HAL open science

Cristallisation non-stoechiométrique et modélisation d'un flash thermodynamique : Cas des hydrates mixtes de gaz

Baptiste Bouillot, Jean-Michel Herri

To cite this version:

Baptiste Bouillot, Jean-Michel Herri. Cristallisation non-stoechiométrique et modélisation d'un flash thermodynamique : Cas des hydrates mixtes de gaz. Cristal Rouen 2016 - 8 ème édition du colloque Cristallisation et Précipitation Industrielles, L'équipe Cristallogénèse du Laboratoire de Sciences et Méthodes Séparatives (SMS) - Université de Rouen; Université de Rouen May 2016, Mont-Saint-Aignan, France. pp.13-1 à 13-8. hal-01327031

HAL Id: hal-01327031

https://hal.science/hal-01327031v1

Submitted on 6 Jun 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 108 - 2016
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-83-1, Ed. SFGP, Paris, France

Cristallisation non-stœchiométrique et modélisation d'un flash thermodynamique : Cas des hydrates mixtes de gaz

BOUILLOT Baptiste[a], HERRI Jean-Michel[a]
[a]Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,
Centre SPIN, LGF UMR CNRS 5307
158, cours Fauriel 42023 Saint-Etienne
Courriel auteur-correspondant : bouillot@emse.fr

Résumé

Les hydrates mixtes de gaz sont des cristaux solides dont la composition n'est pas stœchiométrique. Cette spécificité entraine des difficultés de modélisation lorsque qu'un volume significatif peut être formé. Il faut dans ce cas faire l'hypothèse d'un solide homogène (cas le plus simple), ou tenir compte de l'historique de la cristallisation si on suppose qu'un cristal formé à un temps t_1 ne se met pas en équilibre rapidement avec sa solution, dont la composition peut avoir varié, à un temps t_2.

Dans le présent travail, une approche de modélisation de la cristallisation d'hydrates mixtes de gaz est proposée. Cette approche tient compte de l'évolution du milieu au cours de la cristallisation par des calculs successifs de flash thermodynamique.

Deux hypothèses sont considérées. Dans la première, les cristaux d'hydrates mixtes croissent à l'équilibre thermodynamique à chaque instant. Il en résulte un cristal non homogène. La deuxième hypothèse forte est une ré-homogénéisation de la phase hydrate au cours de la cristallisation.

Ces deux approches sont comparées à des mesures expérimentales obtenues par cristallisation lente ou rapide à partir de mélange d'hydrocarbures (CO_2, CH_4, C_2H_6). Les données importantes sont notamment : la pression finale, la composition des cristaux d'hydrates et leur volume.

Les résultats obtenus par simulation s'accordent bien avec les données expérimentales. Les erreurs obtenues sur la pression d'équilibre et le volume d'hydrate sont généralement inférieures à 7%. Plus particulièrement, les résultats montrent qu'une cristallisation lente est plus proche d'un cas où le cristal se réorganise (équilibre thermodynamique), tandis qu'une cristallisation rapide est mieux simulée par une croissance non homogène. Une cristallisation rapide des hydrates mixtes de gaz peut donc se produire hors équilibre thermodynamique.

Mots-clés : Cristallisation, Modélisation, Flash thermodynamique, hydrates de gaz.

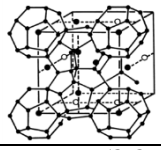
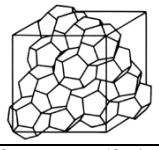
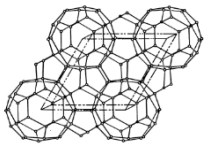
1. Introduction

Les hydrates de gaz (ou Clathrate hydrates) sont des cristaux pouvant se former sous de hautes pressions (quelques bars à quelques centaines de bars) et basses températures (généralement en dessous de 15°C), en présence d'eau et de molécules de petite taille (souvent gazeuses dans les conditions standards de température et de pression). Les molécules d'eau forment la maille cristalline, tandis que les molécules de « gaz » la stabilisent par des interactions électrostatiques de van der Waals. Différentes formes polymorphiques existent, dont les plus courantes sont nommées SI, SII et SH. Ces différentes formes présentent des cavités en nombre et en taille différentes. Une nomenclature bien particulière est utilisée pour les nommer (voir tableau 1).

