

## نقش افزودنی‌ها در تشکیل هیدرات هیدروژن

لیلا لطفی، محمدتقی صادقی\*

تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران، دانشکده مهندسی شیمی

پیام نگار: Sadeghi@iust.ac.ir

### چکیده

ذخیره‌سازی مقادیر زیاد هیدروژن در فشارهای ایمن، عامل کلیدی در ایجاد یک اقتصاد مبتنی بر هیدروژن می‌باشد. در طی سال‌های اخیر، با گسترش اقتصاد هیدروژنی و خودروهای مجهز به پیل سوختی، نحوه ذخیره‌سازی و انتقال مقادیر هیدروژن، مشکلی اساسی در راه این برنامه بوده است. امروزه روش‌های ذخیره‌سازی بسیاری در دسترس هستند. بجز فناوری‌های کلاسیک از جمله فشرده‌سازی و مایع‌سازی، فناوری‌های در حال توسعه همچون ذخیره‌سازی براساس واکنش‌های شیمیایی (مانند آمونیاک)، و واکنش‌های فیزیکی (مانند نانو تیوب‌های کربن) نیز عمل ذخیره‌سازی را انجام می‌دهند. در کنار این فناوری‌ها، تکنولوژی جدیدی نیز در حال شکل‌گیری است که بر پایه کلتريت‌های هیدرات به‌عنوان منبع ذخیره‌سازی و حمل هیدروژن استوار است. در این مقاله سعی شده است به تفصیل امکان ذخیره‌سازی هیدروژن در هیدرات و مدل‌های ترمودینامیکی ارائه شده برای هیدرات هیدروژن بررسی گردد.

کلمات کلیدی: هیدرات، هیدروژن، تتراهیدروفوران، ذخیره‌سازی، مدل ترمودینامیکی

### ۱- مقدمه

مجموعه‌ای از عوامل مختلف از جمله محدودیت منابع فسیلی، تأثیرات منفی زیست محیطی، بهره‌گیری از منابع هیدروکربنی، افزایش قیمت سوخت‌های فسیلی، منازعات سیاسی و تأثیرات آن بر ارائه انرژی پایدار، از جمله دلایلی هستند که بسیاری از سیاستمداران و متخصصین مباحث انرژی و محیط زیست را در حرکت به سوی ایجاد ساختاری نوین مبتنی بر امنیت ارائه انرژی، حفظ محیط زیست و ارتقای کارایی سیستم انرژی وادار نموده است [۱].

بر این اساس، هیدروژن یکی از بهترین گزینه‌ها جهت ایفای نقش حامل انرژی در این سیستم جدید ارائه انرژی می‌باشد [۲]. از جمله ویژگی‌هایی که هیدروژن را از سایر گزینه‌های مطرح سوختی متمایز می‌کند، می‌توان به فراوانی، مصرف تقریباً منحصر به

فرد، انتشار بسیار ناچیز آلاینده‌ها، برگشت‌پذیر بودن چرخه تولید آن و کاهش اثرات گلخانه‌ای اشاره کرد [۱]. سیستم انرژی هیدروژنی بدلیل استقلال از منابع اولیه انرژی، سیستمی دائمی، پایدار، فناپذیر، فراگیر و تجدیدپذیر می‌باشد و پیش‌بینی می‌شود که در آینده‌ای نه چندان دور تولید و مصرف آن به‌عنوان حامل انرژی به سراسر اقتصاد جهانی سرایت کند و اقتصاد هیدروژنی تثبیت شود. با وجود این، نباید انتظار داشت که هیدروژن در بدو ورود از نظر قیمتی بتواند با سایر حامل‌های انرژی رقابت نماید [۳].

ذخیره‌سازی هیدروژن یکی از مشکلات اصلی در راه جلوگیری از گسترش اقتصاد هیدروژنی می‌باشد [۴]. روش‌های متعددی در دست بررسی می‌باشند که هدف اصلی در تمام این تکنولوژی‌های جدید کاهش دادن حجم هیدروژنی است که به صورت طبیعی در شرایط ترمودینامیکی اتمسفریک اشغال می‌کند [۵]. گاز هیدروژن چگالی

زیادی برای شکستن پیوند شیمیایی مورد نیاز است. از سوی دیگر در موادی که ذخیره‌سازی را از طریق جذب هیدروژن صورت می‌دهند دمای آزاد شدن هیدروژن معمولاً پایین است، با وجود این، این مواد ظرفیت ذخیره‌سازی پایینی دارند [۴].

یک نوع جدید هیدرات که به آن کلتریت هیدرات هیدروژن می‌گویند اخیراً گزارش شده است که در پیچه‌ای نو به سوی ذخیره‌سازی هیدروژن باز کرده است.

## ۲- کلتریت هیدرات

کلتریت<sup>۱</sup> ها دسته ای از شبکه‌های پیچیده و به‌طور غیرمعمول بزرگ‌اند که از کلمه یونانی کلترون<sup>۲</sup> به معنی مانع مشتق شده‌اند. وقتی کلتریت‌ها از مولکول‌های آب ساخته شوند هیدرات نامیده می‌شوند [۸]. هیدرات‌ها ترکیباتی ناپایدارند که به دلیل وجود حفره‌های خالی بزرگ در هسته ساختارشان، تمایل دارند به سرعت تجزیه شوند. اضافه شدن یک یا چند مولکول گاز درون حفره‌ها می‌تواند باعث پایداری ساختار هیدرات شود. اگر مولکول‌های گاز در ساختار کریستالی که به‌وسیله پیوند هیدروژنی نگهداشته شده اند، به دام بیفتند هیدرات گازی نامیده می‌شوند [۹].

