화공열역학 1
Team Project 3

화학공학과
2020013336 곽채연
2019007656 Alessia

Index

1. Abstract
2. Introduction
3. Theory
4. Results and discussion
5. Conclusion
6. Reference
7. Appendix
8. Contributions of the members
9. Meeting minute

1. Abstract

In this paper we will analyze the process of liquefaction of carbon dioxide starting from the CCS method – *carbon capturing* and *carbon sequestration* – that is gaining traction for its environmental benefits and we will subsequently analyze in greater detail the process of liquefaction and refrigeration necessary for carbon transportation to its storage units. We will proceed to a thermodynamic analysis of the liquefaction and refrigeration cycles and determine its usefulness for the CCS method.

2. Introduction

2-1. The greenhouse gases problem

In the last century following the post-industrial period, we can observe a noticeable upward trend in greenhouse gases emissions all over the world that makes scientists worry about the possible ripercussions on the biosphere. The release in the atmosphere of such gases is the number one leading cause of climate change and it all centers around especially carbon dioxide, or CO2, emissions.

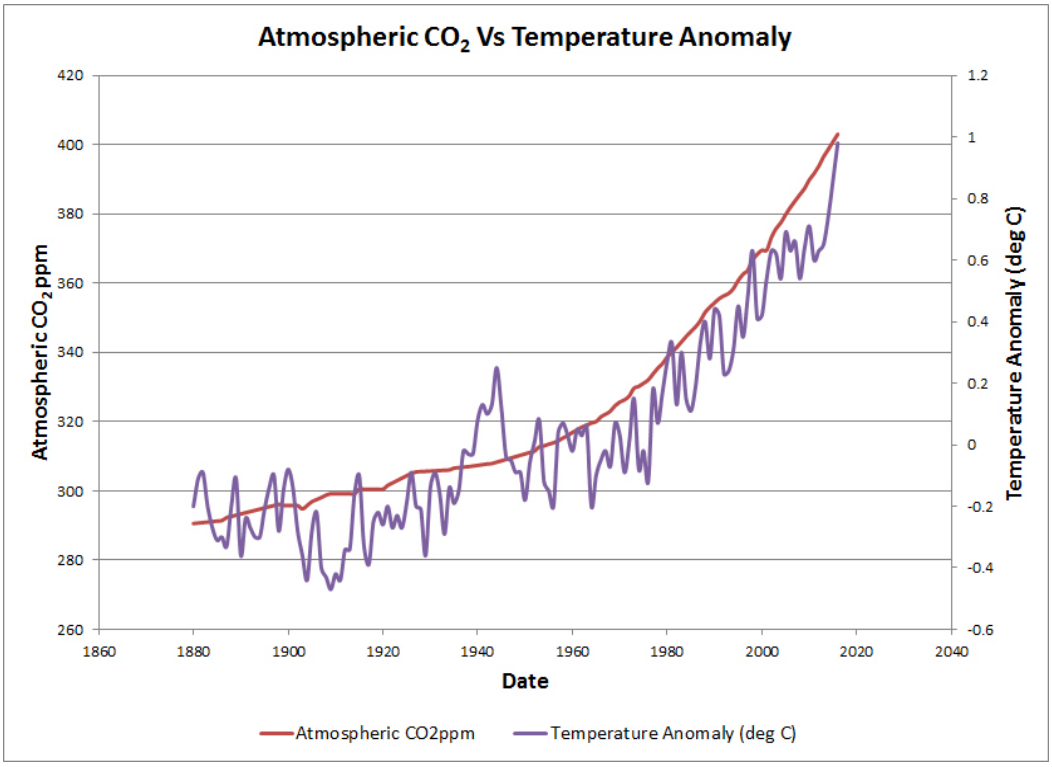


Figure 1. CO2 emission trends in the last century[1]

In Figure 1 graph, we can observe how the atmospheric levels of CO2 have been steadily increasing ever since the 19th century after the beginning of the industrialization period up until today – and the close ties this has with temperature anomalies that have been observed and are a cause of concern nowadays. Especially in the last twenty years the emission of greenhouse gases has been growing almost exponentially. In the last few decades we can observe a rise in temperature of about 0.7 degrees Celsius plus the 0.4 increase registered immediately after the industrial period – accounting for a total of 1.1 degree Celsius increase in temperature [1].

