

## 연속열역학을 이용한 액화천연가스(LNG)의 과가열액체 폭발현상 예측에 대한 연구

신 근 섭 · 권 영 중\*

### Development of Algorithm to Predict the Superheat-limit Explosion(SLE) Conditions of LNG Using Continuous Thermodynamics

Goun-Soup Shin · Yong-Jung Kwon\*

---

#### ABSTRACT

Natural gas, which is getting more important as a fuel, should be liquefied and shipped in a special tank. During transportation, a spill of liquefied natural gas(LNG) could occur by a collision or even an accident. As a result, violent explosion called the superheat-limit explosion(SLE) can take place in some cases, unexpectedly.

Such explosion may result from the formation of a superheated liquid which has attained the superheat-limit temperature when hot(water) and cold(LNG) liquids come into contact.

Natural gas mixtures can be considered as discrete light components plus continuous heavy fractions where several continuous distribution function can be adopted. This work is aiming at prediction of the superheat-limit explosion condition by using continuous thermodynamics development of algorithm to predict.

---

#### 1. 서 론

천연가스(natural gas)는 많은 국가에서 에너지원으로서의 중요도가 증대하고 있고 액화천연가스(liquefied natural gas, LNG)의 상태로 산출국가로 부터 수요국가로 다양한 수송방법을 통하여 수송되고 있다. 이

LNG를 수송하는 과정에서 수송선의 충돌이나 저장탱크에 저장하는 도중에 불의의 사고로 발생할 수 있는 물에 었지름(spill)에 의한 화염없는 LNG의 급작스럽고 격렬한 기체폭발현상이 수반될 수 있다.

1956년이래 이러한 발생 가능성 현상에 대해 경고하는 연구보고가 발표되었고 Katz와 Sliepcevich, Nakanishi와 Reid 등은 이러한 현상이 급속한 균질핵화(homogenous nucleation)에 기인함을 발표하였다<sup>[1,2]</sup>.

---

강원대학교 화학공학과 석사과정

\* 강원대학교 화학공학과 부교수

이런 폭발현상은 더운 액체인 물과 물보다 비점이 훨씬 낮은 찬 액체인 LNG가 기포의 생성이 없거나 두 액체면 사이에 증기 층의 접촉 없이 물과 LNG의 두 액체면이 직접 접촉하는 경우 LNG가 준안정(meta-stable)상태의 과가열액체 한계온도에 이르고, 과가열상태에 있던 열이 갑자기 방출됨과 동시에 수 마이크로초 동안 증기로 변할 때 일어나는 현상으로 과가열액체 폭발현상(superheat-limit explosion)이라 한다. Enger와 Hartman 는 처음으로 LNG와 물 사이의 과가열액체 폭발현상에 LNG의 조성이 미치는 영향에 관한 실험결과를 발표하였다<sup>[3]</sup>. 본 연구에서는 Enger와 Hartman 실험의 이론적 뒷받침하기 위해 LNG 조성의 변화에 따른 과가열액체 한계온도의 변화 그리고 이것이 폭발에 미치는 영향을 알 수 있도록 LNG의 과가열액체 한계온도를 구하는 방법을 제시한다.

본 연구에서는 LNG의 주요성분을 불연속적 성분(discrete component)과 연속부분(continuous fraction)의 혼합으로 간주하는 연속열역학(continuous thermodynamics)을 이용하여 폭발이 일어날 수 있는 LNG와 물과의 온도차이의 범위 및 다른 조건들을 계산하기 위해, methane을 불연속성분으로 보고 나머지 연속부분의 분포함수의 변화에 따른 LNG의 과가열액체 한계온도가 어떻게 변화하는가를 관찰하려 한다. 이를 위해 일정한 압력 하에서 LNG의 조성의 변화에 따른 과가열액체 한계온도( $T_{sl}$ )를 구하고 LNG의 비점( $T_b$ )과의 차이를 과가열액체 한계온도차( $\Delta T = T_{sl} - T_b$ )로 정의하여 준연속혼합물에서 methane의 물분율과 연속부분의 분산에 따른 과가열액체 한계온도 혹은 과가열액체 한계온도차가 극대값을 가지는 경우가 존재하는지를 계산해 봄으로서 과가열액체 폭발현상에서 조성이 미치는 영향을 연구하려 한다. 본 연구에서의 과가열액체 폭발현상은 실제로

핵발전소의 용융 연료물질과 냉각수와의 관계, 금속산업에서의 용융금속의 물에의 엇지름, 해저 화산의 폭발 등 여러 유사한 곳에 적용될 수 있다.

