

VAI TRÒ CỦA CO₂ VÀ SINH KHỐI TRONG SẢN XUẤT NHIÊN LIỆU TÁI TẠO

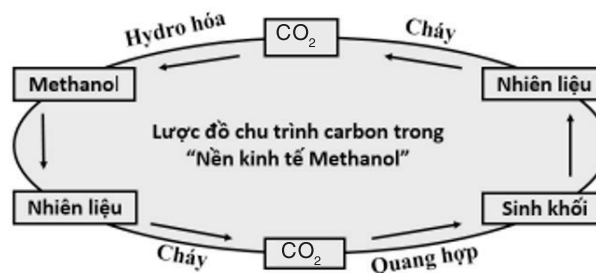
GS Hồ Sĩ Thoảng

Ý tưởng về “Nền kinh tế methanol” đã tạo ra tư duy hoàn toàn mới về vai trò của CO₂. Bài viết tổng hợp và thảo luận những hướng nghiên cứu - triển khai cùng những thành quả đã đạt được của các nhà khoa học, các công ty năng lượng trong và ngoài nước trên con đường hiện thực hóa kỳ vọng: sớm thay thế các nhiên liệu khoáng bằng nhiên liệu tái tạo (NLTT), trong đó CO₂ cùng với các dạng sinh khối đóng vai trò là cấu tử mang năng lượng.

Mở đầu

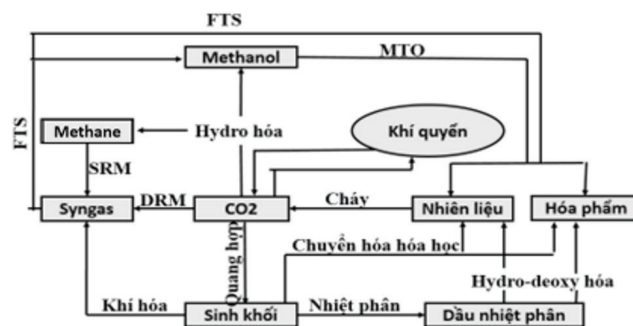
Hiện nay sự gia tăng nồng độ carbon dioxide (CO₂) trong khí quyển đang được coi là tác nhân chủ yếu gây ra hiện tượng ấm lên toàn cầu, dẫn đến tình trạng biến đổi khí hậu trên bề mặt trái đất. Mặc dù Liên hợp quốc khẩn thiết kêu gọi các quốc gia có biện pháp giảm phát thải CO₂, tuy nhiên, với sự phát triển của các ngành công nghiệp gây phát thải CO₂ nhiều (như nhiệt điện) ở một số quốc gia cũng như sự gia tăng các phương tiện vận tải sử dụng nhiên liệu khoáng, lượng CO₂ trong khí quyển vẫn tiếp tục gia tăng và hiện đã vượt 36 tỷ tấn [1].

Trong những thập kỷ qua, nhiên liệu sinh học (NLSH) hầu như là dạng NLTT duy nhất. Nguồn nguyên liệu để sản xuất NLSH là các dạng sinh khối khác nhau. Ý tưởng về “Nền kinh tế methanol” ra đời [2] mà nền tảng là quá trình chuyển hóa CO₂ thành CH₃OH (methanol) rồi chuyển hóa tiếp thành nhiên liệu và các hóa chất khác nhau đã tạo ra tư duy hoàn toàn mới về vai trò của CO₂. Trong lược đồ chu trình carbon khép kín (hình 1), nếu ở nửa chu trình bên phải CO₂ được ánh sáng chuyển thành sinh khối để tạo ra nhiên liệu rồi bị đốt cháy để được hoàn nguyên thì ở nửa chu trình bên trái nó được hydro hóa chuyển thành nhiên liệu rồi mới bị đốt cháy để trở về trạng thái ban đầu. Về lý thuyết, dễ dàng nhận thấy, trong điều kiện dồi dào sinh khối và nếu 100% nhiên liệu được tạo ra từ sinh khối, chu trình carbon sẽ được khép kín đơn tuyến và trong khí quyển sẽ không có sự gia tăng nồng độ CO₂ nữa.



Hình 1. Chu trình carbon khép kín.