De tels solides apparaissent naturellement, comme les hydrates de méthane sédimentaires (Collett *et al.*, 2015), ressource potentielle d'énergie, ou au sein d'activités humaines : séparation/stockage de gaz

(NguyenHong *et al.*, 2007), bouchage des pipe-lines pétroliers (Sloan, 2008, Melchuna *et al.* 2016), climatisation industrielle (Douzet *et al.*), *etc*.

Table 1. Structure des hydrates de gaz (Sloan et Koh, 2007).

	SI		**SII**		**SH**		
							
Cavité	5^{12}	$5^{12}6^{2}$	5^{12}	$5^{12}6^{4}$	5^{12}	$4^{3}5^{6}6^{3}$	$5^{12}6^{8}$
Type de cavité	1	2	1	3	1	5	4
Nombre de cavités	2	6	16	8	3	2	1
Rayon moyen (nm)	0.395	0.433	0.391	0.473	0.391	0.406	0.571

Une des applications sensibles des hydrates de gaz concerne le *flow-assurance*. On retrouve sous ce terme la maîtrise des écoulements pétroliers (des huiles aux gaz condensés), qui peuvent être fortement affectés par la cristallisation d'hydrates. Il existe différentes stratégies pour gérer ce risque important, comme les additifs thermodynamiques, les additifs cinétiques, ou encore les anti-agglomérants (Sloan, 2008). Pour les deux dernières catégories, il est nécessaire d'estimer la quantité d'hydrate devant se former dans les canalisations. L'utilisation d'outils de modélisation est donc indispensable pour le design de procédés pétroliers en zone hydrate.

Une seconde perspective de l'usage des hydrates de gaz concerne la capture ou le stockage de gaz (CO_2 par exemple, ou encore l'hydrogène, l'ozone, *etc*). De la même manière, l'évaluation du volume de solide à former est une donnée importante pour modéliser de telles applications.

Toutefois, comme le remplissage des cavités de la structure cristalline n'est pas stœchiométrique, la modélisation thermodynamique de la formation des cristaux d'hydrates de gaz est difficile. Si un « simple » coefficient de partage est suffisant pour des applications classiques d'équilibre de phases, il est nécessaire de prendre en compte l'évolution de la composition du solide hydrate au cours de sa formation, et donc de prendre en compte l'historique de sa croissance.

De plus, la cristallisation des hydrates de gaz présente le risque de se produire hors équilibre, ce qui ouvre des perspectives notables sur la modélisation cinétique en appui de la modélisation thermodynamique classique (Herri et Kwaterski, 2012).

Dans le présent travail, une modélisation de la cristallisation des hydrates mixtes de gaz par flash thermodynamique est proposée. Deux approches sont brièvement présentées : une cristallisation hétérogène, pour laquelle des Flash thermodynamiques successifs sont utilisés, et une approche présentant un cristal homogène. Les détails complets sur ces méthodes peuvent être trouvés dans Bouillot et Herri (2016). Les résultats des simulations obtenues par ces deux approches sont comparés à des données expérimentales obtenues par cristallisation lente et rapide.

2. Théorie

2.1 Modélisation des phases fluides

Deux éléments sont importants pour la modélisation des phases fluides : la masse volumique du gaz, et la solubilité des gaz dans l'eau pure. Pour des raisons de simplicité, une simple équation d'état (SRK) sert pour satisfaire le premier point (pressions inférieures à 10 MPa), tandis qu'une loi de Henry simplifiée est utilisée pour le second. La quantité d'eau dans la phase vapeur est ainsi négligée.

Plus de détails sur l'équation d'état SRK (Soave-Redlich-Kwong) peuvent être trouvés dans Soave (1972). Les paramètres utilisés sont extraits de Danesh (1998).