This calls for greenhouse gases legislations all over the world in an effort to stop this ever growing trend, and part of this is the CCS method – or *carbon capture* and *sequestration*. This process is able to capture and store carbon dioxide emitted

from industrial processes before it reaches the atmosphere and nowadays can count on a 90% success rate, meaning 90% of all carbon emitted is captured and stored for successive use.

2-2. CCS method

Carbon dioxide can be captured in different ways based on the industrial process that creates it as waste product: it can be *post-combustion* for processes that involve the burning of, for example, fossil fuels; or *pre-combustion* if before burning the fossil fuels we turn it into a mixture of carbon dioxide and hydrogen[2]. This CCS methods are applicable to newly built plants or can also be integrated into already existing ones. If the captured CO2 is not used to produce commercially marketable goods such as plastics, then it needs to be liquified to be successively transported and stored into suitable gas reservoirs.

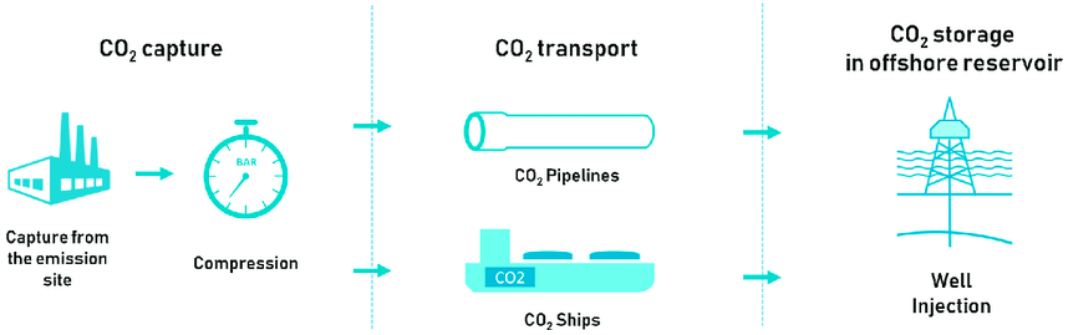


Figure 2. CCS process steps illustrated[2]

From the emission site we have CO2 capture and compression: CO2 can be either compressed using a gas compressor to the desired pressure or if liquified at lower pressure, a refrigeration system can be employed and successively be pumped to the desired pressure again.

Transportation can happen for both gaseous and liquid state, but assuming for liquified carbon dioxide, commercial-scale transportation is carried out both using pipelines and also by ships, if great distances need to be covered.

Storage is instead chosen between oil or gas reservoirs or coal beds that are not mineable. The carbon stored in any of these reservoirs can continue to lay indefinitely as leakage probability is minimal – this means that carbon dioxide that is captured and stored can remain in a reservoir for over 10000 years before being used [3].

2-3. Carbon dioxide liquefaction advantages

The process that we intend to focus on is the liquefaction process as it it the key procedure that allows carbon dioxide to be transported and allows benefits such as a good cost-effectiveness rate over long distances and great flexibility to offer the best transportation conditions in terms of temperature and pressure of said gas.