## 2. 이 론

### 2.1 과가열액체

액체에 열을 가할 때 언제 비등(boiling)이 시작되는가를 알기 위해서는 먼저 압력과 부피의 변화를 보여주는 Fig. 1의 순수한 화합물에 대한 P-V도표를 관찰하는 것이 편리하다. 두 개의 상이 공존하는 envelope의 왼편은 안정한 과냉각된 액체를 오른편은 안정한 과가열된 기체를 나타낸다. 그러나 등온선을 따라 압력을 감소시킬 때, 압력의 증가에 따른 부피의 감소만 일어나면 즉,  $(\partial P/\partial V)_T < 0$ 의 기계적안정(mechanical stability)조건만 만족하면 두

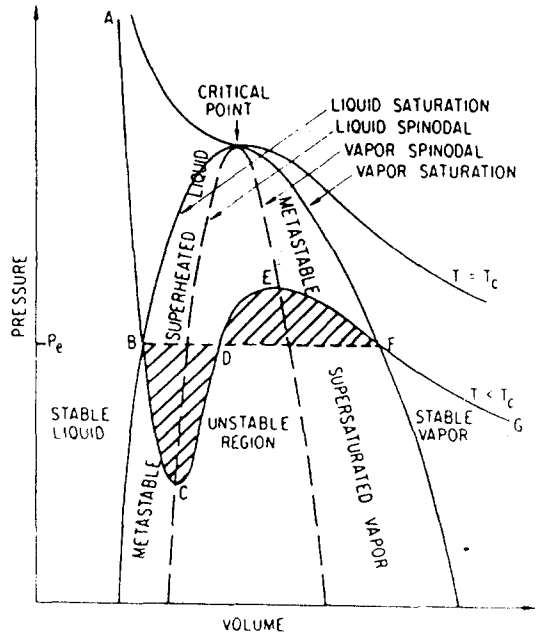


Fig. 1. Schematic of a thermodynamic pressure-volume diagram.

개의 상으로 상의 분리가 일어남을 보여주는 envelope 영역 안에서도 과가열액체 (BC) 혹은 과냉각증기 (EF)의 준안정 (metastable)상태로 존재할 수 있다.

Fig. 1에서 점 C까지 과가열 액체상 내 혹은 점 E까지 과냉각 증기상태로 존재할 수 있고 온도의 변화에 따른 그러한 점들의 궤적을 spinodal curve라 하며 점 C와 점 E를 일정 압력 하에서의 과가열액체 한계온도, 과냉각증기 한계온도라 정의한다.

## 2.2 연속열역학에 의한 과가열액체 폭발현상의 해석

연속열역학은 혼합물의 특성을 대표할 수 있는 변수(분자량,비점,유효탄소수등)를 도입하여 이 변수의 분포함수를 정의하고 이를 혼합물의 농도 개념으로 사용하는 열역학적 방법론으로 Aris와 Gavalas, Gal-or et al. 등에 의하여 혼합물의 열역학적 물성 및 상평형에 응용될 수 있는 이론적 근거가 제시되었고, Gaultieri et al., Salacus와 Stell, Briano와 Glandt, Ratzsch와 Kehlen 등에 의하여 상평형 계산에 대한 구체적인 적용방법이 제안된 바 있다<sup>[4,9]</sup>. 본 연구에서는 열역학적 접근방법 중 최소 Gibbs 자유에너지법과 LNG에서 주성분인 methane은 불연속성분으로 간주하고 그 외의 탄화수소 성분들은 exponential-decay 분포함수로 가정하고 연속분포변수를 분자량으로 택하여 LNG의 과가열액체 한계온도를 구하는 알고리즘을 개발하고 계산을 시도한다.

exponential-decay 분포함수는 다른 분포함수에 비해 간단하고 분포의 분산만이 변수가 되어 연속부분의 분포를 규정하는데 사용하였고 다음의 형태를 갖는다.

