

ОСОБЕННОСТИ ГИДРАТООБРАЗОВАНИЯ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Н.А. Шостак

nikeith@mail.ru

ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар, Российская Федерация

Аннотация

Рассмотрены физико-химические особенности процесса образования клатратных гидратов в сверхкритических условиях, когда гидратообразователь находится в состоянии, сочетающем свойства газа и жидкости. Показано, что в таких режимах существенно изменяются механизмы массопереноса, растворимости и нуклеации гидратной фазы вследствие высокой диффузионной способности и низкой вязкости сверхкритических флюидов, а также размытости межфазной границы. На основе анализа термобарических зависимостей и фазовых диаграмм предложено введение понятий псевдокритических термобарических параметров и псевдокритических условий гидратообразования, отражающих характер поведения многокомпонентных гидратообразующих систем вблизи критических состояний. Показано, что вклад каждого компонента в фазовое равновесие определяется не только его мольной долей, но и гидратообразующей способностью, обусловленной степенью взаимодействия с водным каркасом. Поляризуемость напрямую определяет индуцированное дипольное взаимодействие между молекулами гидратообразователя и льдоподобными ассоциатами молекул воды в структуре гидрата: чем выше поляризуемость, тем сильнее изменение степени кооперативности водородных связей. Это способствует формированию устойчивого клатрата, с увеличением размера молекулы и числа электронов ее поляризуемость растет. Введение псевдокритических параметров, взвешенных по молярной поляризуемости, расширяет применимость принципа соответственных состояний на область гидратных систем и обеспечивает сопоставимость экспериментальных и расчетных данных в широком диапазоне, включая сверхкритические условия. Вследствие скорректированных псевдокритических параметров для

Ключевые слова

Клатратные гидраты, сверхкритические флюиды, критическая точка, псевдокритические условия, термобарическое равновесие, фазовые переходы, гидратообразование

различных смесей возможно построение универсальных зависимостей, объединяющих данные для индивидуальных и многокомпонентных систем в едином безразмерном виде

Поступила 25.11.2025

Принята 08.05.2026

© Автор(ы), 2026

Введение. Изучение критического состояния веществ и соответствующих ему термобарических параметров важно при исследованиях вопросов сильного взаимодействия большого числа степеней свободы вблизи границы устойчивости. Отмечены общие черты, объединяющие критические точки жидкостей и другие фазовые переходы второго рода: определяющую роль в этих явлениях играет взаимодействие аномально растущих флуктуаций, которыми в других случаях обычно пренебрегают [1].

Критическое состояние соответствует слиянию областей стабильного, метастабильного и лабильного равновесий [2]. Классическая теория критических явлений основана на представлениях Д.В. Гиббса и Й.Д. Ван дер Ваальса, причем наиболее общая формулировка, включающая в себя и другие фазовые переходы второго рода, принадлежит Л.Д. Ландау [3].

В случае когда при фазовом переходе не изменяются значения энергии Гиббса, при нейтральных (безразличных) равновесиях, соответствующих фазовым переходам в азеотропных смесях, возможно изменение состава без изменения энтропии или внутренней энергии системы. Энтропия системы в состоянии безразличного равновесия имеет нестрогий условный максимум, энергия и термодинамические потенциалы Гиббса и Гельмгольца — нестрогий условный минимум, что реализуется в окрестностях критических точек.

Правило фаз Гиббса определяет только число сосуществующих, а не общее число фаз, которые могут быть в системе при различных условиях. Например, при высоких значениях давления существует множество модификаций льда, но в равновесии одновременно могут быть только три при определенных термобарических условиях в одной из тройных точек. Число сосуществующих жидких фаз не превышает числа компонентов, газообразная фаза, за редкими исключениями, одна.

Клатратные гидраты представляют собой кристаллические соединения, состоящие из льдоподобных ассоциатов молекул воды, образующих полость, внутри которой локализуются молекулы гидратообразователя. Описание равновесных термобарических параметров фазовых состояний клатратных гидратов важно при определении параметров процессов их образования и диссоциации, а также при расчетах основных физико-химических параметров гидратообразования.

Понятие критической точки, введенное Д.И. Менделеевым: точка на фазовой плоскости, в которой кривая фазового равновесия оканчивается. В клатратных системах, для которых более характерны пониженные температуры процесса гидратообразования, критическая точка находится там, где кривая упругости гидрата пересекает кривую давления пара гидратообразователя [4]. При определении условий пересечения кривых упругости паров гидратообразователя необходимо учитывать его насыщение водой.

Цель работы — предложить подход, учитывающий различные фазовые состояния гидратообразующих систем и позволяющий получать результаты с приемлемой точностью, поскольку именно такой подход требуется для определения равновесных термобарических условий гидратов с учетом особенностей сверхкритических условий.

Рассмотрена возможность описания процесса гидратообразования вблизи критических условий гидратообразователя с использованием физико-математической модели, связывающей параметры фазового равновесия с параметрами состояния гидратообразователя. В основу анализа положен принцип соответственных состояний, дополненный введением понятия псевдокритических термобарических параметров для многокомпонентных систем.

Материалы и методы. *Особенности сверхкритических условий для гидратообразования.* Традиционно процессы гидратообразования изучают при давлении и температуре, соответствующих газообразному или сжиженному состоянию гидратообразователя. Наиболее изученным из гидратообразователей можно полагать диоксид углерода. На практике сверхкритический диоксид углерода применяют, в основном, в пищевой промышленности [5]. Кроме того, в последнее время есть перспективы использования диоксида углерода в катализе, химии высокомолекулярных соединений и медицинской химии [6]. Однако в некоторых технических и геологических системах и другие гидратообразователи могут находиться в сверхкритическом состоянии. Это открывает новые аспекты фазовых равновесий, растворимости и механизма формирования гидратов, существенно отличающихся от традиционных условий.