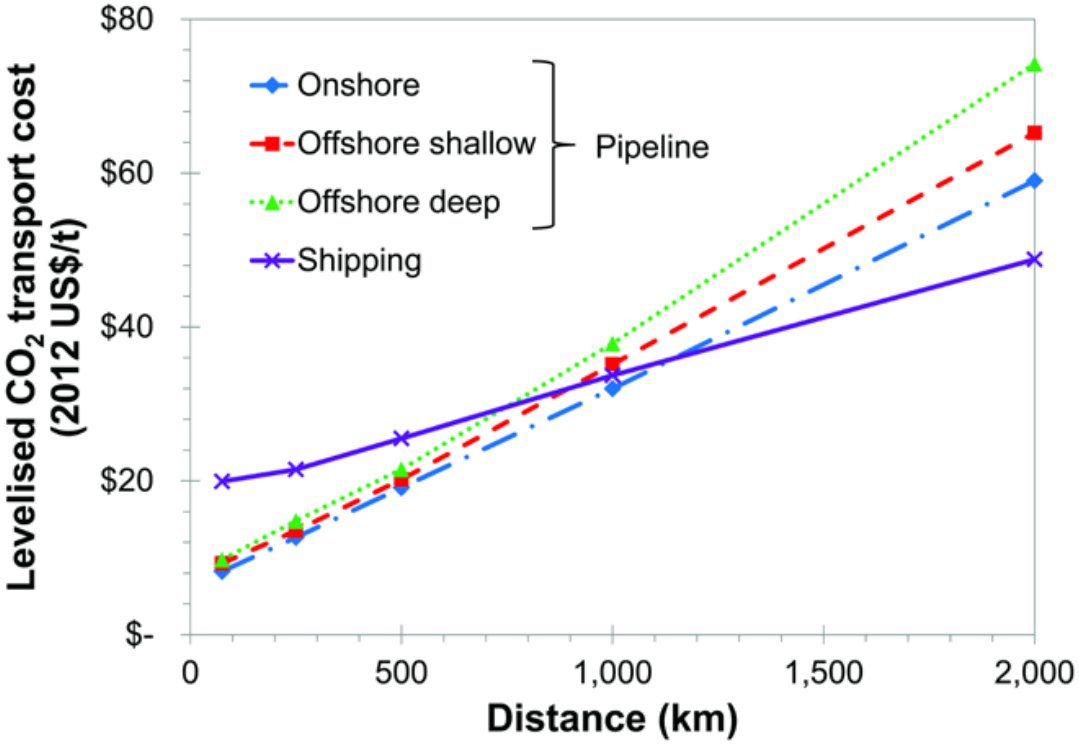


Figure 3. CO2 shipping costs compared to distance[3]

As we can observe in Figure 3, as the distance increases the price of the transportation of CO2 becomes significantly higher in the case of pipelines use. After the 1000km mark both offshore and onshore pipeline transportations become significantly more expensive than shipping costs, with the lower cost falling short of 60$/t of CO2. Shipping costs on great distances fall instead nearing 40$/t of gas transported.

With the consistent drop in costs of shipping it is inevitable that a CO2 liquefaction approach would be favorable – as it can also be used in pipeline moving to avoid two-phase flow regimes as they travel at different velocities and to reduce great volumes of gas that would make ship transportation unfavorable.

2-4. CO2 liquefaction analysis

In simple, generic terms, gases can usually be liquefied by either applying work against internal or external forces, or by compressing the gas at temperatures that are below its own critical temperature. To simplify the process we can observe a generic phase diagram that illustrates how the solid, liquid and gaseous state of an element interact with each other and coexist based on pressure and temperature parameters.

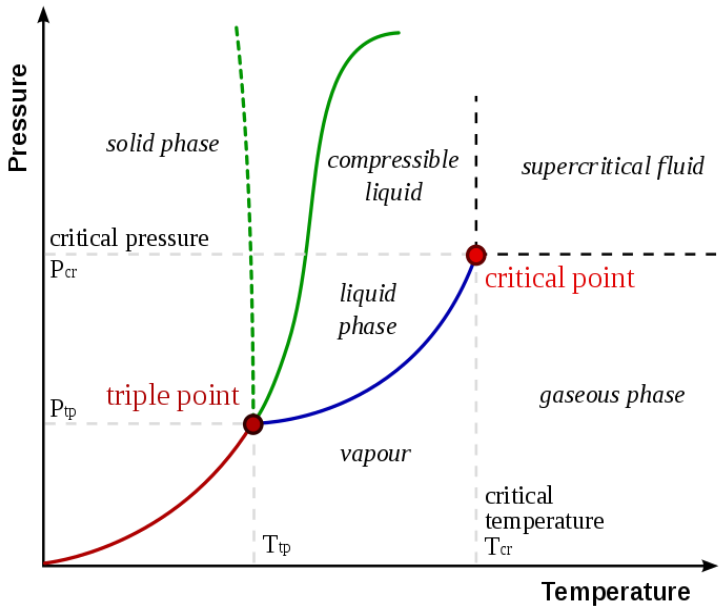


Figure 4. Generic phase diagram of a substance[4]

A generic phase diagram like Figure 4 how at a low temperature and low pressure we usually find a vapor state that changes when when pressure is applied (especially in the case of maintaining a low temperature), bringing the gas to a liquid state. The *triple point* defines the pressure and temperature at which all three phases coexist, and the *critical point* defines the same pressure, temperature and density for gaseous and liquid phases.

These graphs can also be used to show the thermodynamically limiting conditions of mixtures and the boundaries that follow.