$$F(I) = \frac{1}{\eta} \exp\left[-\frac{(I-I_0)}{\eta}\right] \quad (1)$$

식 (1)에서  $\eta$ 는 연속분포를 가지는 부분

의 변수 I에 대한 분산(variance),  $I_0$ 는 연속부분의 시작인 ethane의 변수 값이다. 이때 평균값은 다음과 같다.

$$M = \int_{I_0}^{\infty} F(I)IdI = I_0 + \eta \quad (2)$$

LNG의 열역학적 성질과 상평형 관계를 알기 위하여 상태방정식을 사용하여야 하는데 본 연구에서는 Peng-Robinson 상태방정식을 사용하였고,

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{aa}{V^2 + 2bV - b^2} \quad (3)$$

파라미터 a, b는 다음과 같다.

$$a = 0.45724R^2T_c^2/P_c$$

$$b = 0.07780RT_c/P_c$$

$$\alpha = [1 + (0.37464 + 1054226\omega - 0.26991\omega^2)(1 - T_r^{0.5})]^2 \quad (4)$$

LNG을 methane과 한 개의 연속된 부분으로 되어 있다고 하면 위의 파라미터는

$$a = \sum_i^d \sum_j^d x_i x_j a_{ij} + 2 \sum_i^d x_i x_c \int_1 F(I) a(i, I) dI + x_c^2 \int_1 \int_1 F(I) F(J) a(I, J) dJ dI \quad (5)$$

$$a(i, I) = \sqrt{a_i a(I)} (1 - k_{iI})$$

$$a(I, J) = \sqrt{a(I) a(J)} (1 - k_{IJ}) \quad (6)$$

$$b = \sum_i^d x_i b_i + x_c \int_1 F(I) b(I) dI \quad (7)$$

여기서  $k_{ij}$ 와  $k_{iI}$ 는 각각 불연속성분 i 와 연속성분 J, 연속성분 I와 연속성분 J간의 상호에너지 파라미터이다. 본 연구에서는 methane, ethane, propane과 heptane이상의 탄화수소 ( $C_7+$ )간의 비대칭 에너지 파라미터  $k_{11}$ ,  $k_{21}$ ,  $k_{31}$ 만 고려하고, 그 값은  $k_{21}$ ,  $k_{31}$ 은 상수 값으로  $k_{11}$ 은 다음처럼 분자량의 함수로 나타낼 수 있다<sup>[10]</sup>.

$$k_{11} = k_0 + k_1 I \quad (8)$$

파라미터  $a, b$ 는 다음과 같이  $I$ 의 polynomial로 표시될 수 있다<sup>[12,13]</sup>.

$$\begin{aligned} \sqrt{a(I)} &= (a_{10} - a_{20}\sqrt{T}) + (a_{11} - a_{21}\sqrt{T})I \\ &\quad + (a_{12} - a_{22}\sqrt{T})I^2 + (a_{13} - a_{23}\sqrt{T})I^3 \\ &= \alpha_0 + \alpha_1 I + \alpha_2 I^2 + \alpha_3 I^3 \end{aligned} \quad (9)$$

$$b(I) = b_0 + b_1 I + b_2 I^2 + b_3 I^3 \quad (10)$$

위에서

$$a_1(I) = a_{10} + a_{11} I + a_{12} I^2 + a_{13} I^3 \quad (11)$$

$$a_2(I) = a_{20} + a_{21} I + a_{22} I^2 + a_{23} I^3 \quad (12)$$

본 연구에서는 계가 평형에 있을 때 평형조건은 Gibbs 자유에너지가 최소가 되어야 하는 전체 Gibbs 자유에너지 최소화법 (Minimization of the total Gibbs free energy algorithm)에 의해 과가열액체 한계 온도 및 상평형을 해석하려 한다. 불연속화합물과 연속부분의 혼합으로 간주될 수 있는 준연속혼합물에서 각상의 Gibbs 자유에너지는 다음 식으로부터 구할 수 있다<sup>[13]</sup>.

$$\begin{aligned} G &= - \int_{\infty}^V (P - \frac{nRT}{V}) dV - RT \sum_i^d n_i \ln \frac{V}{n_i RT} \\ &\quad - n_c RT \int_1^V F(I) \ln \frac{V}{n_c F(I) RT} dI + PV + G^0 \end{aligned} \quad (13)$$