Гидратообразование в сверхкритических условиях — процесс, существенно отличающийся от образования гидратов газов и жидких веществ ввиду уникальных свойств сверхкритических флюидов, которые сочетают характеристики жидкости и газа, особенно с учетом того, что при сверхкритических параметрах гидраты могут быть термодинамически нестабильны из-за температуры системы и разрушения водородных связей

в кристаллической решетке. Необходимо учитывать, что сверхкритические флюиды могут растворять большие объемы газа, а их низкая вязкость и высокий коэффициент диффузии ускоряют перемещение молекул, при этом четкая граница раздела фаз может отсутствовать. В сверхкритических условиях молекулы-гости могут взаимодействовать с льдоподобным каркасом сильнее, чем в обычных условиях, что будет приводить к искажению структуры гидратов, их нестабильности и проявлению метастабильных состояний (особенно, в пористых средах).

Сверхкритическое состояние характеризуется отсутствием границы между жидкой и газовой фазами и наличием уникальных свойств (высокой диффузионной способности, плотности, близкой к жидкостной), низкой вязкости [7]. В таком состоянии гидратообразователь может проникать в водную фазу с более высокой скоростью, чем в субкритических условиях, его растворимость может значительно возрасти.

Гидратообразование требует локального перенасыщения водной фазы молекулами гидратообразователя, что может быть достигнуто за счет высокой растворимости и давления [8]. Однако сверхкритическое состояние также влияет на межфазную границу за счет ее «размытости» и снижения межфазного натяжения, что затрудняет образование устойчивых зародышей гидратной фазы. В некоторых случаях формирование гидрата происходит преимущественно на межфазной границе между сверхкритическим флюидом и водой, особенно в системах с пористыми или капиллярными структурами.

Скорость образования гидратов при участии сверхкритических газов может как увеличиваться, так и уменьшаться в зависимости от гидродинамических условий, геометрии реакционного объема и дисперсности гидратообразующих фаз (включая стехиометричность молекул гидратообразователя и воды). При высоких давлениях наблюдается быстрое насыщение водной фазы, однако рост гидратной фазы может быть ограничен диффузией газа сквозь уже сформированный слой гидрата [9]. Морфология гидрата отличается более рыхлой, кристаллизующейся структурой с дефектами.

Диссоциация гидратов в среде сверхкритического газа также обладает спецификой. Ввиду высокой растворимости газа в воде и обратной диффузии равновесие может смещаться в сторону стабильности гидратной фазы даже при повышенной температуре [10]. Однако при снижении давления ниже критического возможен резкий переход к фазе газа и соответствующая нестабильность гидрата.

В сверхкритических условиях возможна частичная потеря кооперативности водородных связей, что приводит к смещению энергетического баланса образования гидрата: теплота образования уменьшается на 5...15 % по сравнению с докритическими условиями. Это подтверждает необходимость учета энергетического фактора при моделировании гидратообразования вблизи критических состояний.

Термобарические особенности гидратообразования в сверхкритических условиях. Гидратообразующая система может находиться в следующих фазовых состояниях: 1) газообразный гидратообразователь (водяной пар–лед); 2) газообразный гидратообразователь (водяной пар–жидкая вода); 3) гидратообразователь в сжиженном состоянии (водяной пар–жидкая вода). Водяные пары сопровождают гидратообразователь как в самой системе, так и в структуре гидрата [11].

Процессы образования гидратов имеют различный характер, который определяется взаимодействием гидратообразователя с водой, находящейся в том или ином фазовом состоянии. Это отражается на равновесных термобарических параметрах. На основе анализа обширных экспериментальных сведений построена обобщенная линия равновесия с разделением ее на три диапазона. Принципиальная схема диапазонов равновесных термобарических условий существования клатратных гидратов приведена на рис. 1.

Равновесные линии ограничены квадрупольными точками: 0 с координатами P_0, T_0 ; I с координатами T_I, P_I ; II с координатами T_{II}, P_{II} . Под квадрупольной точкой понимается термобарическая точка, в которой одновременно сосуществуют четыре фазы. Такие точки являются обобщением тройных точек и ограничивают диапазоны существования гидратной фазы.

Первый и второй диапазоны разделяет квадрупольная точка I с координатой, в первом приближении соответствующей температуре кристаллизации чистой (дистиллированной) воды [11]. Она определяет фазовое состояние воды в системе (твердое–жидкое) и зависит от давления системы и окружающей гидратообразующую систему атмосферы.

Процесс формирования гидратных полостей подобен процессу адсорбционного поглощения молекул гидратообразователя льдоподобными ассоциатами. При формировании кристаллической решетки в полостях при температуре гидратообразования происходит повышение давления до давления насыщенных паров поглощаемых компонентов. В структуре гидратообразователя находится в состоянии, подобном сжиженному.

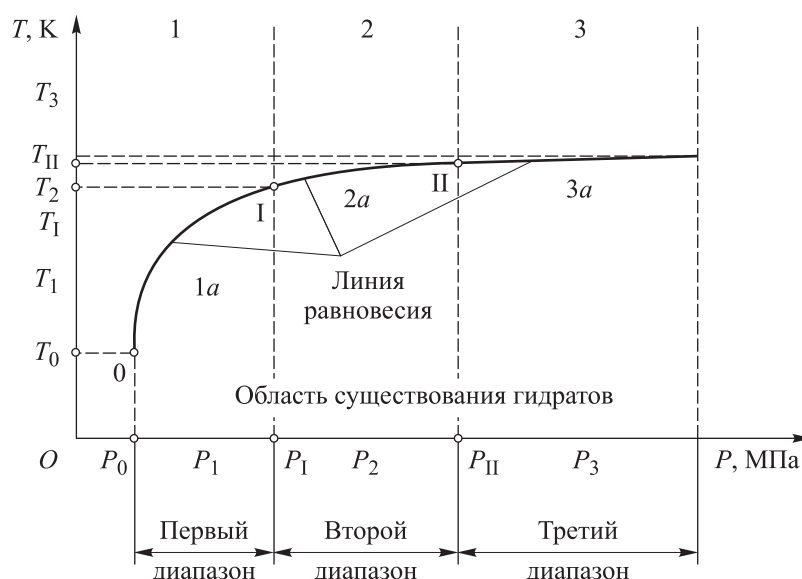


Рис. 1. Принципиальная схема диапазонов равновесных термобарических условий существования клатратных гидратов:

- 1 — газообразный гидратообразователь (водяной пар-лед); 2 — газообразный гидратообразователь (водяной пар-жидкая вода); 3 — гидратообразователь в сжиженном состоянии (водяной пар-жидкая вода); $1a$ — газ-гидрат-лед; $2a$ — газ-гидрат-жидкая вода; $3a$ — гидратообразователь в сжиженном состоянии-гидрат-жидкая вода

Второй и третий диапазоны разделяет квадрупольная точка II, в которой равновесная кривая гидратообразования пересекается с линией конденсации гидратообразователя. Наклон равновесной кривой в третьем диапазоне зависит от того, насколько объем гидрата больше или меньше образующейся при диссоциации жидкой фазы. Ранее эта квадрупольная точка называлась верхней (ошибочно подразумевалось, что выше этой точки гидрата не существует) [12]. Условия сжиженных гидратообразователей, которые отличаются от критических, разграничены линией.