These phase diagram differs for each gas analyzed and gives insight in the actual temperature and pressure values required for each gas to exist in each of the three phases present. In the case of carbon dioxide the phase diagram is the following.

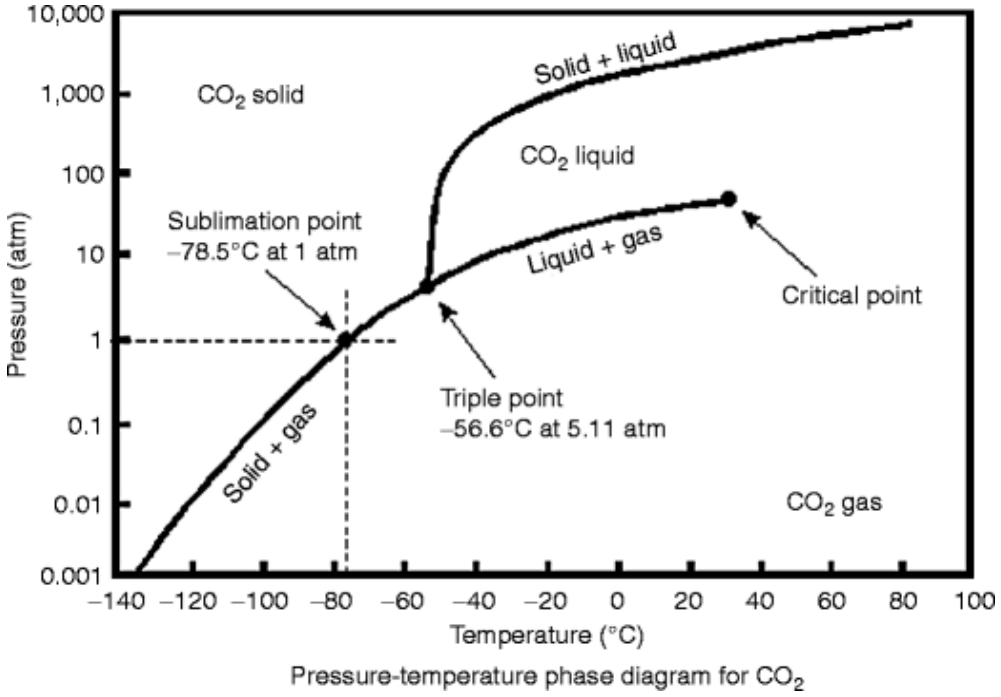


Figure 5. Phase diagram for CO2[5]

In Figure 5, we can see that at normal pressure and temperature (1 atm, 20 degrees Celsius) the only phase in which CO2 exists is the gaseous one. To observe a shift in the phase of carbon dioxide from gas to liquid we need to first reach its triple point – as explained in image [4] – which sees a temperature of -56.6 degrees Celsius and a pressure of 5.11 atm. This means that to liquefy carbon dioxide we first need to lower the temperature significantly and then, increase the pressure. This is typically obtained by the use of a compressor at low temperatures.

3. Theory

3-1. Refrigeration Cycle

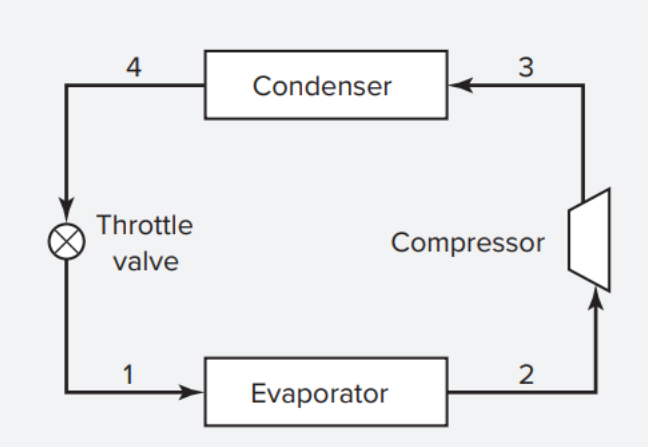


Figure 8. Vapor-compression refrigeration cycle[8]