در این نوع کریستال‌ها هیچ نوع پیوند شیمیایی بین مولکول‌های آب (میزبان) و مولکول‌های گاز محبوس شده (مهمان) بوجود نمی‌آید و پایداری کریستال هیدرات تحت تأثیر پیوند هیدروژنی بین مولکول‌های میزبان و نیروهای واندروالس که بین مولکول‌های (میزبان- مهمان) بوجود می‌آید قرار دارد [۱۰]. ذخیره‌سازی مقدار قابل توجهی از متان در ساختار هیدرات توانست جایگاهی برای این مواد جهت ذخیره‌سازی گازها بوجود آورد [۱۱] و پس از آن مطالعات بسیاری بر روی هیدرات‌های گازی مختلف از جمله هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت [۱۱].

در حقیقت ذخیره‌سازی هیدروژن در این نوع مواد از طریق محبوس شدن مولکول‌های هیدروژن درون قفسه‌های آب جامد اتفاق می‌افتد. قالب پیوندهای هیدروژنی آب می‌توانند قفسه‌های چند وجهی بسازند که در آن مولکول‌های گازی دیگر مهمان شوند و شبکه هیدرات را تشکیل بدهند [۱۲].

سه نوع عمده برای ساختارهای هیدرات وجود دارد:

1. Clathrate
2. Khlatron

بسیار کوچکی ( $0/098 \text{ kg/m}^3$ ) را نشان می‌دهد که این بدین معنی است که تنها توده کوچکی از این گاز حجم بسیار زیادی را اشغال می‌کند. همچنین هیدروژن، انرژی بسیار زیادی در جرم خود دارا می‌باشد که آن را به عنوان سوخت یا حامل انرژی، جذاب می‌نمایند. بنابراین نیاز است که هیدروژن به فرمی قابل دسترس تر در آید، برای مثال فشرده و مایع‌سازی یا به دام انداختن مولکول‌های هیدروژن طی واکنشی در ترکیبات دیگر توسط برهم کنش‌هایی قوی یا ضعیف مانند پیوندهای کووالانسی یا واندروالسی [۶].

کارایی فناوری‌های ذخیره‌سازی هیدروژن تنها به میزان ظرفیت هیدروژن ذخیره شده در یک جرم معین وابسته نیست، بلکه میزان انرژی خالص ذخیره شده مهم می‌باشد. بدین معنا که انرژی مورد نیاز برای تبدیل هیدروژن از حالت گازی به فرمت ذخیره شده و سپس انرژی مورد نیاز برای بازگرداندن هیدروژن از حالت ذخیره شده به شکل قبلی‌اش موضوع مهم و اصلی می‌باشد [۷]. تاکنون سه روش عمده برای ذخیره‌سازی هیدروژن معرفی گردیده است که عبارتند از فشرده‌سازی، مایع‌سازی و ذخیره‌سازی هیدروژن در جامدات.

فشرده‌سازی هیدروژن نیازمند فشارهای بسیار بالا می‌باشد و سوخت هیدروژن در این فشارها بایستی از امنیت کافی نیز برخوردار باشد که این خود چالشی بزرگ برای این روش ذخیره‌سازی است. همچنین، انرژی مصرفی بالایی که برای مایع‌سازی هیدروژن مورد نیاز است عملاً این نوع ذخیره‌سازی را از لحاظ اقتصادی غیر عملی می‌سازد. بنابراین بیشترین توجهات به سوی مواد جامد برای ذخیره‌سازی هیدروژن معطوف گشته است [۳].

به‌صورت کلی، ذخیره‌سازی هیدروژن در مواد جامد توسط دو فرایند زیر صورت می‌گیرد:

۱. واکنش‌های شیمیایی، که در آن هیدروژن با ماده‌ای شیمیایی واکنش می‌دهد و به ترکیبی جدید مبدل می‌گردد.

۲. جذب، که در آن هیدروژن در ماده‌ای جامد جذب می‌گردد. موادی که هیدروژن به‌صورت واکنش شیمیایی در آنها ذخیره می‌گردد عبارتند از: هیدریدهای فلزی، هیدریدهای بین فلزی و نیتریدها. در این میان، موادی که خاصیت ذخیره‌سازی بالای هیدروژن دارند، معمولاً دارای دمایی در حدود ۱۰۰ درجه سلسیوس یا بالاتر برای آزادی هیدروژن می‌باشند که بر اثر آن انرژی بسیار

حفره‌های کوچک بوسیله هیدروژن اشغال می‌شوند، درحالی‌که در  $7.0 \text{ MPa}$ ،  $1.21\%$  از حفره‌های کوچک توسط مولکول‌های هیدروژن اشغال می‌گردند. این مطلب نشان داد که بیشتر از یک هیدروژن توانسته است حفره‌های کوچک را در شرایط فشار بالا پر کند [۱۳].