Необходимо отметить, что линия конденсации гидратообразователя в гидратообразующей системе отличается от условий конденсации в иных системах, пересекаясь лишь в единичных точках, и прямое ее определение, например, по формуле Антуана, будет приводить к расхождениям. Кроме того, в некоторых случаях квадрупольные точки разделяют разные структурные формы вещества (связано со степенью заполнения полостей кристаллической решетки гидрата), включая кристаллические модификации гидратов, а также наблюдаются метастабильные состояния веществ.

На фазовых диаграммах некоторых веществ (диоксид углерода при давлении более 0,6 ГПа, N_2O , CS_2 , некоторых фторуглеродов) области сверхкритических условий граничат не только с жидким и газообразным, но и твердым агрегатным состоянием, вероятно, для клатратных гидратов должно наблюдаться что-то подобное, поскольку известны твердые гидратообразователи (адамантан).

В настоящее время существует множество веществ, которые могут образовывать гидраты, однако не все они подробно изучены. Для анализа термобарических условий и влияния на них критических условий выполнена выборка наиболее распространенных и изученных гидратообразующих компонентов. Значения критических условий и характерные кристаллические структуры для некоторых гидратообразователей приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Значения критических условий и характерные кристаллические структуры
для некоторых гидратообразователей**

Гидратообразователь	Структура	T, К; P, МПа, для квадрупольной точки		Критические условия (T, К; P, МПа)
		I	II	
Азот	II	271,9; 14,34	–	126,2; 3,40
Аргон		272,2; 8,27	–	151,0; 4,70
Водород		263,9; 105,0	276,1; 360,0	306,4; 1296,0
Диоксид углерода	I	272,9; 1,24	283,0; 4,49	304,3; 7,38
Диоксид серы		270,5; 0,03	285,2; 0,24	430,7; 7,88
Изобутан	II	273,2; 0,12	275,1; 0,17	404,0; 3,70
Криптон		273,1; 1,43	–	209,4; 5,50
Ксенон	I	273,1; 0,15	–	289,7; 5,84
Метан		272,9; 2,56	–	190,5; 4,70
Оксид азота		273,1; 0,97	285,1; 4,13	309,6; 7,26
Сероводород		272,7; 0,09	302,6; 2,27	373,6; 9,01
Пропан		273,1; 0,18	274,1; 0,59	369,6; 4,30
Пропен	II	273,0; 0,46	278,8; 0,55	365,2; 4,60
Тетрафторметан		271,7; 13,8	–	227,5; 3,75
Фтороформ	I	272,55; 0,32	292,25; 4,07	299,4; 4,85
Хлор		272,9; 0,03	301,4; 0,84	417,2; 7,60
Циклопентан	II	280,2; 0,02	280,8; 0,11	511,7; 4,51
Циклопропан	II/I	273,1; 0,06	289,4; 0,57	398,0; 5,54
Этан	I	273,1; 0,49	287,75; 3,39	206,0; 4,9
Этилен		273,1; 0,54	288,1; 3,30	282,2; 4,21

Для одной части гидратообразующих компонентов (см. табл. 1) сверхкритические условия соответствуют диапазонам между квадрупольными точками: до точки I по обеим координатам (азот, аргон), по температуре до точки I (криптон, ксенон, метан, этан, этилен) переходят в сверхкритическое состояние с ростом давления (при указанной температуре). Для другой части гидратообразующих компонентов сверхкритические условия находятся справа от квадрупольной точки II. Для этих компонентов гидратообразование имеет особенности, которые обусловлены наличием двух областей фазовых равновесий, характеризующихся жидким и газообразным состоянием гидратообразующих компонентов. Несколько гидратообразователей имеют сверхкритические условия при умеренных термобарических параметрах.

Результаты и их обсуждение. Критическая точка может находиться в любом из температурных диапазонов, как сверху, так и снизу равновесной кривой. Сопоставление результатов, полученных автором работы на основе метода из [13], приведено на рис. 2.