De même, plus de détails sur la relation de Henry utilisée peuvent être trouvés dans Herri *et al*. (2011).

2.2 Equilibre thermodynamique des hydrates de gaz

Comme tout équilibre de phases, l'équilibre Liquide-Hydrate (LHE) peut être exprimé par l'égalité des potentiels chimiques dans chacune des phases :

$$\mu_w^L = \mu_w^H \tag{1}$$

De manière générale, cet équilibre est exprimé par le modèle de van der Waals et Platteeuw (1959). Ce modèle représente la phase liquide par la thermodynamique classique (Gibbs-Duhem), et la phase hydrate par la thermodynamique statistique sous certaines hypothèses :

- Chaque cavité ne contient qu'au plus une seule molécule hôte,
- les interactions entre molécule hôte et la cavité peuvent être décrites par des interactions pair-à-pair,
- les cavités sont sphériques,
- les molécules hôtes ne déforment pas les cavités,
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules hôtes.

Bien sûr, ces hypothèses sont simplificatrices. Toutefois, elles sont généralement suffisantes, sauf très fortes pressions où une occupation multiple des cavités peut être observée, et où la variation du paramètre de maille doit aussi être prise en compte.

Dans le modèle de van der Waals et Platteeuw, une référence est utilisée : le cristal d'hydrate vide (phase β), de potentiel chimique noté μ^β. L'équation d'équilibre est donc réécrite ainsi :

$$\Delta\mu_w^{L-\beta} = \Delta\mu_w^{H-\beta} \tag{2}$$

L'expression intégrale de chacun de ces termes ne sera pas reproduite ici. Toutefois, il est important de préciser les limites et difficultés de cette modélisation. Le premier terme repose sur la thermodynamique classique *via* l'équation de Gibbs-Duhem. Il fait donc apparaître des propriétés thermodynamiques des phases liquide et β. Différentes valeurs existent dans la littérature pour ces paramètres, et une discussion est proposée dans Herri *et al.* (2011) pour déterminer quelles valeurs retenir.

Le potentiel chimique de la phase hydrate, exprimé par l'intermédiaire de la thermodynamique statistique, fait apparaître un taux d'occupation des cavités, noté θ_j^i, où j désigne la molécule, et i la cavité. Ce taux d'occupation est exprimé par le formalisme de l'adsorption de Langmuir. Les constantes de Langmuir sont elles-mêmes exprimées aux travers d'un potentiel d'interaction. Le potentiel d'interaction le plus souvent utilisé pour les hydrates de gaz est une version modifiée du potentiel de Kihara (McKoy et Sinagoglu, 1963). Ce potentiel fait intervenir trois paramètres, dits paramètres de Kihara : ε, le maximum d'attraction, σ, la distance à la cavité pour le puit de potentiel, et a, le rayon de sphère dure. Ces paramètres sont uniques pour chaque molécule. Si on considère généralement le paramètre a comme connu, il faut déterminer les paramètres ε (ou ε/k, k étant la constante de Boltzman) et σ à partir de données expérimentales. Cette optimisation peut se montrer sensible. Plus de détails peuvent être trouvés dans Herri *et al.* (2011), et Bouillot et Herri (2016).

Pour le présent travail, les paramètres pour le dioxyde de carbone, le méthane et l'éthane ont été optimisés à partir de données sur des hydrates de gaz purs (voir tableau 2).