### ۳-۱- هیدرات هیدروژن خالص

دیادین<sup>۴</sup> و همکارانش اولین هیدرات ساده هیدروژن را نشان دادند. اگرچه ساختار هیدرات تهیه شده توسط دیادین به وسیله تجزیه نوری تایید نشد، اما تشکیل کلتریت‌های هیدرات از منحنی تعادل سه فازی محلول (آب + هیدرات + بخار) استنتاج گردید [۱۴]. در سال ۲۰۰۲ مائو<sup>۵</sup> و همکارانش، مطالعات مولکولی جزئی را بر روی سیستم  $(\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2)$  تحت فشار آغاز کردند. تحقیقات در طی این سال‌ها نشان دادند که مولکول‌های هیدروژن برای تشکیل هیدرات هیدروژن بایستی به این گونه عمل کنند که به‌عنوان رقیق‌کننده در مخلوط گاز شرکت کنند و ضمن کاهش دادن فشار جزئی ترکیب حاصل بتوانند حفره‌های کوچک هیدرات را پر کنند، زیرا مولکول هیدروژن مولکول کوچکی است و به تنهایی نمی‌تواند شبکه‌ای پایدار از هیدرات را در دمایی ثابت به وجود آورد [۱۲]. اگرچه ووس<sup>۶</sup> و همکارانش نزدیک به یک دهه زودتر بر روی این سیستم مطالعه کرده بودند، اما فشار زیادی در حدود  $1 \text{ GPa}$  را مورد استفاده قرار داده بودند، که مائو توانست شرایط تشکیل مناسب‌تری را برای هیدرات هیدروژن ارائه دهد [۱۵]. مائو، کریستال‌های هیدرات هیدروژن خالص را در بازه فشاری  $(200 - 180) \text{ MPa}$  و دمای  $249 \text{ K}$  تشکیل داد و در حقیقت او بود که توجهات بسیاری را به سوی هیدرات هیدروژن به‌عنوان ماده‌ای برای ذخیره‌سازی هیدروژن جلب نمود [۱۲].

مائو و همکارانش یک پیل آهنی لوزی شکل را در فشار حدود  $\text{MPa}$   $300$  تنظیم کردند و هنگامی که پیل به سرمای  $250 \text{ K}$  رسید، فاز کریستالی جدیدی شروع به رشد کردن در حد فاصل بین هیدروژن و فاز مایع آبی شروع به رشد کرد. با استفاده از تجزیه واگرایی پرتو ایکس، این فاز کریستالی جدید به‌عنوان ساختار SII کلتریت

۱. ساختار SI که در آن ۴۶ مولکول آب دو پنج وجهی دوازده سطحی ( $5^{12}$ ) و شش چهار وجهی را در یک پیلول واحد می‌سازند.

۲. ساختار SII که دارای ۱۳۶ مولکول آب در پیل واحد خود می‌باشد و متشکل از سه حفره  $5^{12}$  و دو  $4^3 5^6 6^3$  و یک قفسه  $5^{12} 6^4$  می‌باشد.

۳. ساختار SH که دارای ۳۴ مولکول آب با سه شکل  $5^{12}$  دو  $4^3 5^6 6^3$  و یک  $5^{12} 6^8$  در یک پیل واحد می‌باشد [۱۳].

شکل‌گیری انواع ساختارهای کریستالی هیدرات به اندازه مولکول مهمان بستگی دارد. برای مثال مولکول‌های متان و اتان ساختار SI، و مولکول‌های بزرگتر مانند سیکلوپنتان در حضور مولکول متان ساختار SH را می‌سازند. در مقایسه با سایر گازها مولکول هیدروژن با قطر  $2/72 \text{ \AA}$  برای تشکیل ساختار هیدرات کوچک به نظر می‌آید [۱۴].

### ۳-۲- کشف هیدرات هیدروژن

تا سال‌های اخیر تصور می‌شد که امکان تشکیل هیدرات هیدروژن به دلیل کوچک بودن اندازه مولکول‌های آن وجود ندارد. اما بعدها مشخص گردید که هیدروژن توانایی تشکیل ساختار SII هیدرات در دماهای پایین و فشارهای بسیار بالا را داراست [۱۱]. برای اولین بار در سال ۱۹۸۵ لونین<sup>۱</sup> و استیونسن<sup>۲</sup> مطالعاتی را بر روی هیدرات هیدروژن ساده آغاز کردند. مدل لونین و استیونسن تنها به هیدروژن اجازه می‌داد که به‌صورت منفرد حفره‌های کوچک و بزرگ هیدرات SII را اشغال کند. در سال ۱۹۹۴ یوداچین<sup>۳</sup> و همکارانش مطالعاتی را در زمینه هیدرات‌های دوبل در فشارهای بالا آغاز کردند. در این مدل دو مولکول مهمان متفاوت مانند هیدروژن و هلیوم همراه با تتراهیدروفوران (THF) و هگزا فلوروفسفریک اسید  $\text{HPF}_6$  مولکول هیدرات را تشکیل دادند. یوداچین و همکارانش دریافتند که برای تشکیل ساختار SII تحت شرایط آزمایشگاه مولکول‌های بزرگتر ( $\text{THF}, \text{HPF}_6$ ) بایستی حفره‌های بزرگ  $5^{12} 6^4$  را اشغال کنند و مولکول‌های کوچکتر حفره‌های کوچک  $5^{12}$  را با درجات مختلف پر کردن، اشغال نمایند [۱۲].