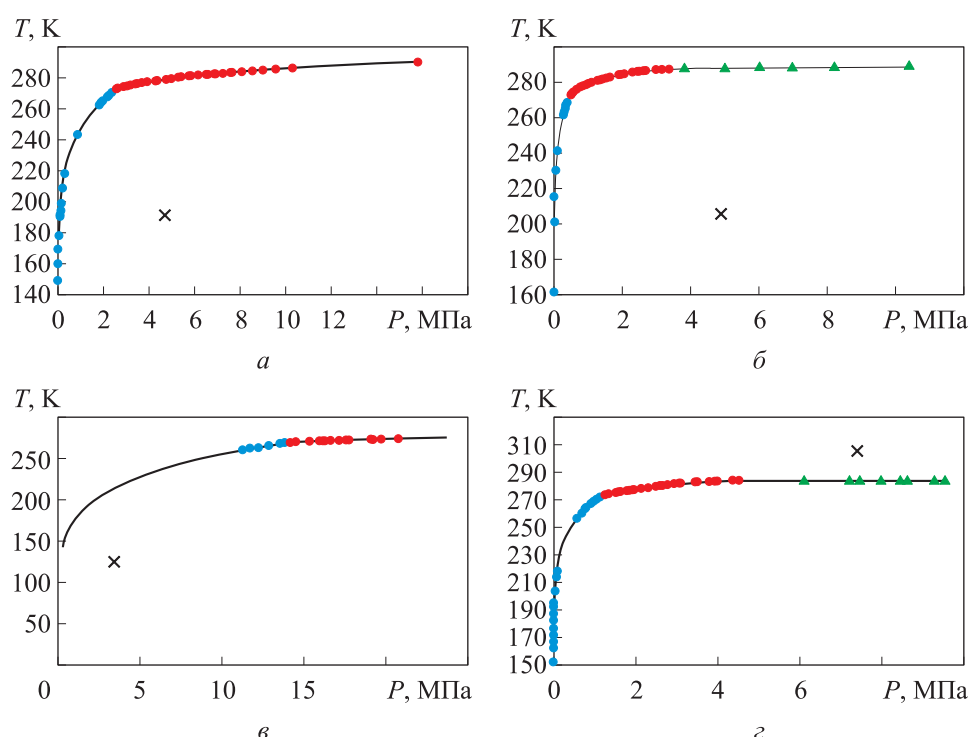


Рис. 2. Диапазоны равновесных термобарических условий существования гидратов метана (а), этана (б), азота (в) и диоксида углерода (г) в сравнении с экспериментальными данными из работ [14–24] (а), [25–29] (б), [14, 15, 30, 31, 32] (в) и [14, 32–38] (г) (× — критическая точка)

Гидратообразование в сверхкритических условиях — сложный и малоизученный процесс [39], когда доминируют конкурирующие факторы: высокая растворяющая способность сверхкритических флюидов и термобарическая устойчивость гидратов.

Для многокомпонентных систем вместо критических термобарических условий индивидуальных компонентов используют среднемольные критические параметры, называемые псевдокритическими, которые обычно определяют по правилу аддитивности. Псевдокритические параметры являются средством для корреляции физических свойств смесей на основе принципа соответственных состояний, предполагающего, что сходные по свойствам индивидуальные компоненты характеризуются одинаковым коэффициентом отклонения газа от идеального (фактор сжимаемости) при одинаковых приведенных условиях.

Для гидратных систем многокомпонентных гидратообразователей, термобарические условия которых соответствуют критическим условиям не для всех компонентов, предложено ввести понятие псевдокритических и приведенных условий гидратообразования. Фазовые диаграммы смесей гидратообразователей (в том числе и негидратообразующих компонентов) описываются сложнее (например, могут иметь области ретроградной конденсации).

Здесь под многокомпонентной гидратообразующей системой понимается смесь из N компонентов, содержащая по крайней мере один гидратообразующий компонент и описываемая набором мольных долей Y_i , где $\sum Y_i = 1$. Вклад каждого компонента в эффективные критические параметры определяется не только его концентрацией, но и способностью стабилизировать водный каркас, отражаемой через молярную поляризуемость α_i .

Согласно принципу соответственных состояний, псевдокритические параметры гидратообразования представляют собой эффективные термобарические характеристики многокомпонентной гидратообразующей системы, эквивалентные критическим условиям для индивидуальных гидратообразующих компонентов с учетом их молярной поляризуемости:

$$T_{pc} = \frac{\sum_i Y_i \alpha_i T_{ci}}{\sum_i Y_i \alpha_i}, \quad (1)$$

$$P_{pc} = \frac{\sum_i Y_i \alpha_i P_{ci}}{\sum_i Y_i \alpha_i}, \quad (2)$$

где T_{pc}, P_{pc} — псевдокритические температура и давление гидратообразующей системы; T_{ci}, P_{ci} — критические температура и давление i -х гидратообразующих компонентов; α_i — молярная поляризуемость компонента, Å³.

Вклад каждого компонента в фазовое равновесие определяется не только его мольной долей, но и гидратообразующей способностью, обусловленной степенью взаимодействия с водным каркасом. Поляризуемость напрямую характеризует индуцированное дипольное взаимодействие между молекулами гидратообразователя и льдоподобными ассоциатами молекул воды в структуре гидрата: чем выше поляризуемость, тем сильнее изменение степени кооперативности водородных связей. Это способствует формированию устойчивого клатрата, с увеличением размера молекулы и числа электронов ее поляризуемость возрастает.

Поляризуемость влияет на потенциалы межмолекулярного взаимодействия (в моделях Леннарда — Джонса и Кихары) и определяет глубину потенциальной ямы и, следовательно, термодинамическую устойчивость гидратной фазы. Таким образом, поляризуемость является естественным физическим масштабным фактором, отражающим интенсивность взаимодействия между гидратообразователем и каркасом из ассоциатов воды.

Поляризуемость — ключевое молекулярное свойство, с помощью которого можно объяснить, почему более крупные молекулы углеводородных газов образуют более стабильные гидраты при более высокой температуре и низком давлении по сравнению с более мелкими молекулами.

Введение псевдокритических параметров, взвешенных по молярной поляризуемости, расширяет применимость принципа соответственных состояний на область гидратных систем и обеспечивает сопоставимость экспериментальных и расчетных данных в широком диапазоне, включая сверхкритические условия.

Для однокомпонентной системы (1), (2) переходят в классические определения приведенных координат. Для многокомпонентной смеси эффективные псевдокритические параметры заменяют критические термобарические параметры индивидуального компонента.

Приведенные условия гидратообразования определяются классическими методами, но при наличии скорректированных псевдокритических параметров позволяют построить для различных смесей универсальные зависимости, объединяющие данные для индивидуальных и многокомпонентных систем в едином безразмерном виде $f(T_r, P_r) = \text{const}$.

Это дает возможность свести множество индивидуальных диаграмм (с различными значениями T_c, P_c) к обобщенной термодинамической поверхности гидратообразования, что можно полагать физической базой «универсальной функции состояния» для гидратов (рис. 3, 4).