Figure 8 은 액화공정의 기초가 되는 단일 증기 압축-냉각-팽창 Cycle 의 구조이다. Feed stream 은 evaporator 로 유입되어 열 Qc 를 공급받아 evaporation 된다. 이때, 온도와 압력은 constant 하다. Saturated vapor 상태의 stream2 는 compressor 에서 가압, 가열되어 superheated vapor 상태(stream3)가 된다. 이 과정을 reversible 이라 가정하면 isentropic 하고, irreversible 이라 가정하면 entropy 는 증가한다. Condenser 로 유입된 stream3 는 온도를 constant 하게 유지하면서 가압되고 Qh 를 방출하며, saturated liquid 의 stream4 가 얻어진다. Stream4 는 Throttle valve 로 유입되는데, 이때 Joule-Tomson expansion 이 일어나 isenthalpic 하게 온도가 낮아진다. Saturated liquid 와 saturated vapor 의 mixture 가 생성되어 다시 evaporator 로 유입되는 cycle 구조이다.

3-2. Liquefaction Process

gas 의 온도가 내려가 two-phase 에 도달하게 되면 액화가 이루어진다. 액화는 일반적으로 다음 3 가지 경로를 통해 이루어진다.

1. By heat exchange at constant pressure
2. By an expansion process from which work is obtained
3. By a throttling process

본 프로젝트에서 CO2의 액화과정은 먼저 목표로 하는 압력까지 감압되었다가 이후 등압 조건에서 열교환을 통해 온도를 낮추어 액화시키는 단계별 과정으로 가정하여 생각하겠다.

3-3. Sensible heat and latent heat

Sensible heat은 상변화나 화학반응, 조성의 변화가 없는 계에서 온도만을 변화시키기 위해 필요한 열량을 의미한다. 이때 내부 에너지의 변화는

$$dU=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT+\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$

로 나타낼 수 있다.

순수한 물질이 일정한 압력에서 액화되거나 기화될 때 온도의 변화는 일어나지 않는다. 이런 열 효과를 융용, 증발, 그리고 승화의 latent heat이라 한다. Latent heat은 온도만의 함수이며 이때 수반되는 엔탈피 변하는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\triangle H= T\triangle V\frac{dP^{sat}}{dT}$$

따라서 물질의 온도가 변화하면서 상변화가 일어났다면, 그때의 Enthalpy 변화는 sensible heat 과 latent heat 을 모두 고려해야 한다. 본 프로젝트에서 다루는 CO2 액화공정은 CO2 를 액화시키는 과정, 냉매 NH3 를 액체 냉매가 되도록 냉각시키는 과정을 포함하므로 sensible heat 과 latent heat 을 논할 필요성이 있다.

4. Results and Discussion

4-1. NH3 의 냉매로서의 유용성

The reason for the use of ammonia in refrigeration processes is because of its many advantages. Firstly, ammonia is a very commonly used refrigerant as it is natural and has almost zero impact on the environment. Usually in industrial processes it is used under the form of *anhydrous ammonia* as it is almost completely pure and contains virtually no water.

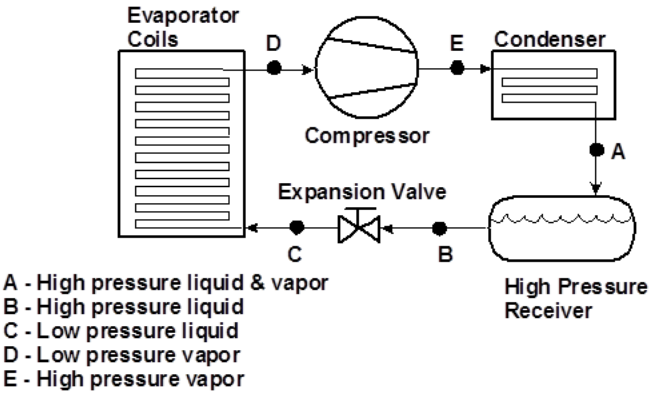


Figure 9. Generic refrigeration system employing NH3[4]

In the evaporator, the successive coils make sure that the liquid NH3 flows and quickly evaporates due to the low temperatures and low pressures, and by evaporating, absorbing heat from the surroundings. The compressor removes the refrigerant NH3 from the evaporator at a steady rate and drives it into the condenser, where the vapor is condensed again to liquid and input in the receiver at high pressures. The expansion valve regulates the amount of liquid NH3 that enters the evaporator and therefore adjusts the efficiency of the refrigeration process as a whole.