식 (13)에서  $n_i$ 는 불연속성분  $i$ 의 몰수,  $n_c$ 는 연속부분의 총몰수이고,  $G^0$ 은 온도  $T$ 에서 연속부분에 대한 기준상태(reference state)에서의 Gibbs 자유에너지이며 이항은 일정온도와 일정압력 하의 상평형을 해석할 때 생략될 수 있다.<sup>[7]</sup>

각상의 Gibbs 자유에너지는 각 상에 대한 상태방정식, 분포함수 및 분산을 식 (13)에 대입하여 다음의 식을 얻을 수 있다.

$$\begin{aligned} g_v &= RT \ln \left( \frac{V_v}{V_v - b_v} \right) + \frac{a_v}{2\sqrt{2}b_v} \\ &\quad \ln \frac{V_v - (\sqrt{2}-1)b_v}{V_v + (\sqrt{2}+1)b_v} + \frac{V_v RT}{V_v - b_v} \\ &\quad - \frac{a_v V_v}{V_v(V_v + b_v) + b_v(V_v - b_v)} \\ &\quad + RT(y_1 \ln y_1 + y_c \ln y_c - y_c - y_c \ln \eta_v) \\ &\quad + RT \ln \frac{RT}{V_v} \end{aligned} \quad (14)$$

여기서

$$\begin{aligned} a_v &= y_1^2 a_{11} + y_c^2 (a_{cV} - a_{23v}) + 2y_1 y_c \\ &\quad \sqrt{(a_{11})(\sqrt{a_{cV}} - \sqrt{a_{1V}})} \end{aligned} \quad (15)$$

식 (15)에서  $a_{23v}$ 는 ethane과 propane의 연속부분중  $C_7+$ 의 성분과  $a_{1v}$ 는 methane과 연속부분중  $C_7+$ 의 연속성분과의 상호에너지파라미터에 기인하는 항들로 다음과 같다.

$$\begin{aligned} a_{cV} &= (a_0 + a_1(I_0 + \eta_v) + a_2(I_0^2 + 2I_0\eta_v + 2\eta_v^2) \\ &\quad + a_3(I_0^3 + 3I_0^2\eta_v + 6I_0\eta_v^2 + 6\eta_v^3)) \\ a_{23v} &= [k_{21}\sqrt{a_{22}}(\exp(-70.0/\eta_v) \\ &\quad - \exp(-84.0/\eta_v)) + k_{31}\sqrt{a_{33}} \\ &\quad ((\exp(-84.0/\eta_v) - \exp(-98.0/\eta_v)))] \\ &\quad (s_0 + s_1\eta_v + s_2\eta_v^2 + s_3\eta_v^3) \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} a_{1v} &= -\exp(-70.0/\eta_v)(q_0 + q_1\eta_v \\ &\quad + q_2\eta_v^2 + q_3\eta_v^3 + q_4\eta_v^4) \end{aligned} \quad (18)$$

윗식에서 파라미터  $q$ 와  $s$ 는

$$\begin{aligned} q_0 &= a_0 k_0 + (a_1 k_0 + a_0 k_1) + (a_2 k_0 + a_1 k_1) \\ &\quad + (a_3 k_0 + a_2 k_1) + a_3 k_1 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
q_1 &= (\alpha_1 k_0 + \alpha_0 k_1) + 2(\alpha_2 k_1 + \alpha_1 k_1) \\
&\quad + 3(\alpha_3 k_0 + \alpha_2 k_1) + 4\alpha_3 k_0 \\
q_2 &= 2(\alpha_2 k_0 + \alpha_1 k_1) + 6(\alpha_3 k_0 + \alpha_1 k_1) + 12\alpha_3 k_0 \\
q_3 &= 6(\alpha_3 k_0 + \alpha_1 k_1) + 24\alpha_3 k_0 \\
q_4 &= 24\alpha_3 k_0 \quad (19)
\end{aligned}$$

그리고

$$\begin{aligned}
s_1 &= \alpha_1 + \alpha_2 \times 10^2 + \alpha_3 \times 10^4 + \alpha_4 \times 10^6 \\
s_2 &= \alpha_2 + 2\alpha_3 \times 10^2 + 3\alpha_3 \times 10^4 \\
s_3 &= 2\alpha_3 + 6\alpha_4 \times 10^2 \\
s_4 &= 6\alpha_4 \quad (20)
\end{aligned}$$