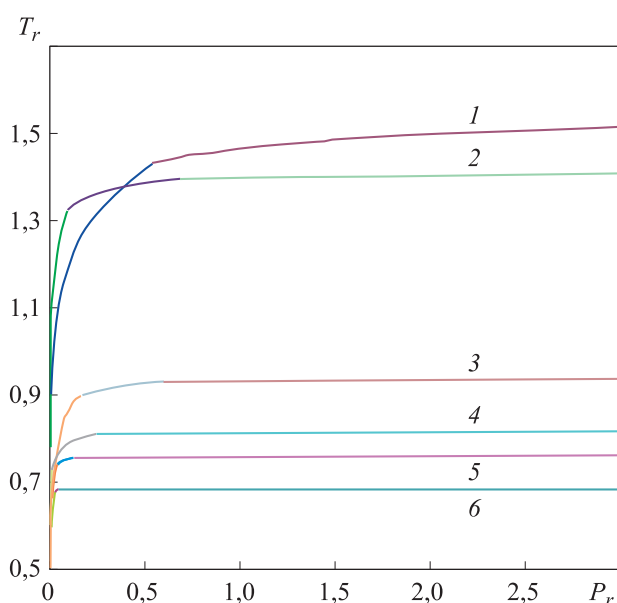


Рис. 3. Приведенные условия для гидратов метана (1), этана (2), диоксида углерода (3), сероводорода (4), пропана (5) и изобутана (6) (цветами показано различие диапазонов условий гидратообразования)

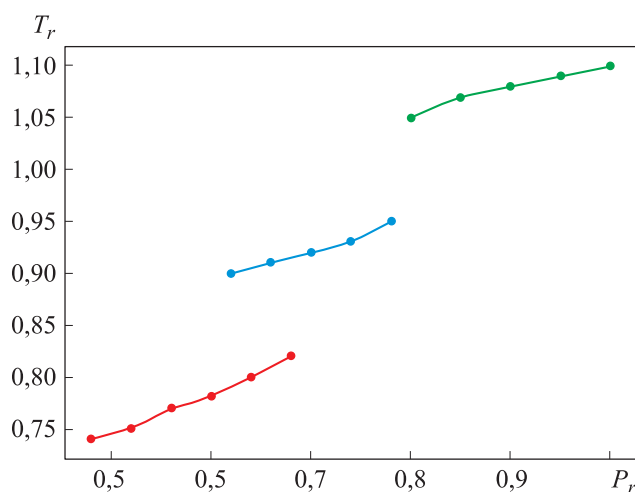


Рис. 4. Приведенные условия для многокомпонентных гидратообразователей (точки и линии обозначают условия):

- — метан-этан-диоксид углерода по [40], ● — метан-этан-пропан по [40],
- — метан-этан-пропан-изобутан по [41]

Использование приведенных условий гидратообразования обеспечивает универсализацию описания и позволяет проводить сопоставление систем, существенно различающихся по природе, диапазону значений давления и температуры.

Для количественной оценки точности разработанного подхода выполнено сравнение расчетных и экспериментальных равновесных условий гидратообразования для индивидуальных гидратообразователей и многокомпонентных смесей различного состава. Результаты сравнения приведены в табл. 2.

Таблица 2

**Результаты сравнения по различным гидратообразующим системам
без и с учетом молярной поляризуемости**

Смесь	Число систем	P , МПа	T , К	Среднее расхождение ΔT , %
Индивидуальная, газ	18	0,1–23	155–305	0,1
Бинарные: без α с α	12	1–7	270–285	1,2 0,5
Тройные: без α с α	6	2–5	273–290	1,5 0,8
Четырехкомпонентные: без α с α	3	2–4	275–289	2,0 0,9

Заключение. Учет сверхкритических состояний гидратообразователя позволяет расширить область применимости модели на режимы, в которых большинство термодинамических моделей теряет точность в результате отсутствия корректных данных о химическом потенциале воды и газовой фазы вблизи критических точек.

Сверхкритическое состояние гидратообразователей радикально меняет условия их взаимодействия с водой и процессы образования/диссоциации клатратных гидратов. Повышенная растворимость, измененная межфазная динамика и особенности массопереноса требуют пересмотра классических моделей гидратообразования. Эти особенности можно использовать в целях более эффективного контроля фазовых переходов и создания устойчивых геохимических или технологических систем хранения и преобразования газа.

Впервые предложено использовать понятие псевдокритических условий гидратообразования для описания систем, в которых часть компонентов находится в сверхкритическом состоянии. Это позволяет экстраполировать термодинамические зависимости на режимы, где классические модели теряют точность.

Количественное сравнение расчетных и экспериментальных данных показало снижение среднего расхождения по температуре за счет учета молярной поляризуемости для бинарных смесей с 1,2 до 0,5 %, для тройных с 1,5 до 0,8 %, для четырехкомпонентных с 2,0 до 0,9 %. Таким образом, использование поляризуемостно-взвешенных псевдокритических параметров уменьшает среднюю погрешность аппроксимации в 1,5–2 раза по сравнению с классическим правилом аддитивности.

Установлены промышленно важные гидратообразующие компоненты, используемые в полупроводниковой, пищевой и нефтегазовой промышленности. Такие компоненты имеют особенности в сверхкритических условиях, потенциально являющихся для них рабочими.

Исследования гидратов в присутствии сверхкритических газов открывают перспективы для подземного хранения диоксида углерода с одновременным образованием устойчивых гидратных структур, разработки гидратных месторождений, новых методов улавливания и извлечения газа (гидратная фаза может быть временным или стабильным резервуаром), каталитических процессов в пористых матрицах (сверхкритический флюид улучшает массообмен и нуклеацию).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Anisimov M.A. Critical phenomena in liquids and liquid crystals. CRC Press, 1991.
- [2] Altland A., Simons B. Condensed matter field theory. Cambridge Univ. Press, 2010.
- [3] Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical physics. London, Pergamon Press, 1958.
- [4] Коротаев Ю.П. Избранные труды. Т. 3. М., Недра, 1999.
- [5] Касьянов Г.И. Техника и технология использования диоксида углерода в суб- и сверхкритическом состоянии. *Вестник ВГУИТ*, 2014, № 1, с. 130–135.
EDN: SDHBDH
- [6] Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., et al. Supercritical fluids in chemistry. *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, no. 12, pp. 1337–1427.
DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
- [7] Stanley H. Introduction to phase transitions and critical phenomena. Oxford Univ. Press, 1987.

