Biogas reforming to syngas: A review", *IScience*, Vol. 23, No. 5, 2020. DOI: 10.1016/j.isci.2020.101082.

[48] Gioele Di Marcoberardino, Dario Vitali, Francesco Spinelli, Marco Binotti, and Giampaolo Manzolini, "Green hydrogen production from raw biogas: A techno-economic investigation of conventional processes using pressure swing adsorption unit", *Processes*, Vol. 6, No. 3, 2018. DOI: 10.3390/pr6030019.

[49] Shiplu Sarker, Anna S.R. Nordgård, Jacob J. Lamb, and Kristian M. Lien, "Chapter 5 - Biogas and hydrogen", *Hydrogen, biomass and bioenergy: Integration pathways for renewable energy applications*. Elsevier, 2020, pp. 73 - 87. DOI: 10.1016/B978-0-08-102629-8.00005-0.

[50] Cordis, "Periodic reporting for period 2 - BIOROBURplus (Advanced direct biogas fuel processor for robust and cost-effective decentralised hydrogen production)". [Online]. Available: <https://cordis.europa.eu/project/id/736272/reporting>.

[51] Nuria Sánchez-Bastardo, Robert Schlögl, Holger Ruland, "Methane pyrolysis for zero-emission hydrogen production: A potential bridge technology from fossil fuels to a renewable and sustainable hydrogen economy", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 60, pp. 11855 - 11881, 2021.

[52] Brandon José Leal Pérez, José Antonio Medrano Jiménez, Rajat Bhardwaj, Earl Goetheer, Martin van Sint Annaland, and Fausto Gallucci, "Methane pyrolysis in a molten gallium bubble column reactor for sustainable hydrogen production: Proof of concept & techno-economic assessment", *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 46, pp. 4917 - 4935, 2021. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.079.

[53] R.A.Dagle, V. Dagle, M.D. Bearden, J. D. Holladay, T.R.Krause, and S. Ahmed, "An overview of natural gas conversion technologies for co-production of hydrogen and value-added solid carbon products", USDOE Office of Energy Efficiency and Renewable Energy (EERE), Transportation Office. Fuel Cell Technologies Office, 2017. DOI: 10.2172/1411934.

TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION OF GREEN HYDROGEN AND HYDROGEN-BASED SYNTHETIC FUELS

Nguyen Van Nhu¹, Truong Nhu Tung²

¹Forschungszentrum Jülich GmbH, Institute of Energy and Climate Research, Germany

²Vietnam Petroleum Institute

Email: nguyen3vannhu@yahoo.com

Summary

Hydrogen is an essential material/fuel for industry and energy conversion. The processes for producing hydrogen depend on the raw materials and energy source used. In terms of climate impacts, the most promising hydrogen production method is water electrolysis. The regenerative electrolysis process depends on the carbon intensity of the electricity and the efficiency of converting that electricity into hydrogen.

The development of technologies to extract hydrogen (from conventional and renewable resources) tends to optimise the water electrolysis process using renewable energies by extending material durability, increasing performance efficiency, and reducing precious metal contents in catalysts, thereby lowering the production costs.

The article introduces the latest advances in green hydrogen production technologies using renewable energies, particularly focusing on water and seawater electrolysis, combining electrolysis and solar energy as well as hydrogen-based synthetic fuel production, hydrogen production from biomass and biogas.

Key words: Hydrogen, water electrolysis, seawater electrolysis, biomass, biogas, synthetic fuels.