또한 각 상에서의 b는 다음과 같다.

$$\begin{aligned}
b_v &= y_1 b_1 + y_c (\beta_0 + \beta_1 (I_0 + \eta_v)) \\
&\quad + \beta_2 (I_0 + 2I_0 \eta_v + 2\eta_v^2) \\
&\quad + \beta_3 (I_0^3 + 3I_0^2 \eta_v + 6I_0 \eta_v^2 + 6\eta_v^3) \quad (21)
\end{aligned}$$

LNG의 물질안정조건의 필수조건인 기계적 안정조건은 순수한 유체에 대해서와 같이 다른 변수들은 일정하게 하고 단지 부피가 증가할 때 압력이 감소하는  $(\partial P / \partial V)_{T,n} < 0$ 의 한계인

$$\left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_{T,n} = 0 \quad (22)$$

을 만족하는 온도가 기계적안정조건의 한계온도( $T_m$ )가 된다. 그러나 혼합물에 대하여 위의 기계적 안정조건은 물질안정에 대한 필요조건일 뿐이지 충분조건은 만족시키지 못한다.

다성분의 혼합물에서의 물질안정조건은 Gibbs자유에너지의 평형 근처에서의 변화로부터 알 수 있다. 닫힌 계에서 일정한 온도와 압력에서 평형조건을 Gibbs자유에너지로 표시하면 다음과 같다.

$$(\delta G)_{T,P,n_i} \geq 0 \quad (23)$$

$\xi$ 을 평형으로부터의 변이로 표시하고  $\Delta G$ 를 평형근처와 평형에서의 Gibbs자유에너

지의 차로 정의한 다음  $\Delta G$ 를 Taylor급수로 전개하면

$$\begin{aligned}
\Delta G &= G - G_{\xi=0} \\
&= \left( \frac{\partial G}{\partial \xi} \right)_{\xi=0} \xi + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{\xi=0} \xi^2 + \dots \\
&\quad + \frac{1}{n!} \left( \frac{\partial^n G}{\partial \xi^n} \right)_{\xi=0} \xi^n + \dots \quad (24)
\end{aligned}$$

가 된다. 식 (24)에서  $\xi^2$ 는 항상 0이상이므로

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial \xi^2} \right)_{\xi=0} > 0 \quad (25)$$

이면 계는 안정하고 이 변이에 대한 2차편미분이 0보다 작으면 불안정하게 됨을 알 수 있다.

식 (25)에서의 Gibbs자유에너지의 변이  $\xi$ 에 대한 2차 편미분항은 자유에너지의 변수가 m일 때 내부에너지(U)에 대하여 식 (24)과 같은 방법으로 표시된 Legendre변환을 이용하여 다음과 같이 간편하게 표시될 수 있다<sup>[14]</sup>.

$$\delta^2 G = K \sum_{k=0}^m y_{kk}^{(k-1)} \delta Z_k^2 \quad (26)$$

위에서

$$\begin{aligned}
\delta Z_k &= \delta \xi_k + \sum_{j=k+1}^m y_{kk}^{(k-1)} \delta \xi_j \\
&\quad k = 1, 2, \dots, m-1 \\
&= \delta \xi_m \quad k = m \quad (27)
\end{aligned}$$

식 (26)에서 K는 constant이고  $\delta Z_k$ 는 Gibbs자유에너지에 대한 변수들의 변이이며  $\delta Z_k^2$ 는 항상 양이므로 내부에너지의 Legendre 변환인  $y_{kk}^{(k-1)}$ 의 부호가 물질안정을 결정하게 되는 데 이로부터 물질안정의 필요충분조건은 다음의 식으로 표시된다<sup>[15,16]</sup>.

$$G_{11} \geq 0$$

$$\begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{vmatrix} \geq 0$$

$$\begin{vmatrix} G_{11} & G_{12} & \dots & G_{1m} \\ G_{21} & G_{22} & \dots & G_{2m} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ G_{m1} & G_{m2} & \dots & G_{mm} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (28)$$

위의 관계식들에서

$$G_{ij} = \frac{\partial^2 G}{\partial \xi_i \partial \xi_j} \quad (29)$$

로 자유에너지의 변수  $\xi_i$  와  $\xi_j$ 에 대한 2차 편미분항을 나타내고 식 (28)의 조건들 중에서 마지막 조건은 항상 0이 되므로 실제  $m$ 개의 변수를 가진 계에서  $(m-1)$ 개의 평형조건을 만족시켜야 한다<sup>[16]</sup>.