- [8] Phan A. Perspectives on molecular mechanisms of hydrate formation and growth at interfaces: a mini-review. *Energy Fuels*, 2025, vol. 39, no. 22, pp. 10150–10164. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00942>
- [9] Dartois E., Langlet F. Carbon dioxide clathrate hydrate formation at low temperature. *A&A*, 2021, vol. 652, art. A74. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202140858>
- [10] Jiang J., Jiang J., Mao J., et al. A novel model to predict phase equilibrium state of hydrates from the relationship of gas solubility. *Front. Energy Res.*, 2024, vol. 12, art. 1378754. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2024.1378754>
- [11] Шостак Н.А. Особенности определения параметров кристаллической решетки из ледоподобных ассоциатов молекул воды при гидратообразовании. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 2024, № 16, с. 1071–1078. DOI: <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.1071>
- [12] Manakov A.Yu., Skiba S.S. Application of clathrate compounds for hydrogen storage. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2007, vol. 77, no. 4, pp. 740–751. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363207040354>
- [13] Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Calculation of equilibrium thermobaric parameters for the formation or dissociation of hydrates of multicomponent gases. *Chem. Petrol. Eng.*, 2019, vol. 54, no. 11-12, pp. 883–889. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10556-019-00567-z>
- [14] Falabella B.J. A study of natural gas hydrates. Dissertation. University of Massachusetts, 1975.
- [15] Makogon T.Y., Sloan E.D. Phase equilibrium for methane hydrate from 190 to 262 K. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, vol. 39, no. 2, pp. 351–353. DOI: <https://doi.org/10.1021/je00014a035>
- [16] Marshall D.R., Saito S., Kobayashi R. Hydrates at high pressure. Part I: methane–water, argon–water, and nitrogen–water systems. *AIChE J.*, 1964, vol. 10, no. 2, pp. 202–205. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690100214>
- [17] Jhaveri J., Robinson D.B. Hydrates in the methane–nitrogen system. *Can. J. Chem. Eng.*, 1965, vol. 43, no. 2, pp. 75–78. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450430207>
- [18] de Roo J.L., Peters C.J., Lichtenthaler R.N., et al. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure. *AIChE J.*, 1983, vol. 29, no. 4, pp. 651–657. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690290420>
- [19] Dyadin Yu.A., Aladko E.Yu. Decomposition of methane hydrate up to 10 kbar. *Proc. 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrates*, 1996, pp. 67–70.
- [20] Nakamura T., Makino T., Sugahara T., et al. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane–structure-H hydrates of methylcyclohexane and *cis*-1,2-dimethylcyclohexane. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 269–273. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00518-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00518-3)

- [21] Mohammadi A.H., Richon D. Phase equilibria of methane hydrates in the presence of methanol and/or ethylene glycol aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, vol. 49, no. 2, pp. 925–928. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie901357m>
- [22] Ng H.-J., Robinson D.B. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol. *Fluid Phase Equilib.*, 1985, vol. 21, no. 1-2, pp. 145–155. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(85\)90065-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)90065-2)
- [23] Carroll J. Natural gas hydrates. Gulf Professional Publ., 2014.
- [24] Galloway T.J., Ruska W., Chapple P.S., et al. Experimental measurement of hydrate numbers for methane and ethane and comparison with theoretical values. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 1970, vol. 9, no. 2, pp. 237–243. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160034a008>
- [25] Verma V.K. Gas hydrates from liquid hydrocarbon–water systems. Ph.D. Thesis. University of Michigan, 1974.
- [26] Thakore J.L., Holder G.D. Solid vapor azeotropes in hydrate-forming systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, vol. 26, no. 3, pp. 462–469. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00063a011>
- [27] Avlonitis D. Multiphase equilibria in oil–water hydrate forming systems. M. Sc. Thesis. Scotland, Edinburgh, Heriot-Watt Univ., 1988.
- [28] Falabella B.J., Vanpee M. Experimental determination of gas hydrate equilibrium below the ice point. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 1974, vol. 13, no. 3, pp. 228–231. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160051a012>
- [29] Holder G.D., Grigoriou G.C. Hydrate dissociation pressures of (methane + ethane + water): existence of a locus of minimum pressures. *J. Chem. Thermodyn.*, 1980, vol. 12, no. 11, pp. 1093–1104. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90166-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90166-4)
- [30] Mohammadi A.H., Richon D. Ice–clathrate hydrate–gas phase equilibria for air, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, or ethane + water system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, vol. 49, no. 8, pp. 3976–3979. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie901820u>
- [31] Sugahara K., Tanaka Y., Sugahara T., et al. Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal. *J. Supramol. Chem.*, 2002, vol. 2, no. 4-5, pp. 365–368. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1472-7862\(03\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S1472-7862(03)00060-1)
- [32] Mohammadi A.H., Richon D. Ice–clathrate hydrate–gas phase equilibria for argon + water and carbon dioxide + water systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, vol. 50, no. 19, pp. 11452–11454. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie201302y>
- [33] Robinson D.B., Mehta B.R. Hydrates in the propane–carbon dioxide–water system. *J. Can. Pet. Technol.*, 1971, vol. 10, no. 1, pp. 33–35. DOI: <https://doi.org/10.2118/71-01-04>
- [34] Larson S.D. Phase studies of the two-component carbon dioxide–water system, involving the carbon dioxide hydrate. PhD Thesis. University of Illinois, 1955.

- [35] Miller S.L., Smythe W.D. Carbon dioxide clathrate in the Martian ice cap. *Science*, 1970, vol. 170, no. 3957, pp. 531–533.
DOI: <https://doi.org/10.1126/science.170.3957.531>
- [36] Vlahakis J.G., Chen H.-S., Suwandi M.S., et al. The growth rate of ice crystals: properties of carbon dioxide hydrates. Report 830. Syracuse University Research and Development, 1972.
- [37] Adisasmito S., Frank R.J., Sloan E.D. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 1991, vol. 36, no. 1, pp. 68–71.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je00001a020>
- [38] Fan S.S., Guo T.M. Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, no. 44, no. 4, pp. 829–832. DOI: <https://doi.org/10.1021/je990011b>
- [39] Шостак Н.А. Особенности определения удельной энергии гидратообразования. *ЖТФ*, 2025, т. 95, № 8, с. 1516–1521. EDN: TLLECU
- [40] Le Q.-D. Investigation of non-equilibrium crystallization of mixed gas clathrate hydrates: an experimental study compared to thermodynamic modeling with and without flash calculations. Université de Lyon, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.70675/80aa5481z1d55z42d3z83b0zbdb1d252f30f>
- [41] Babakhani S.M., Bouillot B., Douzet J., et al. PVTx measurements of mixed clathrate hydrates in batch conditions under different crystallization rates: influence on equilibrium. *J. Chem. Thermodyn.*, 2018, no. 122, pp. 73–84.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.006>

Шостак Никита Андреевич — канд. техн. наук, инженер НИЧ ФГБОУ ВО «КубГУ» (Российская Федерация, 350040, Краснодар, Ставропольская ул., д. 149).