یوداچین و همکارانش اثبات کردند که در فشار  $350 \text{ MPa}$ ،  $91\%$  از

4. Dyadin  
5. Mao  
6. Vos

1. Luninen  
2. Stevenson  
3. Udachin

هیدروژن دارد. اولاً ماده ذخیره‌کننده آب خالص است. وقتی که هیدروژن از هیدرات آزاد می‌گردد تنها محصول جانبی آن (آب) هیچ تأثیر مضر ندارد، قابل استفاده مجدد است و با پیل سوختی هیدروژن سازگار می‌باشد. ثانیاً شکل‌گیری و تجزیه سینتیکی آن بسیار سریع می‌باشد. هیدرات هیدروژن نشان می‌دهد که می‌تواند به صورت کامل به فرم پودرهای یخ در عرض یک دقیقه یا به فرم قطعه یخی جامد در عرض یک ساعت تبدیل شود. از این گذشته به دلیل اینکه هیدروژن به فرم مولکولی ذخیره می‌شود به هیچ واکنش شیمیایی برای آزادسازی هیدروژن نیازی نیست و انرژی پیوند آن کوچک است، بنابراین انرژی تشکیل آن قابل اغماض می‌باشد. در پایان، آب به آسانی در دسترس و ارزان است [۱۲].

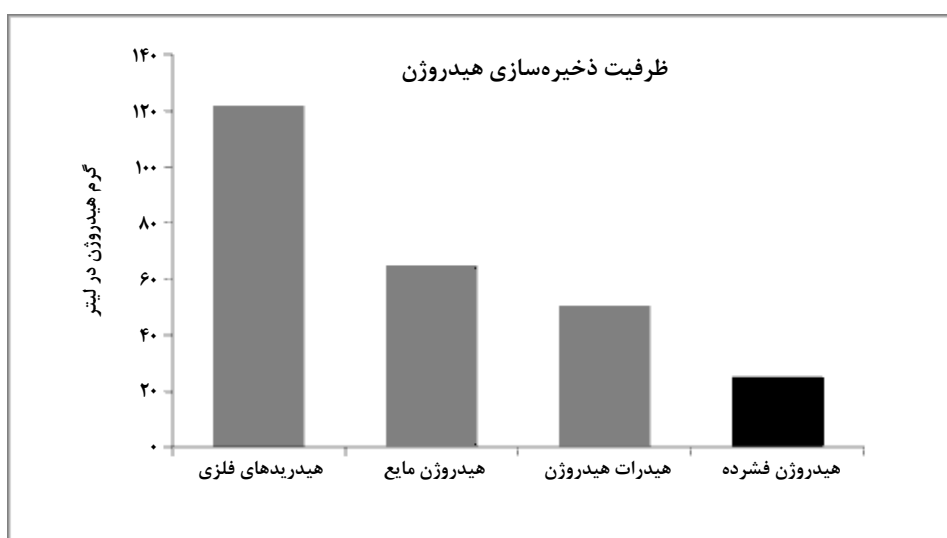
با این حال، یک اشکال بزرگ کلتريت هیدرات هیدروژن برای ذخیره کردن هیدروژن، شرایط تشکیل آن است. به عنوان مثال ۲۰۰ MPa در ۲۷۳ K. شرایط فشار بالا برای تشکیل هیدرات هیدروژن، محدودیتی اجباری برای کاربرد سودمند آن بوجود آورده است. همچنین برای پایداری هیدرات هیدروژن در فشارهای پایین، دمایی زیر ۱۶۰ K مورد نیاز است. از این رو تلاش‌های بسیاری بعد از مائو انجام گرفت تا شرایط تشکیل هیدرات هیدروژن آسانتر گردد، یک راه برای حل این مشکل تشکیل هیدرات‌های هیدروژن مخلوط است [۱۵].

هیدرات با پارامتر شبکه بندی ۱۷/۰۴A شناسایی شد. علاوه بر این اندازه گیری‌های اسپکتروسکوپی رامان انجام گرفته وجود مدل‌های هیدروژن مرتعش را در فاز کلتريت نشان دادند [۱۲].

بر اساس آزمون رامان برای هیدروژن (H-H) در هردو فاز سیال و هیدرات، همچنین از نسبت حجمی فازها در پیل آهنی لوزی شکل، مائو و همکارانش نسبت هیدروژن به آب را در حدود ۰/۴۵ در فاز کلتريت محاسبه کردند. با این نسبت  $H_2:H_2O$  مائو و همکارانش ترکیبات متفاوتی را که هیدروژن بتواند حفره‌های کوچک و بزرگ را اشغال نماید آنالیز کردند و نتیجه گرفتند که بیشترین احتمال ترکیب فضایی این است که دو مولکول هیدروژن در حفره‌های کوچک و چهار مولکول هیدروژن در حفره‌های بزرگ قرار گیرند. اگرچه اشغال دوتایی پیش از آن برای مولکول مهمانی چون  $N_2$  مشاهده شده بود، اما هیدرات هیدروژن اولین گزارش مربوط به قرار گرفتن بیش از دو مولکول را در یک زمان در یک حفره کلتريت هیدرات نشان داد [۱۲].

مائو گزارش داد که هیدروژن ظرفیت ذخیره‌سازی برابر با ۵٪ وزنی هیدرات را داراست. این میزان ذخیره‌سازی هیدرات با دیگر روش‌های ذخیره‌سازی هیدروژن می‌توانست قابل رقابت باشد. در شکل (۱) ذخیره‌سازی هیدروژن در روش‌های مختلف مورد مقایسه قرار گرفته است [۱۶].