Vì việc thu hồi CO₂ từ khí quyển (với nồng độ xấp xỉ 400 ppm) có triển vọng khả thi [2], nên các tác giả của ý tưởng “Nền kinh tế methanol” kỳ vọng trong tương lai NLTT có thể thay thế hoàn toàn nhiên liệu khoáng. Đó là về lý thuyết. Trong thực tế, chắc chắn bức tranh sẽ phức tạp hơn nhiều, đặc biệt quá trình đó sẽ phụ thuộc vào sự phát triển các công nghệ tiên tiến. Trong sơ đồ mở rộng của chu trình carbon (hình 2), các chuyển hóa có sự tham gia của CO₂ sẽ đa dạng hơn.



Chú thích: FTS: Tổng hợp Fischer-Tropsch; STM: Reforming hơi nước; DRM: Reforming khô; MTO: Methanol-to-Olefin; Syngas: Khí tổng hợp.

Hình 2. Chu trình carbon mở rộng với các chuyển hóa của CO₂ và sinh khối.

Các chuyển hóa trên cơ sở CO₂

Để tạo ra nhiên liệu và hóa phẩm, các chuyển hóa liên quan đến CO₂ gồm: (i) hydro hóa (hydrogenation) thành methanol, (ii) hydro hóa thành methane, và (iii) tương tác với methane để tạo thành khí tổng hợp (syngas). Methanol và methane có thể được sử dụng như những nhiên liệu, đồng thời chúng cũng có thể được chuyển hóa tiếp thành các nhiên liệu khác và hóa phẩm thông qua các quá trình chuyển hóa hóa học khác nhau.

- Quá trình hydro hóa CO₂ thành methanol (CO₂ + H₂ → CH₃OH), cơ sở khoa học để G.A. Olah và các cộng sự đề xuất ý tưởng về “Nền kinh tế methanol”, đã được nghiên cứu bởi rất nhiều tác giả trên nhiều hệ xúc tác dị thể cũng như đồng thể trong điều kiện nhiệt độ 250°C trở lại và áp suất từ 1-100 atm. Các chất xúc tác được sử dụng nhiều nhất là các hệ xúc tác trên cơ sở CuO-ZnO trên các chất mang oxide và được biến tính bởi nhiều cấu tử khác nhau. Ở Việt Nam, trong mấy năm gần đây, Viện Dầu khí Việt Nam (VPI) đã tiến hành nghiên cứu quá trình này trên xúc tác truyền thống CuO-ZnO/Al₂O₃ và đã công bố một số công trình có giá trị [3, 4]. Trên thế giới cũng đã xuất hiện một số công trình triển khai công nghệ ở quy mô sản xuất thực nghiệm.

- Methanol được chuyển thành các olefin thông qua quá trình MTO (methanol-to-olefin); từ olefin (ethylene, propylene) có thể nhận được nhiên liệu (xăng, dầu diesel) và các hóa phẩm nhờ các quá trình chuyển hóa có hydro tham gia. Trong khi quá trình công nghệ sản xuất methanol từ CO₂ đang trong tiến trình triển khai và mới bắt đầu với quy mô nhỏ, công nghệ MTO đã nhanh chóng được triển khai để chuyển hóa methanol được sản xuất từ khí tổng hợp. UOP (Mỹ) là tập đoàn đa quốc gia đi đầu trong triển khai công nghệ MTO. Các chất xúc tác trên cơ sở zeolite đã được sử dụng cho quá trình này. Hiện nay Trung Quốc đang triển khai mạnh công nghệ MTO để sản xuất nhiên liệu và hóa chất từ than được khai thác ở những mỏ hẻo lánh và chất lượng kém của họ thông qua quá trình khí hóa (gasification) thành khí tổng hợp (syngas). Tháng 3/2018, UOP và các đối tác Trung Quốc đã bắt đầu vận hành nhà máy sản xuất olefin với công suất 833.000 tấn/ năm [5].