Gibbs자유에너지는 다음  $\eta_v, \eta_L, n_1, n_c$ 의 변수로 표시될 수 있고 이 변수들은 평형으로부터의 변이  $\zeta$ 의 역할을 한다. 이때의 물질안정의 필요충분조건은 Gibbs자유에너지에 의해 다음의 determinant들의 모두 0이상이면 된다. 즉,

$$\frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v^2} \geq 0 \quad (30)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v \partial \eta_L} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v \partial \eta_L} & \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_L^2} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (31)$$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v \partial \eta_L} & \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v \partial n_1} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v \partial \eta_L} & \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_L^2} & \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_L \partial n_1} \\ \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v \partial n_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial \eta_L \partial n_1} & \frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2} \end{vmatrix} \geq 0 \quad (32)$$

의 세 조건이 성립하여야 하는데 위에서 등호가 성립하는 물질안정의 한계가 일정 압력에서의 spinodal curve에 해당하는 온도이므로  $\eta_L, \eta_v, x_1, y_1, V_L, V_v$ 를 미지수로 하여 일정한 온도와 압력의 조건들을 동시에 만족시키면 과가열액체 한계온도를 구할 수 있다.

$$T = T_L = T_v \quad (33)$$

$$P = P_L = P_v \quad (34)$$

식 (30)-(32)을 만족시키는 과가열액체 한계온도를 구하기 위하여 Gibbs 자유에너지의  $n_1$  과  $\eta_L$  및  $\eta_v$ 에 대한 미분항들을 부록에 실었다.

### 3. 결과 및 고찰

본 연구에서는 LNG를 불연속성분과 exponential-decay 분포함수를 만족하는 연속부분으로 구성되는 준연속혼합물로 간주하여 일정한 압력에서 LNG의 과가열한계온도를 구하는 알고리즘을 개발했고 같은 방법으로 기계적 안정한계온도를 구하였다. 먼저 연속열역학을 적용하기 위해서 상태 방정식에 있는 파라미터  $a$ 와  $b$ 를 분자량  $I$ 에 대한 함수로 표시한 결과를 Fig. 2, 3, 4, 에 나타내었다. Fig. 5에는 1 기압 하에서 LNG의 조성 중 methane의 몰분율이 0.9이고 연속부분의 분산이 증가할 때 기계적 안정조건의 한계온도( $T_m$ )의 결과를 나타내었는데  $T_m$ 이 분산의 변화에 따라 극대점을 가짐을 볼 수 있다.

또한 이 알고리즘을 flash calculation, 비점 및 이슬점계산 등의 상평형계산에도 사용할 수 있고, exponential-decay 분포함수 이외의 다른분포함수가 이용되었을 때 과가열액체 한계온도의 변화도 계산하여 이 결과를 비교할 필요가 있을 것이다. 그러나 실제로 화염없는 과가열액체 폭발현상을 결정하는 요인으로 LNG의 구성성분외에도

많은 요인이 있기 때문에 열전달 메커니즘을 비롯한 운동론적인 해석도 아울러 필요하다.

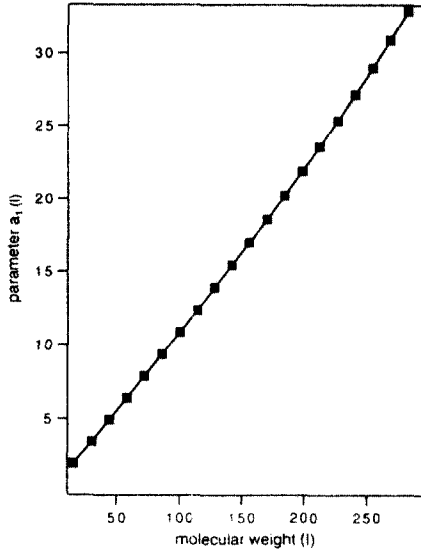


Fig. 2. Parameter  $a_1(I)$  defined by eqn.(11)  
Dots are the calculated data while the solid line is the fitting curve.