هیدرات هیدروژن ساده مزیت‌های بسیاری به عنوان ماده ذخیره ساز

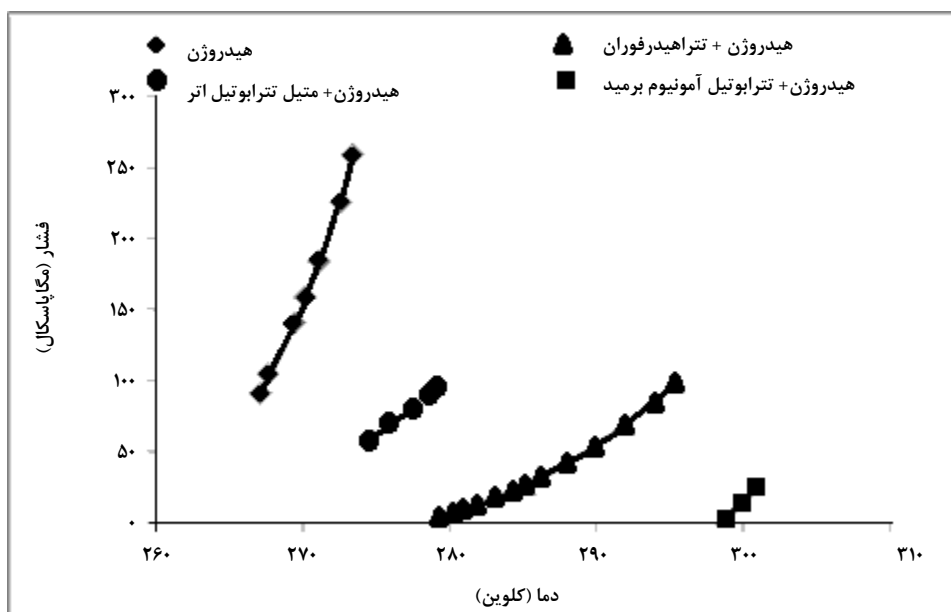


شکل ۱- ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در روش‌های متفاوت

## ۲-۳ هیدرات هیدروژن ترکیبی

بعد از گزارشات اولیه پیرامون هیدرات هیدروژن که توسط مائو ارائه شده بود، فلوتورس<sup>۱</sup> و همکارانش دریافتند که افزودن مقدار کمی تترا هیدروفوران فشار تشکیل را به شدت کاهش می‌دهد. کاهش جمله فشار به این گونه صورت می‌گرفت که چون مولکول‌های تترا هیدروفوران قابلیت پرکردن حفره‌های بزرگ را در ساختار SII هیدرات داشتند هیدرات هیدروژن در شرایط راحت تری می‌توانست پایدار گردد [۱۶]. بر همین اساس، روتو<sup>۲</sup> و همکارانش، هیدرات ترکیبی هیدروژن و تتراهیدروفوران را در محدوده فشار (۱۶-۲) مگاپاسکال با ترکیب درصد تتراهیدروفوران در فاصله (۰/۱۱۹۲ - ۰/۱۰۹) اندازه گرفتند [۱۷]. اندرسون<sup>۳</sup> و همکارانش همین هیدرات را در فشارهای ۴۵-۵ مگاپاسکال و درصدهای مولی (۰/۰۵۹ - ۰/۰۰۱) سنتز کرده و داده‌های خود را گزارش نمودند [۱۸]. پس از آن هاشیموتو<sup>۴</sup>، استروبل<sup>۵</sup> و دیگران روش‌های متفاوتی را برای سنتز هیدرات هیدروژن ترکیبی همراه با تترا هیدروفوران به کار بستند، آنها در گزارشات خود میزان ذخیره‌سازی هیدروژن در این کلتريت‌های هیدرات را حداکثر ۱٪ وزنی برآورد

کردند [۱۹ و ۲۰]. همچنین اگاتا<sup>۶</sup> و همکارانش علاوه بر هیدرات هیدروژن ترکیبی با تترا هیدرو فوران هیدروژن‌های ترکیبی دیگری همچون تری متیل آمین را مورد بررسی قرار دادند [۲۳-۲۱]. از آن پس، هیدرات‌های هیدروژن ترکیبی دیگری با ساختارهای متفاوت مورد بررسی قرار گرفتند، از جمله (هیدرات SH هیدروژن + متیل تترا بوتیل اتر (MTBE))، (هیدرات SI هیدروژن + دی اکسیدکربن (CO<sub>2</sub>)) و (شبه هیدرات هیدروژن + تترا بوتیل آمونیوم برمید (TBAB)). در شکل (۲) محدوده پایدارای هیدرات هیدروژن خالص و برخی هیدرات‌های ترکیبی آن آورده شده است [۱۲]. همانطور که در شکل (۲) مشخص است افزودن پیش برنده‌ها تاثیر بسیار زیادی در کاهش فشار تشکیل هیدرات هیدروژن در یک دمای معین دارد و از این رو می‌تواند نقش مفیدی در جریان ذخیره‌سازی هیدروژن در هیدرات ایفا نماید. اما به دلیل اینکه این شرایط پایدار در اثر پرشدن حفره‌های بزرگ توسط مولکول‌های پیش برنده اتفاق می‌افتد، میزان درصد وزنی هیدروژن در کلتريت هیدرات ترکیبی نسبت به هیدرات هیدروژن خالص کاهش می‌یابد. در جدول (۱) میزان کاهش ذخیره‌سازی به خوبی قابل مشاهده می‌باشد.