*Table 2. Paramètres de Kihara optimisés (*Sloan et Koh, 2007)*

	ε/k (K)	σ (nm)	a* (nm)	RMSE	Nb. de données
CO_2	171.78	2.978	0.6805	0.02	8
CH_4	160.70	3.301	0.3834	2.43	14
C_2H_6	176.83	3.22	0.5651	0.062	18

3. Algorithmes flash et cristallisation

3.1 Calculs flash et problématique hydrate

Usuellement, un calcul de Flash thermodynamique correspond à une résolution des équations thermodynamiques des équilibres de phase et du bilan de matière (éventuellement d'énergie). La première résolution peut s'opérer par la minimisation de l'enthalpie libre *G*, ou par l'égalité des potentiels chimiques de chaque espèce dans chaque phase. L'équilibre de phase peut prendre la forme de coefficient de partage, précisant le rapport des fractions de chaque constituant entre les phases. Cette approche suppose que chaque phase est homogène, ce qui complique la modélisation de solides dont la composition n'est pas stœchiométrique. C'est le cas des hydrates mixtes de gaz. La figure 1 illustre l'exemple de la cristallisation d'un hydrate mixte à partir d'un point initial définit (le point A).

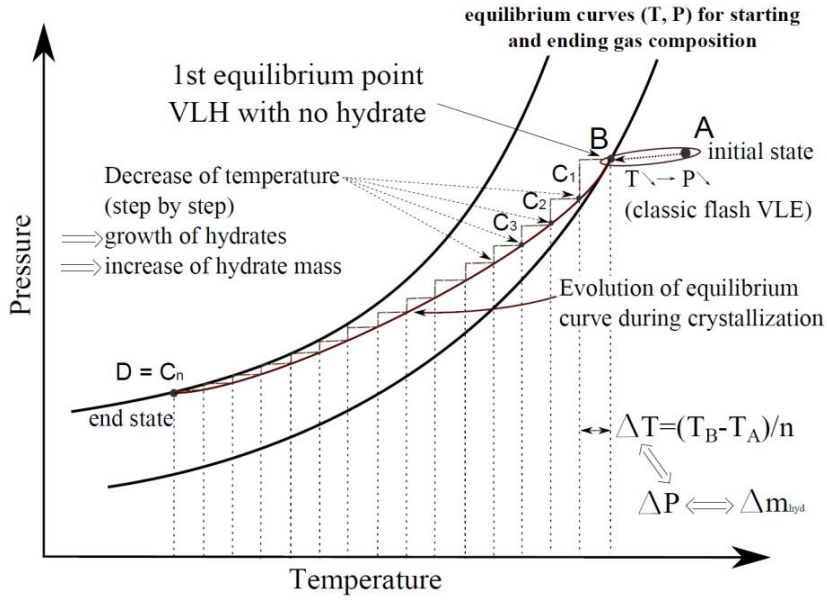


Figure 1. Croissance de l'hydrate et « chemin thermodynamique » (Bouillot et Herri, 2016)

Le point *A* se situe initialement en zone sous-saturée. La courbe de saturation est exprimée en diagramme PT, car la concentration du gaz dissous est proportionnelle à la pression du milieu. Cette courbe est atteinte au point *B* lors d'un refroidissement. À partir du point *B*, la cristallisation peut débuter. La quantité de gaz piégée dans la structure solide est fixée par la thermodynamique. Mais, au fur et à mesure que le gaz est consommé, sa composition varie. Si cette composition change, l'équilibre thermodynamique est affecté. La courbe de saturation précédente n'est plus valide. Pour chaque pas de température de refroidissement ΔT, la quantité d'hydrate formée peut prendre une forme différente de la précédente. Pour modéliser la croissance d'un tel cristal, il est donc nécessaire de réaliser des « Flash » successifs entre le point *B*, et le point final *D*. On remarquera que dans cette approche, le Flash proposé s'opère à volume constant, et que la présence de trois phases à l'équilibre ne permet qu'un degré de liberté, ici la température.

Une autre approche est possible : considérer que la phase hydrate s'homogénéise au cours de la cristallisation. Cette possibilité peut s'entendre théoriquement si la cristallisation se fait suffisamment lentement. La figure 2 illustre les deux approches proposées.