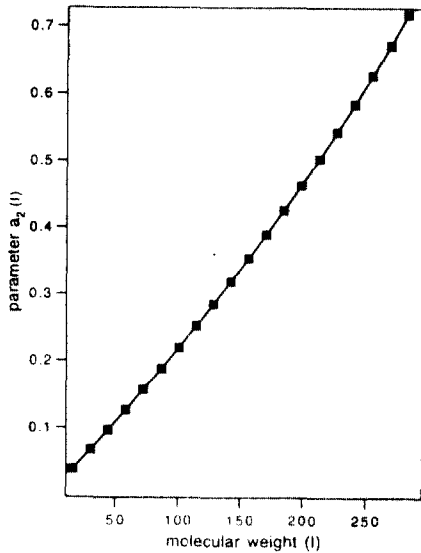


Fig. 3. Parameter  $a_2(I)$  defined by eqn.(12)  
Dots are the calculated data while the solid line is the fitting curve.

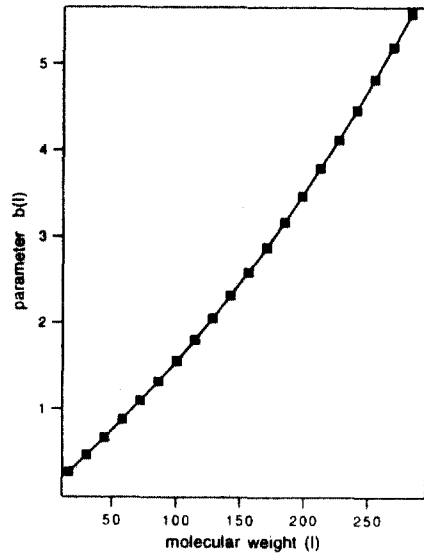


Fig. 4. Parameter  $b(I)$  defined by eqn.(10)  
Dots are the calculated data while the solid line is the fitting curve.

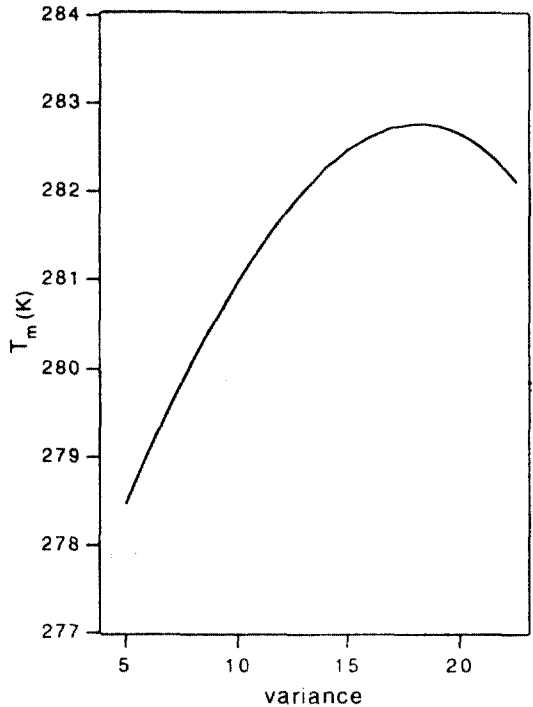


Fig. 5. Variation of  $T_m$  according to the variance with 0.9 mole fraction of methane at 1 atm.