- Gần đây quá trình methane hóa (methanation) CO₂ (CO₂ + H₂ → CH₄) đã được quan tâm. Nhiều chất xúc tác trên cơ sở các kim loại quý và kim loại chuyển tiếp mang trên các oxide đã được sử dụng, tuy nhiên, xúc tác trên cơ sở kim loại Ni vẫn tỏ ra có nhiều ưu việt do hoạt tính tốt và giá thành rẻ. Quá trình được

thực hiện dưới áp suất từ 1-100 atm và nhiệt độ trong khoảng 250-500°C. Sản xuất methane theo con đường này là cơ sở của khái niệm Power-to-Gas (P2G). Quá trình P2G sử dụng thiết bị điện phân để chuyển đổi điện thừa từ các nguồn điện thặng dư thành hydro. Hydro có thể được sử dụng ngay lập tức hoặc chuyển hóa thành methane bằng cách tương tác với CO₂ trong bước tiếp theo. Đầu tiên, Tập đoàn ZSW (Đức) xây dựng ở Stuttgart (Đức) một công ty sản xuất methane sử dụng công suất điện 250 kW để sản xuất hydro, sau đó công nghệ này đã được áp dụng để xây dựng một nhà máy P2G cho Công ty Audi AG (Đức, chuyên sản xuất xe ô tô hạng sang Audi) sử dụng công suất điện 6.300 kW tại Werlte (Đức). Nồng độ khí methane trong sản phẩm nhận được đạt trên 99%, thích hợp cho các quá trình đòi hỏi độ tinh khiết methane cao. Năm 2013 nhà máy đi vào vận hành, hàng năm sản xuất 1.000 tấn khí methane và tiêu thụ 2.800 tấn CO₂ của nhà máy xử lý rác thải, tương đương khả năng hấp thụ của 220.000 cây sồi [6].

- Tương tác CO₂ với methane để tạo thành khí tổng hợp (CO₂ + CH₄ → 2CO + 2H₂), gọi là phản ứng reforming khô (Dry Reforming - DRM), diễn ra ở áp suất thường và nhiệt độ cao (800-1.000°C). Phản ứng này đã được biết từ lâu, nhưng những năm gần đây sự quan tâm tăng lên rất nhanh vì những ưu điểm đáng kể là giảm thiểu CO₂, góp phần bảo vệ môi trường, và tạo ra khí tổng hợp cho quá trình Fischer-Tropsch với tỷ lệ H₂/CO trong sản phẩm thích hợp cho đầu vào để tạo ra các hydrocarbon mạch dài [7]. Các chất xúc tác cho quá trình DRM vẫn là trên cơ sở Ni và Co hoặc kim loại quý, nhưng các chất xúc tiến thì khá đa dạng và cũng được mang trên các chất mang khác nhau. Với sự tài trợ của Chính phủ Đức, cuối năm 2015, Tập đoàn đa quốc gia Linde (trụ sở tại Ailen, được thành lập bởi sự sáp nhập giữa Linde AG của Đức và Praxair của Mỹ. Đây là công ty khí đốt công nghiệp lớn nhất thế giới) đã hợp tác với Tập đoàn BASF (trụ sở tại Đức, chuyên về hóa chất) và các đối tác xây dựng một xưởng pilot sản xuất khí tổng hợp thông qua quá trình DRM. Nguyên liệu cho quá trình sản xuất là CO₂ từ một cơ sở sản xuất công nghiệp, methane hoặc LPG, thậm chí cả naphtha. Trọng tâm của nghiên cứu tiếp theo là thương mại hóa quy trình sản xuất chất xúc tác trên cơ sở Ni để đáp ứng nhu cầu của quy trình công nghiệp DRM trong tương lai gần [8].

Vai trò của sinh khối

Sinh khối được coi là nguồn nguyên liệu để sản xuất NLSH. Hệ thống NLSH thứ nhất gồm ethanol và biodiesel (còn được gọi là NLSH thông thường) được sản xuất từ các nguồn lương thực - thực phẩm (mía,

sắn, ngô, các loại dầu thực vật, mỡ động vật...) đã góp phần thay thế một phần nhiên liệu khoáng, tuy nhiên sản lượng còn khá khiêm tốn. Cho đến năm 2015 sản lượng toàn cầu của NLSH thông thường mới đạt khoảng 60 triệu tấn/năm và từ đó đến nay không có dấu hiệu tăng trưởng. Như vậy, do một số nhược điểm, trong đó quan trọng nhất là cạnh tranh với lương thực và đất sản xuất lương thực, xu thế sản xuất NLSH thế hệ thứ nhất đã chững lại, nhường cho xu thế phát triển các NLSH bền vững hay tiên tiến (sustainable/advanced biofuels) được coi là NLSH thế hệ thứ hai. Loại NLSH này bắt đầu xuất hiện chỉ khoảng một thập kỷ trước đây, nhưng đến năm 2020 có thể cân bằng sản lượng với NLSH thông thường và tiếp tục tăng trưởng. Theo định nghĩa được nhiều người chấp nhận, NLSH tiên tiến là những nhiên liệu mà việc sản xuất chúng không cạnh tranh với sản xuất lương thực và/hoặc được sản xuất bằng những công nghệ tiến bộ để bảo đảm sức cạnh tranh về giá thành sản xuất. Hiện nay, việc nghiên cứu sản xuất NLSH tiên tiến được thực hiện ở nhiều trung tâm khoa học cũng như các công ty năng lượng, tuy nhiên, mới chỉ có một vài công nghệ được thương mại hóa ở quy mô khác nhau:

- Trước hết, thay vì ester hóa các acid béo và triglyceride trong dầu thực vật và mỡ động vật thành biodiesel (thế hệ thứ nhất), nhiều công ty năng lượng đã áp dụng các quy trình xử lý bằng hydro khác nhau như hydro hóa, hydro - đồng phân hóa (hydroisomerization), hydrocracking để nhận được các loại biodiesel, nhiên liệu phân lực, xăng chất lượng cao (không chứa oxy, lưu huỳnh, nitơ) [9].

- Hướng sản xuất NLSH tiên tiến khác đã bắt đầu được thương mại hóa là đi từ các sinh khối lignocellulosic (chứa cellulose cùng với lignin và hemicellulose). Đó là các sinh khối ở bất kỳ dạng nào (gỗ, cây cỏ, phế thải nông - lâm nghiệp, phế thải công nghiệp và sinh hoạt...), mỗi loại nguyên liệu đòi hỏi cách chế biến thích hợp riêng. Phế thải nông - lâm nghiệp và cây rừng là những loại sinh khối khó xử lý nhưng lại có tiềm năng lớn hơn nhiều so với dầu thực vật hay mỡ động vật. Ví dụ, ở Việt Nam phế thải nông nghiệp hàng năm cũng đến hàng chục triệu tấn. Nguồn sinh khối hết sức lớn là rừng trồng. Đây mới là nguồn sinh khối chủ lực trong tương lai để phát triển sản xuất NLSH tiên tiến cho nhân loại. Theo dự báo của Cơ quan năng lượng quốc tế IEA [10], đến năm 2050, sản lượng NLSH sẽ đạt khoảng 700 triệu tấn/năm (bằng khoảng 17% sản lượng dầu thô được khai thác hàng năm hiện nay) và để sản xuất chừng ấy nhiên liệu cần phải sử dụng khoảng 160 triệu ha đất trồng cây cho sinh khối.

- Phương pháp lên men sản xuất bioethanol từ các loại sinh khối là phế thải công nghiệp giấy, thực phẩm, chăn nuôi, chế biến gỗ, nông nghiệp... đã được áp dụng rộng rãi ở nhiều quy mô khác nhau. Quy trình gồm ba bước chính là tiền xử lý (để cải thiện khả năng tiếp cận enzyme), thủy phân (bằng enzyme để chuyển các polysaccharide thành các monomer glucose và xylose) và cuối cùng là lên men bằng các vi sinh vật khác nhau. Trong ba bước nêu trên thì bước tiền xử lý lý - hóa học lignocellulose là khó khăn nhất, vì vậy, thách thức đối với phương pháp này là phát triển nhiều công nghệ tiền xử lý hiệu quả hơn, phát triển và duy trì các vi sinh vật hoạt động ổn định (biến đổi gene) trong các hệ thống lên men ở quy mô thương mại và tích hợp các thành phần tối ưu vào tính toán giá thành của các hệ thống sản xuất. Trong khoảng thời gian 5 năm (từ 2013) sản lượng bioethanol từ các nguyên liệu lignocellulosic đã từ zero đạt 10 tỷ gallon, có khả năng đạt 15 tỷ gallon vào cuối năm 2018 [11].