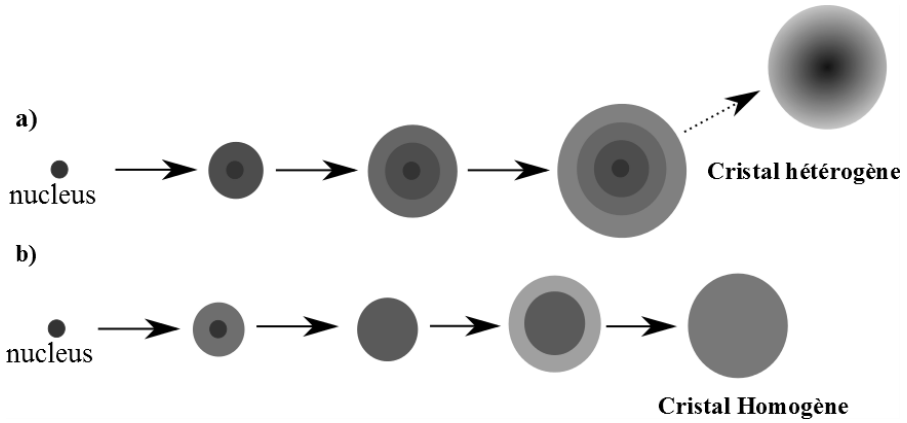


Figure 2. Hypothèse de cristallisation dans le cas de cristaux non stœchiométriques : a) cristal hétérogène ou b) cristal homogène (réorganisation de la phase solide)

3.2 Flash hétérogène

Cette approche est illustrée par la figure (2.a). L'algorithme général est schématisé sur la figure 3.

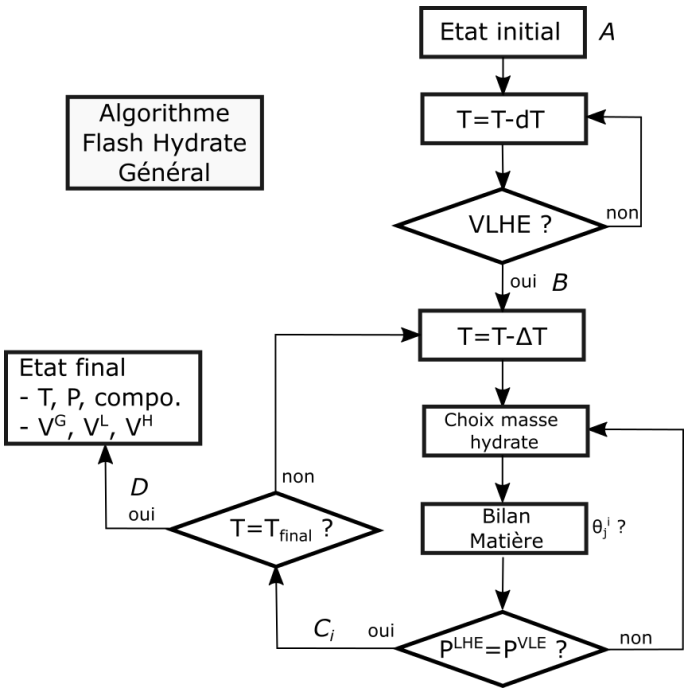


Figure 3.Algorithme général de calcul flash pour un équilibre tri-phasique Vapeur-Liquide-Hydrate.

Entre le point *A* et le point *B*, des calculs flash liquide-vapeur sont effectués en diminuant la température à chaque fois. Lorsque la pression d'équilibre égale celle de l'équilibre liquide-hydrate, le point *B* est atteint.

À partir de ce moment, la cristallisation est discrétisée en un nombre de point *n* défini par l' « utilisateur », comme montré en figure 1. Plus ce nombre est grand, plus l'algorithme considère des couches fines d'hydrate qui sont cristallisées au fur et à mesure. La masse d'eau dans l'hydrate à former est la variable d'ajustement. Le bilan matière repose essentiellement sur le taux d'occupation θ_j^i des cavités de l'hydrate. C'est lui qui fixe la quantité de gaz qui disparaît des phases fluides pour être piégée

dans le cristal. Ce taux d'occupation peut être calculé à partir du potentiel d'interaction, et de la fugacité des « gaz » dans la phase aqueuse (voir Bouillot et Herri, 2016). Il varie donc à chaque itération.