شکل ۲- شرایط تشکیل هیدرات‌های هیدروژن [۱۲]

1. Florusse

2. Rovetto

3. Anderson

4. Hashimoto

5. Strobel

6. Ogata

## جدول ۱- ظرفیت ذخیره‌سازی هیدروژن در هیدرات‌های هیدروژن خالص و هیدرات‌های هیدروژن ترکیبی

و مقایسه آن با اهداف سازمان انرژی آمریکا (DOE) در سال ۲۰۱۰ [۱۲]

مشخصات	SH H <sub>2</sub>	SH H <sub>2</sub> +THF	SH H <sub>2</sub> + MTBE	DOE(2010)
درصد وزنی (wt%)	۳/۸	۱/۰۵	۱/۴۲	۶
حجمی (g/L)	۳۱/۳	۱۰/۴۴	۱۳/۰۱	۴۵
فشار تشکیل در ۲۷۰ کلوین (MPa)	۲۰۰	۷۰	۱۰۰	۱۰

فعل و انفعالات (مهمان- مهمان) و تغییر شکل شبکه بهبود بخشند. در حالیکه هنوز به فرض و احتمال کروی شکل بودن مولکول‌ها تکیه می‌کنند.

شواهد آزمایشگاهی و نتایج نظری که از سال ۲۰۰۴ به این سو درباره هیدرات‌های هیدروژن ارائه شده‌اند، امکان وجود اشغال چندتایی حفره‌های هیدرات را پیشنهاد میکنند. بنابراین مارتین<sup>۴</sup> و همکارانش مدلی که مورد استفاده قرار دادند مدلی اصلاح شده از مدل (واندروالس- پلاتیو) بود که توانایی در نظر گرفتن اشغال چندتایی حفره‌های هیدرات را داشت.

آنها برای توسعه مدل خود، از حل تعادلات فازی استفاده کردند. براین اساس فوگاسیته آب در دو فاز هیدرات و سیال مساوی در نظر گرفته شدند.

$$f_w^H(T, P) = f_w^\pi(T, P, x) \quad (1)$$

برای حل این شرط فوگاسیته آب در هیدرات با معادله (۲) محاسبه شد:

$$f_w^H(T, P) = f_w^\beta(T, P) \exp\left(\frac{-\Delta\mu_w^H(T, P)}{RT}\right) \quad (2)$$

در معادله دوم  $f_w^H$  فوگاسیته شبکه خالی هیدرات فرضی است. اختلاف پتانسیل شیمیایی بین هیدرات خالی و پر  $\Delta\mu$  برپایه نظریه ترمودینامیکی (واندروالس-پلاتیو) محاسبه شد.

$$\Delta\mu_w^H(T, P) = -RT \sum_m v_m \ln(1 - \sum_j \theta_{mj}) \quad (3)$$

4. Martin

سازمان انرژی آمریکا در راستای گسترش جامعه هیدروژنی برنامه‌ای را برای ذخیره‌سازی هیدروژن تعریف کرده است. در جدول (۱) مقایسه‌ای بین هیدرات‌های هیدروژن و چشم‌انداز این سازمان در سال ۲۰۱۰ انجام گرفته است.

در زمینه مدل‌سازی‌های انجام گرفته در مورد هیدرات‌های هیدروژن همچون سایر هیدرات‌ها از مدل واندروالس پلاتیو بیشتر استفاده شده است. یکی از فرضیات مورد استفاده در مدل (واندروالس- پلاتیو)<sup>۱</sup> تشابه کروی به‌منظور محاسبه پتانسیل شیمیایی بین مولکول‌های مهمان و شبکه هیدرات می‌باشد. در شبیه‌سازی دینامیک مولکولی هیدرات‌های متان و دی اکسید کربن، چیاو<sup>۲</sup> و همکارانش تخمین زدند که خطای بوجود آمده با در نظر گرفتن این فرضیه ناچیز است و تاثیر مهمی در محاسبات ندارد، اما خطای منتج شده از فرضیه در نظر نگرفتن فعل و انفعالات (مهمان- مهمان) و تغییر شکلی که در نتیجه حضور مهمان در شبکه اتفاق می‌افتد، شدیداً صحت و قابلیت اجرای مدل را محدود خواهد کرد.

نتایج مشابهی که کلادا و ساندلر<sup>۳</sup> با محاسبه مفصل ثابت‌های لانگمویر هیدرات‌های متان در محاسبات ab initio به آن رسیدند، به این صورت بود که خطای یه‌دست آمده با در نظر گرفتن فرضیه تشابه کروی در حدود ۰/۸٪ و خطای یه‌دست آمده در اثر فرضیه نادیده گرفتن فعل و انفعالات (مهمان- مهمان) و تغییر شکل ناشی از آن در حدود ۲۴۰٪ بود. به همین دلیل بسیاری از مدل‌های اخیر تلاش کردند تا مدل (واندروالس- پلاتیو) اصلی را با در نظر گرفتن

1. Van Der Waals-Platteeuw

2. Chialvo

3. Klauda & Sandler

## ۴- نتیجه‌گیری

در این مقاله به‌صورت جامع به بررسی هیدرات‌های هیدروژن به‌عنوان ماده‌ای جدید جهت ذخیره‌سازی هیدروژن پرداخته شده‌است و همچنین مدل‌های ارائه شده در این زمینه مورد بحث قرار گرفته‌است. با توجه به گزارش‌ها مبنی بر میزان ذخیره‌سازی در حدود ۵٪ وزنی هیدروژن در هیدرات، چشم‌انداز مناسبی برای این ماده در آینده دیده می‌شود.