## 후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어진 것입니다. 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

- [1] Katz, D.L, and Sliepcevich, C. M., "LNG/water explosions : Cause and Effect", Hydrocarbon Processing, Vol. 50, No. 11, PP. 36 (1971)
- [2] Nakanishi, E., and Reid, R.C., Chem. Eng. Progr. Vol 67, PP. 36 (1971)
- [3] Enger, T., and Hartman, D.E., "Mechanics of the LNG-water Interaction" paper presented at American Gas Association Distribution Conference, Atlanta (1972)
- [4] Aris, R., and Gavalas, G.R., "On the theory of reaction in continuous mixtures", Phil. Trans. Royal Soc., A260, PP. 351 (1966)
- [5] Gal-Or, B., Cullinan, H.T. and Galli, R., "New Thermodynamic Transport Theory for Systems with Continuous Component Density Distributions," Chem. Eng. Sci., Vol. 30, PP. 1085 (1975)
- [6] Gaultieri, J.A., Kincaid, J.M. and Morrison, G., "Phase Equilibria in Polydisperse Fluids", J. Chem. Phys., Vol. 77, PP. 521 (1982)
- [7] Salacuse, J.J. and Stell, G., "Polydisperse Systems: Statistical Thermodynamics with Applications to Several Models Including Hard and Permeable Spheres", J. Chem. Phys., Vol. 77, PP. 3714 (1982)
- [8] Briano, J. and Glandt, E.D., "Molecular Thermodynamics of Continuous Mixtures," Fluid Phase Equilibria, Vol. 14, PP. 91 (1983)
- [9] Ratzsch, M.T. and Kehlen, H., "Continuous Thermodynamics of Complex Mixtures", Fluid Phase Equilibria, Vol. 14, PP. 225 (1983)
- [10] Hofmann, AIChE J., PP. 1 (1953)
- [11] Du, P.C., Ph.D. Thesis, University of Illinois, Chicago (1986)
- [12] Du, P.C., and Mansoori, G.A., "Phase Equilibrium of Multicomponent Mixtures: Continuous Mixture Gibbs Free Energy Minimization and Phase Rule", Chem. Eng. Comm., Vol. 54, PP. 139 (1987)
- [13] Cotterman, R.L., Ph.D. thesis, University of California, Berkeley (1985)
- [14] Modell, M., and Reid, R.C., "Thermodynamics and Its Application", Prentice-Hall (1983)
- [15] H. Hancock, theory of Maxima and Minima. Ginn, Boston, PP. 91 (1917)



[16] C.H.P. Lupis, H. Gaye, and G. Bernard, Scr. Met. Vol. 4, PP. 497 (1970)

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial n_1^2}\right) = \frac{z_c \eta_t - y_c \eta_v}{x_c \eta_1 - y_c \eta_v} \left(\frac{\partial^2 g_1}{\partial n_1^2}\right) + \frac{x_c \eta_1 - z_c \eta_t}{x_c \eta_1 - y_c \eta_v} \left(\frac{\partial^2 g_v}{\partial n_1^2}\right)$$

## 부 록

과가열액체 한계온도를 계산하기 위해 필요한 Gibbs 자유에너지의 변수들에 대한 2차 편미분항들은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v^2}\right) &= \frac{2y_c^2(z_c \eta_t - x_c \eta_1)}{(x_c \eta_1 - y_c \eta_v)^3} (g_1 - g_v) \\ &\quad - \frac{2y_c(z_c \eta_t - x_c \eta_1)}{(x_c \eta_1 - y_c \eta_v)^2} \left(\frac{\partial g_v}{\partial \eta_v}\right) \\ &\quad - \frac{z_c \eta_t - x_c \eta_1}{x_c \eta_1 - y_c \eta_v} \left(\frac{\partial^2 g_v}{\partial \eta_v^2}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v \partial \eta_1}\right) &= \left(\frac{x_c y_c}{(x_c \eta_1 - y_c \eta_v)^2}\right) \\ &\quad + \frac{2x_c y_c (z_c \eta_t - x_c \eta_1)}{(x_c \eta_1 - y_c \eta_v)^3} (g_v - g_1) \\ &\quad + \frac{(z_c \eta_t - x_c \eta_1) y_c}{(x_c \eta_1 - y_c \eta_v)^2} \left(\frac{\partial g_1}{\partial \eta_1}\right) \\ &\quad + \frac{(z_c \eta_t - y_c \eta_v) x_c}{(x_c \eta_1 - y_c \eta_v)^2} \left(\frac{\partial g_v}{\partial \eta_v}\right) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 G}{\partial \eta_v \partial n_1}\right) &= \frac{y_c (z_c \eta_t - x_c \eta_1)}{(x_c \eta_1 - y_c \eta_v)^2} \\ &\quad \left(\left(\frac{\partial g_1}{\partial n_1}\right) - \left(\frac{\partial g_v}{\partial n_1}\right)\right) \\ &\quad - \frac{z_c \eta_t - x_c \eta_1}{x_c \eta_1 - y_c \eta_v} \left(\frac{\partial^2 g_v}{\partial \eta_v \partial n_1}\right) \end{aligned}$$