Ammonia also has several industrial advantages, such as: significantly lower installing and operating costs due to its high effectiveness and it's also sold at a lower price as it is simply a mixture of hydrogen and nitrogen, two very common gases. On top, ammonia has a quite distinctive smell so it is easy to determine an

eventual leak in the system and fix it [4]. It's heat transfer capacity puts it at a double efficiency compared to HFC, HCFC, HCS (hydrofluorocarbons) based refrigerants and it condenses at pressures that are relatively low.
Ammonia's most important property is it's latent enthalpy of vaporization – or the amount of energy that is required for a substance to change from liquid state to gaseous state. The latent heat is particularly high and allows NH3 to absorb great quantities of heat in order to vaporize before entering the compressor.

TABLE 5-1 Characteristics of Typical Refrigerants

Name	Boiling point (°F)	Heat of vaporization at boiling point Btu/lb. 1 atm
Sulfur dioxide	14.0	172.3
Methyl chloride	−10.6	177.8
Ethyl chloride	55.6	177.0
Ammonia	−28.0	554.7
Carbon dioxide	−110.5	116.0
Freezol (isobutane)	10.0	173.5
Freon 11	74.8	78.31
Freon 12	−21.7	71.04
Freon 13	−114.6	63.85
Freon 21	48.0	104.15
Freon 22	−41.4	100.45
Freon 113	117.6	63.12
Freon 114	38.4	58.53
Freon 115	−37.7	54.20
Freon 502	−50.1	76.46

Figure 10. characteristics of typical refrigerants chart[5]

In the chart we can clearly observe how NH3 heat of vaporization is 554.7 (insert unit/lb) at 1 atm of pressure and it is almost 5 times higher than any other refrigerants listed in the chart.

This refrigeration method is not observed in small processes due to the toxic nature of NH3 but its cost efficiency makes it extremely useful for big-scale industrial processes [6]

4-2. 공정 디자인

일반적으로 알려진 수송 및 파이프라인을 이용한 CO2 수송의 경우 삼중점 근처인 7 bar, -50℃ 혹은 20 bar, -20℃ 정도의 상태로 이송된다.[5] 본 프로젝트에서는 7 bar, -50℃ 의 조건을 채택하였다. 일반적인 가스 압축의 경우 단일 압축기의 압축비가 약 4 정도까지 가능한 것으로 알려져 있다.[6] 본 프로젝트에서 각 compressor 의 압축비를 3.5 로 정하였다. 최소 온도 접근값은 5℃ 로 설정하였다.

NH3 는 CO2 액화공정에서 높은 효율을 보인 바 있다.[12] 또한 CO2 액화 공정에서 NH3 의 사용은 less power consumption 으로 optimum 하다.[13] 이에 더해 3-5 에서 언급한 유용성을 고려하여 냉매는 NH3 로 설정하겠다.

4-2-1. CO2 liquefaction process 의 예시

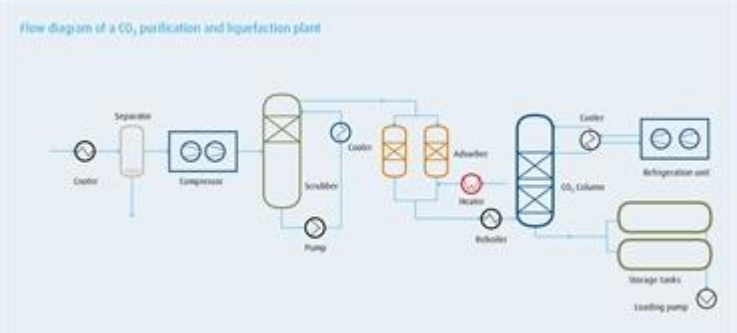


Figure 11. Linde's CO2 liquefaction plant diagram[11]

Figure 11 는 Linde 사에서 채택하고 있는 CO2 정제 및 액화 플랜트의 diagram 이다. Water 를 포함한 CO2 stream 은 pre-cooling 을 거쳐 water 가 분리된다. 저온의 CO2 는 compressor 에서 가압된다. CO2 gas 는 scrubber 에서 alcohol 과 같은 water-soluble components 가 제거된다. Drying 을 통해 남은 water 가 제거되고 carbonyl sulfide 와 같은 components 를 제거하기 위해 filters 와 adsorbers 를 거친다. 이후, 액화과정을 거친다.