تتراهیدروفوران (THF) اولین پیش‌برنده پیشنهادی برای کلتريت هیدرات‌های SHI است، که یکی از پیش‌برنده‌های با تأثیر قوی در کاهش فشار تشکیل هیدرات می‌باشد. تشکیل هیدرات‌های هیدروژن در حضور پیش‌برنده‌هایی چون تتراهیدروفوران شرایط تشکیل را به شدت بهبود می‌بخشد، با وجود این، میزان ذخیره هیدروژن در کلتريت هیدرات‌ها تا ۱٪ وزنی کاهش می‌یابد که این کاهش به دلیل پرشدن حفره‌های بزرگ هیدرات به‌وسیله مولکول‌های پیش‌برنده می‌باشد. تحقیقات بر روی هیدرات‌های هیدروژن و پیش‌برنده‌های مختلف که شرایط تشکیل مناسب‌تر و ذخیره‌سازی بیشتری داشته باشند، همچنان ادامه دارد.

## مراجع

- [1] Andreas, Z.T., "Hydrogen storage methods". Nature. 91,157-172 (2004).
- [2] Schuth, F., "Hydrogen and hydrates". Nature. 434, 712-713 (2005).
- [3] Hu, Y.H., Ruckenstein, E., "Clathrate Hydrogen Hydrate-A Promising Material for Hydrogen Storage Anew". Chem. 45, 2011 - 2013 (2006).
- [4] Profio, P. D., Arca, S., Rossi, F., Filipponi, M., "Comparison of hydrogen hydrates with existing hydrogen storage technologies: Energetic and economic evaluations". Hydrogen energy.34, 9173 - 9180 (2009).
- [5] Sahaym, U., Grant Norton, M., "Advances in the application of nanotechnology in enabling a 'hydrogen economy'". Materials Science.43, 5395- 5399 (2008).
- [6] Arca, S., Di Profio, P., Germani, R., Savelli, G., "Surfactant promoting effects on clathrate hydrate formation: are micelles really involved?" Chemical Engineering Science, 60, 4141-4146 (2005).
- [7] Arca, S., Di Profio, P., Germani, R., Savelli G., "Novel nanostructured media for gas storage and transport: clathrate hydrates of methane and hydrogen". Fuel Cell Science and Technology, 4, 49-55 (2007).

در این معادله  $v_{mj}$  تعداد حفره‌های نوع  $m$  در هر مولکول آب در شبکه هیدرات و  $\theta_{mj}$  کسری از حفره‌های نوع  $m$  است که توسط مولکول‌ها اشغال شده‌اند. این کسر توسط نسبت جذب سطحی لانگمویر محاسبه شده‌است. اگر یک مولکول برای هر حفره در نظر گرفته شود نسبت لانگمویر به شکل معادله (۴) است.

$$\theta_{mj}(T, P) = \frac{C_{mj}(T)f_j(T, P)}{1 + \sum_i C_{mi}f_i(T, P)} \quad (4)$$

مارتین در نظر گرفت که اگر هندسه کروی فرض شود و فعل و انفعالات بین مولکول‌های میهمان و میزبان توسط تابع پتانسیل کیهارا یا تابع پتانسیل (۶-۱۲) لنارد جونز محاسبه شوند، ثابت لانگمویر  $C_{mj}$  توسط معادلات (۵) تا (۷) محاسبه می‌شود [۲۵].

$$C_{mi}^{gl} = \frac{4\pi}{kT} \int_0^{R_{cell} - a} \exp(W(r)/kTr^2 dr \quad (5)$$

$$W(r) = 2z\epsilon \left[ \frac{\sigma^{12}}{R_{cell}^{11}r} \left( \delta^{10} + \frac{a}{R_{cell}} \delta^{11} \right) - \frac{\sigma^6}{R_{cell}^5 r} \left( \delta^4 + \frac{a}{R_{cell}} \delta^5 \right) \right] \quad (6)$$

$$\delta^N = \left[ \left( 1 - \frac{r}{R_{cell}} - \frac{a}{R_{cell}} \right)^{-N} - \left( 1 + \frac{r}{R_{cell}} - \frac{a}{R_{cell}} \right)^{-N} \right] / N \quad (7)$$

تابع پتانسیل کیهارا زمانی که پارامتر شعاع هسته  $a$  برابر صفر باشد با تابع پتانسیل (۶-۱۲) لنارد جونز برابر خواهد بود و بنابراین معادلات بالا برای هر دو تابع پتانسیل می‌توانند به کار گرفته شوند.