Просьба ссылаться на эту статью следующим образом:

Шостак Н.А. Особенности гидратообразования в сверхкритических условиях. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2026, № 4 (127), с. 37–57. EDN: RNNZLK

FEATURES OF HYDRATE FORMATION UNDER SUPERCRITICAL CONDITIONS

N.A. Shostak

nikeith@mail.ru

KubSU, Krasnodar, Russian Federation

Abstract

The article discusses the physical and chemical features of clathrate hydrate formation under supercritical conditions, when the hydrate former is in a state that combines the properties of gas and liquid. It is shown that in such regimes, the mechanisms of mass transfer, solubility, and nucleation of the hydrate phase are significantly altered due to the high diffusion capacity and low viscosity of supercritical fluids, as well as the blurred phase boundary. Based on the analysis of thermobaric dependencies and phase diagrams, the introduction of the concepts of pseudocritical thermobaric parameters and pseudocritical hydrate formation conditions is proposed. These concepts reflect the characteristic behavior of multicomponent hydrate-forming systems near critical states. The contribution of each component to the phase equilibrium is determined not only by its mole fraction but also by its hydrate-forming ability, which is governed by the degree of interaction with the water framework. Polarizability directly determines the induced dipole interaction between the molecules of the hydrate former and the ice-like associates of water molecules in the hydrate structure: the higher the polarizability, the stronger the change in the degree of cooperativity of hydrogen bonds, which promotes the formation of a stable clathrate; as the size of the molecule and the number of electrons increase, its polarizability also increases. The introduction of pseudocritical parameters, weighted by molar polarizability, extends the applicability of the corresponding states principle to the domain of hydrate systems and ensures the comparability of experimental and calculated data over a wide range, including supercritical conditions. Using the adjusted pseudocritical parameters, it is possible to construct universal dependencies for various mixtures, combining data for single-component and multicomponent systems in a unified dimensionless form

Keywords

Clathrate hydrates, supercritical fluids, critical point, pseudocritical conditions, thermobaric equilibrium, phase transitions, hydrate formation

received 25.11.2025

Accepted 08.05.2026

© Author(s), 2026

REFERENCES

- [1] Anisimov M.A. Critical phenomena in liquids and liquid crystals. CRC Press, 1991.
- [2] Altland A., Simons B. Condensed matter field theory. Cambridge Univ. Press, 2010.
- [3] Landau L.D., Lifshitz E.M. Statistical physics. London, Pergamon Press, 1958.
- [4] Korotaev Yu.P. Izbrannye trudy. T. 3. [Selected works. Vol. 3]. Moscow, Nedra Publ., 1999.
- [5] Kasyanov G.I. Technique and technology of using carbon dioxide in sub- and supercritical state. *Vestnik VGUIT* [Proceedings of the Voronezh State University of Engineering Technologies], 2014, no. 1, pp. 130–135 (in Russ.). EDN: SDHBDH
- [6] Alekseev E.S., Alentiev A.Yu., Belova A.S., et al. Supercritical fluids in chemistry. *Russ. Chem. Rev.*, 2020, vol. 89, no. 12, pp. 1337–1427.
DOI: <https://doi.org/10.1070/RCR4932>
- [7] Stanley H. Introduction to phase transitions and critical phenomena. Oxford Univ. Press, 1987.
- [8] Phan A. Perspectives on molecular mechanisms of hydrate formation and growth at interfaces: a mini-review. *Energy Fuels*, 2025, vol. 39, no. 22, pp. 10150–10164.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5c00942>
- [9] Dartois E., Langlet F. Carbon dioxide clathrate hydrate formation at low temperature. *A&A*, 2021, vol. 652, art. A74. DOI: <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202140858>
- [10] Jiang J., Jiang J., Mao J., et al. A novel model to predict phase equilibrium state of hydrates from the relationship of gas solubility. *Front. Energy Res.*, 2024, vol. 12, art. 1378754. DOI: <https://doi.org/10.3389/fenrg.2024.1378754>
- [11] Shostak N.A. Features of determining the parameters of crystal lattice of ice-like associates of water molecules during hydrate formation. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials], 2024, no. 16, pp. 1071–1078 (in Russ.). DOI: <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.1071>
- [12] Manakov A.Yu., Skiba S.S. Application of clathrate compounds for hydrogen storage. *Rus. J. Gen. Chem.*, 2007, vol. 77, no. 4, pp. 740–751.
DOI: <https://doi.org/10.1134/S1070363207040354>
- [13] Zaporozhets E.P., Shostak N.A. Calculation of equilibrium thermobaric parameters for the formation or dissociation of hydrates of multicomponent gases. *Chem. Petrol. Eng.*, 2019, vol. 54, no. 11-12, pp. 883–889.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10556-019-00567-z>
- [14] Falabella B.J. A study of natural gas hydrates. Dissertation. University of Massachusetts, 1975.
- [15] Makogon T.Y., Sloan E.D. Phase equilibrium for methane hydrate from 190 to 262 K. *J. Chem. Eng. Data*, 1994, vol. 39, no. 2, pp. 351–353.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je00014a035>