- Hướng sản xuất NLSH tiên tiến gần đây được quan tâm và đã có bước thương mại hóa là nhiệt phân nhanh (Rapid Thermal Pyrolysis - RTP) được thực hiện trong môi trường không có oxy, ở nhiệt độ khoảng 500°C và áp suất thường. Khoảng 65-70% sinh khối có thể được chuyển thành sản phẩm lỏng gọi là dầu nhiệt phân/dầu sinh học (FPBO). VPI đã thử nghiệm nhiệt phân nhanh một số phế thải nông nghiệp (rơm rạ, bã mía, lõi ngô), đạt hiệu suất trên 50% FPBO, đáp ứng các tiêu chuẩn ASTM đối với loại dầu này [12]. Tập đoàn BTG đã xây dựng một nhà máy nhiệt phân nhanh phế thải từ quy trình sản xuất dầu cọ tại Malaysia công suất 2 tấn FPBO/giờ và một nhà máy nhiệt phân gỗ tại Hengelo (Hà Lan) công suất 120 tấn phế thải gỗ/ngày, hàng năm cho ra 24.000 tấn FPBO, đồng thời cung cấp 2.200 MWh điện cùng với 84.000 tấn hơi nước. Lượng CO₂ trong khí quyển được giảm tương ứng là 24.000 tấn/năm [13].

Dầu nhiệt phân có thể được sử dụng như nhiên liệu thô, hoặc chuyển hóa tiếp thành các sản phẩm cao cấp hơn chứa ít hoặc không chứa oxy bằng cách xử lý với hydro trong quá trình hydrodeoxygen hóa (HDO). Quá trình này đang rất được quan tâm nghiên cứu trên các hệ xúc tác khác nhau trên cơ sở các kim loại quý, kim loại chuyển tiếp dưới dạng đơn hoặc đa cấu tử. Kết quả nghiên cứu chung của VPI và các đối tác Đức đã cho thấy xúc tác lưỡng kim loại Ni-Co mang trên zeolite ZSM-5 thể hiện hoạt độ cao, độ chuyển hóa FPBO đạt 39% và nhiệt trị của sản phẩm tăng từ 23,6 lên 33,9 MJ/kg [14]. Trong khi quá trình HDO đang trong giai đoạn nghiên cứu để thương mại hóa thì xuất hiện hướng sử dụng FPBO khá hấp dẫn là trộn vào phân đoạn VGO (gasoil chân không) làm nguyên liệu

cho quá trình cracking xúc tác FCC (cracking tầng sôi) trong nhà máy lọc dầu. VPI đã thử nghiệm cách làm này và thu được kết quả đáng khích lệ. Bộ Năng lượng Hoa Kỳ hợp tác với Công ty đa quốc gia Petrobras (Brazil) [15] đã thử nghiệm cracking hỗn hợp pha trộn 5% và 10% FPBO với VGO; ở quy mô pilot cho thấy, với 5% FPBO, hiệu suất các sản phẩm sáng (xăng, LPG, LCO) không khác so với cracking 100% VGO; ở tỷ lệ 10% FPBO, hiệu suất các sản phẩm sáng có giảm nhưng không nhiều. Về hiệu quả kinh tế, quy trình công nghệ có tính khả thi khi mở rộng quy mô.

Vấn đề sản xuất H_2 và thu hồi CO_2

Hydro là cấu tử không thể thiếu trong đa số các quá trình sản xuất NLSH tiên tiến từ CO_2 và sinh khối. Hiện nay khoảng 96% hydro được sản xuất từ các nguyên liệu khoáng, chỉ 4% được sản xuất từ nước thông qua quá trình điện phân. Kỳ vọng của các nhà khoa học và các công ty năng lượng là sẽ tăng tỷ lệ hydro được sản xuất bằng điện phân với giá thành chấp nhận được trong những trường hợp cụ thể. Các dự án sản xuất methanol và methane từ CO_2 được nhắc đến ở trên đều lấy hydro từ thiết bị điện phân nước tại các nhà máy điện quy mô nhỏ sử dụng năng lượng tái tạo (năng lượng địa nhiệt, năng lượng mặt trời, năng lượng gió). Điện mặt trời đang trong xu thế rẻ dần. Đó là cơ sở để dự báo, trong tương lai không xa, quá trình hydro hóa CO_2 để sản xuất NLSH tiên tiến sử dụng hydro được điện phân bằng điện mặt trời (PV), và có thể cả điện gió, cũng như các dạng năng lượng tái tạo khác, trở nên khả thi ở quy mô khác nhau. Sinh khối cũng đang được quan tâm như là nguồn nguyên liệu sản xuất hydro thông qua quá trình khí hóa. Tính cạnh tranh của giá thành hydro được sản xuất thông qua quá trình này phụ thuộc vào giá khí thiên nhiên (sử dụng trong khí hóa tạo hydro) trên thị trường.