پارامترهای مورد نیاز برای تابع پتانسیل کیهارا، عدد کئوردیناسیون  $z$ ، شعاع حفره پیل  $R_{cell}$ ، فاصله هسته از پتانسیل صفر  $\delta$ ، انرژی ویژه  $\epsilon$  و شعاع هسته  $a$  می‌باشد. علاوه بر مارتین سعیده بابایی و همکارانش نیز روشی را برای مدل‌سازی هیدرات‌های هیدروژن  $H$  مورد استفاده قرار دادند که از معادله حالت والدراما پتل تجا (VPT) به همراه قانون اختلاط غیر وابسته به چگالی (NDD) در مدل (واندروالس-پلاتیو) برای پیش‌بینی شرایط تعادلی آب و هیدروژن بهره برده است [۲۵].

- [8] Yoshioka, H., Ota, M., Sato, Y., Watanabe, M., Inomata, H., Smith, R. L., Peters, C. J., "Decomposition Kinetics and Recycle of Binary Hydrogen-Tetrahydrofuran Clathrate Hydrate", *Aiche*.57, 265- 272 (2010).
- [9] Sloan, E.D., Koh, C.A., "Clathrate Hydrates of Natural Gases", third edition CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton (2008).
- [10] Kim, D.Y., Park, Y., Lee, H., "Tuning clathrate hydrates: Application to hydrogen Storage". *Catalysis today* 120, 257-261 (2007).
- [11] Lang, X., Fan, S., Wang, Y., "Intensification of methane and hydrogen storage in clathrate hydrate and future prospect", *Gas Chemistry* , 19, 203–209 (2010).
- [12] Mao, W.L., Mao, H.K., "Hydrogen storage in molecular compounds". *Nat.Acad.Sci. USA* 101(3), 708-710 (2004).
- [13] Strobel, T.A., Koh, C.A., Sloan, E.D., "Thermodynamic prediction of various tetra hydrofuran and hydrogen clathrate hydrates". *Fluid phase Equilib.* 280, 61-67 (2009).
- [14] Dyadin, Y.A., Larionov, E.G., Aladko, E.Y., Zhurko, F.V., Mikina, T.V., Komarov, V.Y., Grachev, E.V., "Clathrate formation in water-noble gas system at high pressures". *Struct.Chem.*40, 790-795 (1999).
- [15] Vos, L.W., Finger, R. J., Hemtey, and Mao Ho-Kwang, *Phys. Rev. Lett.*, 71, 3150-3153 (1993).
- [16] Strobel, T.A., Koh, C.A., Sloan, E.D., "Thermodynamic predictions of various tetrahydrofuran and hydrogen clathrate hydrates". *Fluid Phase Equilib* 280, 61–67 (2009).
- [17] Florusse, L.J., Peters, C.J., Schoonman, J., Hester, K.C., Koh, C.A., Dec, S.F., Marsh, K.N., Sloan, E.D., "Stable low-pressure hydrogen clusters stored in a binary clathrate hydrate". *Science* 306, 469-471 (2004).
- [18] Rovetto, L.J., Schoonman, J., peters, C.J., *Proceedings Of the 5th International Conference on gas hydrates(ICGH5)*. Trondheim, Norway, June 12-16, 2005.Tapir Academic Press, Trondheim, Norway, P.5031 (2005).
- [19] Anderson, R., Chapoy, A., Tohidi, B., "Phase relation and Binary clathrate hydrate formation in the system H<sub>2</sub>+THF+H<sub>2</sub>O". *Langmuir* 23, 3440-3444 (2007).
- [20] Hashimoto, S., Sugahara, T., Sato, H., Ohgaki, K., "Thermodynamic stability of H<sub>2</sub>+tetrahydrofuran mixed gas hydrate in nonstoichiometric aqueous solutions". *J. Chem. Eng. Data* 52, 517-520 (2007).
- [21] Strobel, T.A., Taylor, C.J., Hester, K.C., Dec, S.F., Koh, C.A., Miller, K.T., Sloan, E.D., "Molecular Hydrogen Storage in Binary THF-H<sub>2</sub> Clathrate Hydrates". *J. Phys. Chem. B* 110, 17121-17125 (2006).
- [22] Ogata, K., Tsuda, T., Amo, S., Hashimoto, S., Sugahara, T., Ohgaki, K., "Hydrogen storage in trimethylamine hydrate: Thermodynamic stability and Storage Capacity of hydrogen+trimethylamine mixed semi-clathrate hydrate". *Chemical Engineering Science* 65.1616-1620 (2010).
- [23] Ogata, K., Hashimoto, S., Sugahara, T., Moritoki, M., Sato, H., Ohgaki, K., "Storage capacity of hydrogen in tetrahydrofuran hydrate". *Chemical Engineering Science* 63.5714-5718 (2008).
- [24] Tsuda, T., Ogata, K., Hashimoto, S., Sugahara, T., Moritoki, M., Ohgaki, K. "Storage capacity of hydrogen in tetrahydrothiophene and furan hydrate".. *Chemical Engineering Science* 64.4150-4154 (2009).
- [25] Martin, A., Peters, C.J., "Thermodynamic Modeling of Promoted Structure II Clathrate Hydrates of Hydrogen". *J. Phys. Chem., B.*, 113, 7548-7557 (2009).
- [26] Babae, S., Hashemi, H., javanmardi, J., "Equilibrium Condition of structure H Hydrates of Hydrogen in the presence of Hydrocarbon promoters". *National Iranian conference of Gas Hydrates* (2011).