- [16] Marshall D.R., Saito S., Kobayashi R. Hydrates at high pressure. Part I: methane–water, argon–water, and nitrogen–water systems. *AIChE J.*, 1964, vol. 10, no. 2, pp. 202–205. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690100214>
- [17] Jhaveri J., Robinson D.B. Hydrates in the methane–nitrogen system. *Can. J. Chem. Eng.*, 1965, vol. 43, no. 2, pp. 75–78. DOI: <https://doi.org/10.1002/cjce.5450430207>
- [18] de Roo J.L., Peters C.J., Lichtenthaler R.N., et al. Occurrence of methane hydrate in saturated and unsaturated solutions of sodium chloride and water in dependence of temperature and pressure. *AIChE J.*, 1983, vol. 29, no. 4, pp. 651–657. DOI: <https://doi.org/10.1002/aic.690290420>
- [19] Dyadin Yu.A., Aladko E.Yu. Decomposition of methane hydrate up to 10 kbar. *Proc. 2nd Int. Conf. on Natural Gas Hydrates*, 1996, pp. 67–70.
- [20] Nakamura T., Makino T., Sugahara T., et al. Stability boundaries of gas hydrates helped by methane–structure-H hydrates of methylcyclohexane and *cis*-1,2-dimethylcyclohexane. *Chem. Eng. Sci.*, 2003, vol. 58, no. 2, pp. 269–273. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(02\)00518-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(02)00518-3)
- [21] Mohammadi A.H., Richon D. Phase equilibria of methane hydrates in the presence of methanol and/or ethylene glycol aqueous solution. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, vol. 49, no. 2, pp. 925–928. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie901357m>
- [22] Ng H.-J., Robinson D.B. Hydrate formation in systems containing methane, ethane, propane, carbon dioxide or hydrogen sulfide in the presence of methanol. *Fluid Phase Equilib.*, 1985, vol. 21, no. 1-2, pp. 145–155. DOI: [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(85\)90065-2](https://doi.org/10.1016/0378-3812(85)90065-2)
- [23] Carroll J. Natural gas hydrates. Gulf Professional Publ., 2014.
- [24] Galloway T.J., Ruska W., Chappellear P.S., et al. Experimental measurement of hydrate numbers for methane and ethane and comparison with theoretical values. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 1970, vol. 9, no. 2, pp. 237–243. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160034a008>
- [25] Verma V.K. Gas hydrates from liquid hydrocarbon–water systems. Ph.D. Thesis. University of Michigan, 1974.
- [26] Thakore J.L., Holder G.D. Solid vapor azeotropes in hydrate-forming systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1987, vol. 26, no. 3, pp. 462–469. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie00063a011>
- [27] Avlonitis D. Multiphase equilibria in oil–water hydrate forming systems. M. Sc. Thesis. Scotland, Edinburgh, Heriot-Watt Univ., 1988.
- [28] Falabella B.J., Vanpee M. Experimental determination of gas hydrate equilibrium below the ice point. *Ind. Eng. Chem. Fundamen.*, 1974, vol. 13, no. 3, pp. 228–231. DOI: <https://doi.org/10.1021/i160051a012>
- [29] Holder G.D., Grigoriou G.C. Hydrate dissociation pressures of (methane + ethane + water): existence of a locus of minimum pressures. *J. Chem. Thermodyn.*, 1980, vol. 12, no. 11, pp. 1093–1104. DOI: [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(80\)90166-4](https://doi.org/10.1016/0021-9614(80)90166-4)

- [30] Mohammadi A.H., Richon D. Ice-clathrate hydrate–gas phase equilibria for air, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane, or ethane + water system. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, vol. 49, no. 8, pp. 3976–3979.
DOI: <https://doi.org/10.1021/ie901820u>
- [31] Sugahara K., Tanaka Y., Sugahara T., et al. Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal. *J. Supramol. Chem.*, 2002, vol. 2, no. 4-5, pp. 365–368.
DOI: [https://doi.org/10.1016/S1472-7862\(03\)00060-1](https://doi.org/10.1016/S1472-7862(03)00060-1)
- [32] Mohammadi A.H., Richon D. Ice-clathrate hydrate–gas phase equilibria for argon + water and carbon dioxide + water systems. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011, vol. 50, no. 19, pp. 11452–11454. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie201302y>
- [33] Robinson D.B., Mehta B.R. Hydrates in the propane–carbon dioxide–water system. *J. Can. Pet. Technol.*, 1971, vol. 10, no. 1, pp. 33–35.
DOI: <https://doi.org/10.2118/71-01-04>
- [34] Larson S.D. Phase studies of the two-component carbon dioxide–water system, involving the carbon dioxide hydrate. PhD Thesis. University of Illinois, 1955.
- [35] Miller S.L., Smythe W.D. Carbon dioxide clathrate in the Martian ice cap. *Science*, 1970, vol. 170, no. 3957, pp. 531–533.
DOI: <https://doi.org/10.1126/science.170.3957.531>
- [36] Vlahakis J.G., Chen H.-S., Suwandi M.S., et al. The growth rate of ice crystals: properties of carbon dioxide hydrates. Report 830. Syracuse University Research and Development, 1972.
- [37] Adisasmito S., Frank R.J., Sloan E.D. Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures. *J. Chem. Eng. Data*, 1991, vol. 36, no. 1, pp. 68–71.
DOI: <https://doi.org/10.1021/je00001a020>
- [38] Fan S.S., Guo T.M. Hydrate formation of CO₂-rich binary and quaternary gas mixtures in aqueous sodium chloride solutions. *J. Chem. Eng. Data*, 1999, no. 44, no. 4, pp. 829–832. DOI: <https://doi.org/10.1021/je990011b>
- [39] Shostak N.A. Peculiarities of determining the specific energy of hydrate formation. *ZhTF*, 2025, vol. 95, no. 8, pp. 1516–1521 (in Russ.). EDN: TLLECU
- [40] Le Q.-D. Investigation of non-equilibrium crystallization of mixed gas clathrate hydrates: an experimental study compared to thermodynamic modeling with and without flash calculations. Université de Lyon, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.70675/80aa5481z1d55z42d3z83b0zbdb1d252f30f>
- [41] Babakhani S.M., Bouillot B., Douzet J., et al. PVTx measurements of mixed clathrate hydrates in batch conditions under different crystallization rates: influence on equilibrium. *J. Chem. Thermodyn.*, 2018, no. 122, pp. 73–84.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jct.2018.03.006>

Shostak N.A. — Cand. Sc. (Eng.), Research Engineer, KubSU (Stavropol-skaya ul. 149, Krasnodar, 350040 Russian Federation).

Please cite this article in English as:

Shostak N.A. Features of hydrate formation under supercritical conditions. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Natural Sciences*, 2026, no. 4 (127), pp. 37–57 (in Russ.). EDN: RNNZLK