Nguồn CO_2 dồi dào nhất hiện nay là từ các nhà máy công nghiệp, trước hết là nhà máy nhiệt điện và nhà máy xi măng. Việc thu hồi các nguồn CO_2 này không khó, đã có sẵn nhiều công nghệ (ví dụ, công nghệ của hãng Aker), vấn đề là tìm cách giảm giá thành. Thu hồi CO_2 trong khí quyển với nồng độ trên 400 ppm cũng có tính khả thi về kỹ thuật. Chính khí quyển mới là nguồn cung cấp CO_2 trong tương lai để khép kín chu trình carbon và tạo nên bầu khí quyển trung tính carbon.

CO_2 cũng có mặt trong một số mỏ khí thiên nhiên, có những mỏ hàm lượng CO_2 rất cao. Ở Việt Nam có một số mỏ như vậy. Đây là nguồn CO_2 khả thi cho việc thu hồi và sử dụng để cung cấp cho các quá trình sản xuất NLTT.

Kết luận

NLTT (bao gồm NLSH tiên tiến) là một trong những giải pháp góp phần giảm thiểu quá trình ấm lên toàn cầu do phát thải CO_2 gây ra. Cho đến nay, sinh khối gần như là nguồn nguyên liệu duy nhất để sản xuất NLTT. Sự xuất hiện của ý tưởng “Nền kinh tế methanol” trong hơn một thập kỷ qua đã tạo ra xu thế thay đổi vai trò của CO_2 trong chu trình carbon trên bề mặt trái đất. Với sự tiến bộ của khoa học và công nghệ hóa học, bên cạnh việc phát triển sản xuất NLSH tiên tiến từ sinh khối, CO_2 đã bắt đầu được đối xử như cấu tử tái tạo nhiên liệu. Những thành tựu ban đầu của việc thu hồi CO_2 để tạo ra nhiên liệu đã chứng tỏ hướng đi này rất có triển vọng khả thi.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] http://www.ren21.net/wp-content/uploads/2018/06/178652_GSR2018_FullReport_web_-1.pdf.
- [2] G.A. Olah, et al. (2009), *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, Wiley-VCH: Weinheim, Germany, Second Edition.
- [3] Nguyen Le-Phuc, et al. (2018), “Reaction Kinetics”, *Mechanisms and Catalysis*, **124(1)**, pp.171-185, doi: 10.1007/s11144-017-1323-7.
- [4] Tri Van Tran, et al. (2017), “Application of NaA Membrane Reactor for Methanol Synthesis in CO_2 Hydrogenation at Low Pressure”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **16(4)**, pp.20170046.
- [5] <https://www.chemengonline.com/worlds-largest-single-train-methanol-to-olefins-plant-now-operating/?printmode=1>.
- [6] https://forschung-energiespeicher.info/en/news/aktuelles-einzelansicht/2/6_Megawatt-Anlage_geht_ans_Netz/.
- [7] Shalini Arora, et al. (2016), “An overview on dry reforming of methane: strategies to reduce carbonaceous deactivation of catalysts”, *RSC Adv.*, **6**, doi: 10.1039/C6RA20450C.
- [8] <https://www.linde-engineering.com/en/innovations/innovate-dry-reforming/index.html>.
- [9] <https://biorrefineria.blogspot.com/2015/09/hydrotreated-vegetable-oils-hvo.biorefineries.html>.
- [10] <https://www.oecd.org/berlin/44567743.pdf>.
- [11] <http://ethanolproducer.com/articles/15344/zero-to-10-million-in-5-years>.
- [12] Binh M.Q. Phan, et al. (2014), “Evaluation of the production potential of bio-oil from Vietnamese biomass resources by fast pyrolysis”, *Biomass and Bioenergy Journal*, **62**, pp.74-81.
- [13] <http://www.btgworld.com/en/rtd/technologies/fast-pyrolysis>.
- [14] Thuan Minh Huynh, et al. (2016), “Upgrading of bio-oil and subsequent co-processing under FCC conditions for fuel production”, *React. Chem. Eng.*, **1**, pp.239-251.
- [15] <https://mail.google.com/mail/u/0/#inbox?projector=1>.