Lorsque le dernier point de température est atteint, la procédure se termine (point *D*).

3.3 Flash Homogène

Le cas du flash homogène est un peu différent. A chaque point C_i, le cristal d'hydrate doit avoir le taux d'occupation de ses cavités étant égal à celui prédit par la thermodynamique. Il est donc nécessaire à chaque itération de recalculer la quantité de gaz dans la phase hydrate afin de respecter la thermodynamique. Ce résultat peut également être atteint par un algorithme de minimisation de l'enthalpie libre, comme c'est souvent le cas dans la littérature (Mahabadian *et al.*, 2016). Bien entendu, le nombre d'itérations n'a aucune influence dans ce cas.

4. Résultats

Les algorithmes présentés ont été comparés à des résultats expérimentaux issus de Duyen *et al.* (2016). Ces données expérimentales ont été obtenues par cristallisation rapide et lente. La cristallisation rapide est censée favoriser les phénomènes cinétiques lors de la cristallisation, et la cristallisation lente l'équilibre thermodynamique. Le code utilisé est écrit en langage MATLAB®. Le temps de calcul est de l'ordre de la minute. Pour le cas hétérogène, au-delà de 20 itérations, il n'y a pas de variations significatives au niveau des résultats. Réduire ce nombre augmente la pression prédite et diminue la masse d'hydrate.

Le tableau 3 regroupe les résultats obtenus pour des mélanges de gaz (CO_2-CH_4-C_2H_6). Les pressions finales et les volumes d'hydrate simulés sont globalement bien prédits. L'erreur sur la pression est généralement inférieure à 6%, et l'erreur sur le volume d'hydrate est généralement inférieure à 20%. Comme supposée, les expériences où la cristallisation est rapide sont légèrement mieux modélisées par l'algorithme hétérogène. L'expérience 12 est donc mieux simulée par l'algorithme homogène.

*Table 3. Résultats des simulations comparés aux données expérimentales de Duyen et al. (2016). (*expérience à cristallisation lente,* m_w^H *est la masse d'eau cristallisé,* V^H *le volume hydrate)*

		Données expérimentales				Cristal hétérogène (20 itérations)			
Type de gaz		T_{final}	P_{final}	V^H	m_w^H	P_{final}	m_w^H	dev.P_f	dev. m_w^H
N°	mélange	(± 0,1 °C)	(±0,1 °bar)	(mL± 4%)	(g± 4%)	(bars)	(g)	%	%
3	CO_2/CH_4	3,4	33,3	268,4	212	31,6	256	5	21
4	CO_2/CH_4	2,2	29,1	217,8	172,1	28,19	186,11	3,1	8,2
6	$CO_2/CH_4/C_2H_6$	2,2	30,7	-	-	31,59	139,9	2,9	-
7	$CO_2/CH_4/C_2H_6$	1	27,1	-	-	26,21	43,1	3,3	-
8	$CO_2/CH_4/C_2H_6$	2,75	35,4	345,3	272,8	33,87	333,5	4,3	22
12*	$CO_2/CH_4/C_2H_6$	1,3	27,6	160,9	127,1	28,79	123,1	4,3	3,2
		Cristal hétérogène (5 itérations)				Cristal homogène			
Type de gaz		P_{final}	m_w^H	dev.P_f	dev. m_w^H	P_{final}	m_w^H	dev.P_f	dev. m_w^H
N°	mélange	(bars)	(g)	%	%	(bars)	(g)	%	%
3	CO_2/CH_4	31,7	255,5	5	21	31,3	259	5,9	22
4	CO_2/CH_4	28,26	185,4	2,9	7,8	28,1	187,9	3,4	9,2
6	$CO_2/CH_4/C_2H_6$	32	135,9	4,2	-	29,95	155	2,4	-
7	$CO_2/CH_4/C_2H_6$	26,2	43	3,3	-	25,53	49,3	5,8	-
8	$CO_2/CH_4/C_2H_6$	33,88	333,1	4,3	22	32,3	349,5	8,8	28
12*	$CO_2/CH_4/C_2H_6$	29,2	119,4	5,8	6,1	27,39	135,9	0,08	6,9

Ces résultats sont globalement encourageants, et tendent à valider l'hypothèse d'une cristallisation hors équilibre des hydrates mixtes de gaz lorsque la force motrice est importante. Pour aller plus loin, il faudrait prendre en compte les limitations des transferts entre phases, notamment le transfert gaz-liquide, généralement limitant (Herri *et al.*, 1999).

Enfin, la figure 4 illustre bien le chemin thermodynamique lors de la cristallisation, du point *A* (à droite), au point *B* (premier point sur la courbe d'équilibre), et tous les point *C* jusqu'à *D*. Les courbes d'équilibre par lesquelles passe le système sont en accord avec l'hypothèse initiale en figure 1.

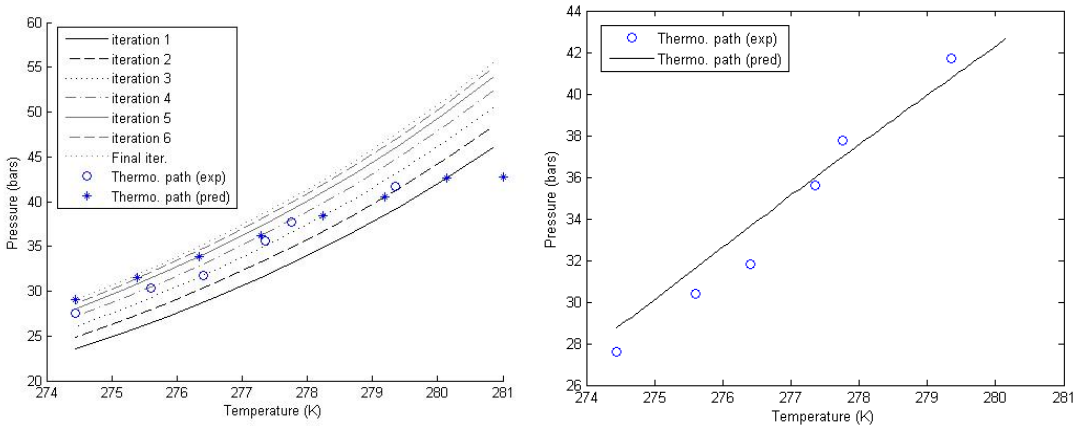


Figure 4.Chemin de cristallisation simulé par l'algorithme hétérogène (7 itérations, à gauche, ou chemin complet, à droite) comparé aux résultats expérimentaux (gaz n°12, Duyen et al., 2016). Erreurs expérimentales de l'ordre de la taille des symboles.

5. Conclusion

Deux algorithmes ont été présentés pour modéliser la cristallisation d'espèces non-stœchiométriques : les hydrates mixtes de gaz. Le premier correspond à une discrétisation de la cristallisation, et se divise en flash thermodynamiques successifs. Le deuxième considère le cristal comme homogène, et à l'équilibre thermodynamique avec le liquide qui l'entoure.

Les données expérimentales sont bien simulées. Ce travail met en évidence par la modélisation la formation d'hydrates mixtes hors équilibre thermodynamique lorsque la force motrice est importante (variation de volume de l'ordre de 10%). Il offre également un bon outil pour estimer la quantité d'hydrates mixtes pouvant se former.

Enfin, les perspectives sur la modélisation cinétique pour modéliser la cristallisation d'hydrate dans des écoulements sous de fortes forces motrices sont importantes (redémarrage/arrêt de production pétrolière).

Références

Bouillot, B. and J.M., Herri, 2016, Fluid Phase Equilib. 413.
Collett, T., Bahk, J.J., Baker, R., Boswell, R., Divins, D., Frye, M., Goldberg, D., Husebo, J., Koh, C.A., Malone, M., Morell, M., Myers, G., Shipp, C., et M. Torres, 2015, J. Chem. Eng. Data 60(2).
Melchuna, Cameirao, A., Herri, J.M., et P., Glenat, 2016, Fluid Phase Equilib. 413.
Danesh, A., 1998, PVT and Phase Behavior of Petroleum Reservoir Fluids, Elsevier.
Douzet J., Brantuas P., et J.M., Herri JM.. 2011, In: Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates.
Herri, J.M., Gruy, F., Pic, J.S. et M. Cournil, 1999, A.I.Ch.E. J. 45(3).
Herri, J.M., Bouchemoua, A., Kwaterski, M., Fezoua, A., Ouabbas, Y., et A. Cameirao, 2011, Fluid Phase Equilib. 301.
Herri, J.M., et M., Kwaterski, 2012, Chem. Eng. Sci. 81.

Récents Progrès en Génie des Procédés, Numéro 108 - 2016
ISSN: 1775-335X ; ISBN: 978-2-910239-83-1, Ed. SFGP, Paris, France

Le Quang, D., Le Quang, D, Bouillot, B., Herri, J.M., Glenat, P., et P. Duchet-Suchaux, 2016, Fluid Phase Equilib. 413.
Mahabadian, M.A., Chapoy, A., Burgass, R., et B. Tohidi, 2016, Fluid Phase Equilib. 414.
McKoy, V. et O.J., Sinanoğlu, 1963, J Chem. Phys 38.
NguyenHong, D., Chauvy, F., et J.M., Herri, 2007, Energy Conversion Manag. 48(4).
Sloan, E.D., and C.A. Koh, 2007, Clathrate hydrates of natural gases, 3rd ed., CRC Press, Boca Raton.
Sloan, E.D., 2008, Fluid Phase Equilib. 228-229.
van der Waals, J.H., et J.C., Platteeuw, 1959, Adv. Chem. Phys. 2.

Non-Stoichiometric crystallization, a thermodynamic flash approach: case of mixed gas hydrates

BOUILLOT Baptiste[a*], HERRI Jean-Michel[a]
[a]Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne,
Centre SPIN, LGF UMR CNRS 5307
158, cours Fauriel 42023 Saint-Etienne

Abstract

Clathrate Hydrates are ice-like compounds that can be formed under high pressure and low temperature. They are composed of water and small molecules of ‘’gas’’. Hence they are usually called gas hydrates. They are involved in a significant issue of the oil industry, the hydrate plugs in pipelines (flow-assurance), as well as gas capture and storage, air conditioning… Moreover, methane hydrates can be found in sediments in deep sea and permafrost. That is why they are also considered as a significant methane resource on earth.

Since they are non-stoichiometric compounds, it is difficult to model these crystals in process simulation. Furthermore, the speed of crystallization seems to influence the hydrate composition. Therefore, a modeling of the hydrate crystallization taking into account the history of the solid formation could be an interesting tool.

In this work, a successive thermodynamic flash approach is presented according to two different hypotheses: heterogeneous hydrate phase during the crystal growth, and homogeneous hydrate phase. The main idea of these procedures is to discretize the crystal growth while the hydrate volume is increasing. Hence, three phase flash calculations are performed on the system. Each time, the previous amount of hydrate that has been formed is removed (at each iteration).

The results of such algorithms are compared to batch experiments at low and quick crystallization rates (Duyen et al. 2016). The flash algorithms at given temperature (only one degree of freedom) give accurate results. The predicted final pressure and the hydrate volume are calculated within 7% accuracy. Moreover, the flash calculation results with no hydrate reorganization are closer to experiments at quick crystallization rate, whereas the experiment at low crystallization rate is better predicted with the second hypothesis (reorganization of the hydrate phase during growth). This work and its results provide a more realistic and comprehensive view of gas hydrate crystallization (more details in Bouillot and Herri, 2016).

Keywords : Crystallization, gas hydrates, thermodynamics, flash calculations

[*] Authors(s) to whom the correspondence should be sent : bouillot@emse.fr