4-2-2. CO2 liquefaction inlet, outlet 조건 설정 배경

Parameter	
CO_2 input stream conditions	15 °C, 100 bar
CO_2 output stream conditions	-50 °C, pressure depending on impurity concentrations
Ambient temperature	20 °C
Cooling water temperature	15 °C
Temperature approach cooling water heat exchanger	5 K
Temperature approach internal heat exchanger	3 K
Compressor efficiency	0.85 polytropical, 0.97 mechanical

Figure 12. Boundary conditions used for the simulation of a CO2 liquefaction[12]

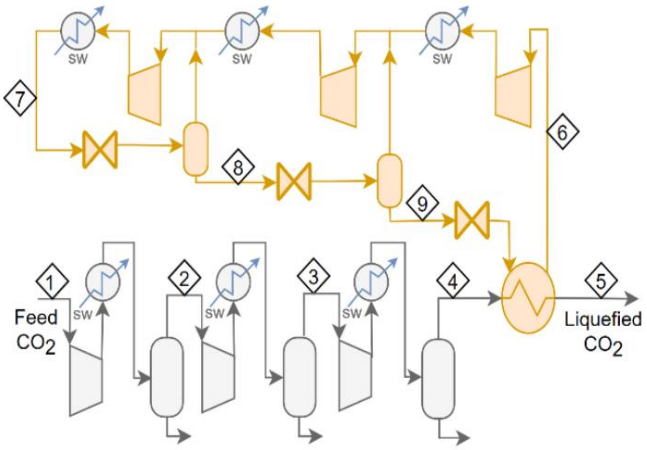


Figure 13. Plant diagram of a CO2 liquefaction[17]

Case 2	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Temperature (°C)	35	35	35	35	−28	−36.7	35	7.80	−15.2
Pressure (bara)	1.8	3.6	7.3	15	15	0.83	13.4	5.6	2.3
Flow (ton/h)	114	114	114	114	114	32.2	39.2	35.0	32.2

Figure 14. Mass balance for Figure 13's plant diagram of a CO2 liquefaction[17]

4-2-3. 공정 디자인

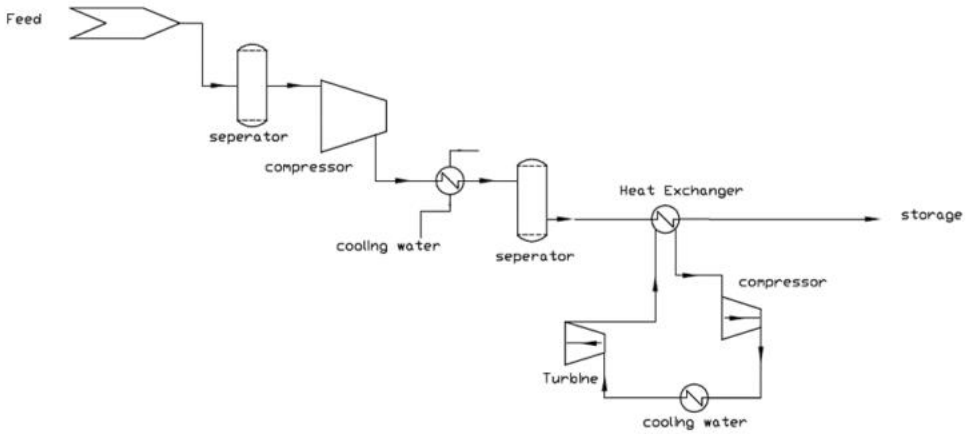


Figure 15. Principle of CO2 liquefaction based on external refrigeration[14]

냉매는 NH3 가 사용되었다. CO2 는 cooling 냉매와의 external heat exchange 를 통해서 liquefaction 된다. 첫번째 separator 에서 water 등의 components 가 condensed 되어 분리되고 CO2 gas 는 compressor 에서 compression 된다. Cooling 과정을 거쳐 water 등이 액화되어 dryer 등으로 건조되어 분리되고 pure CO2 가 남는다. CO2 는 냉매 NH3 와의 열교환을 통해 낮은 온도를 갖게 되어 액화된다. 이때, 냉매 NH3 는 처음에 evaporate 되고, compressed, cooled, expanded 되는 일반적인 냉각 cycle 을 거친다.[14]

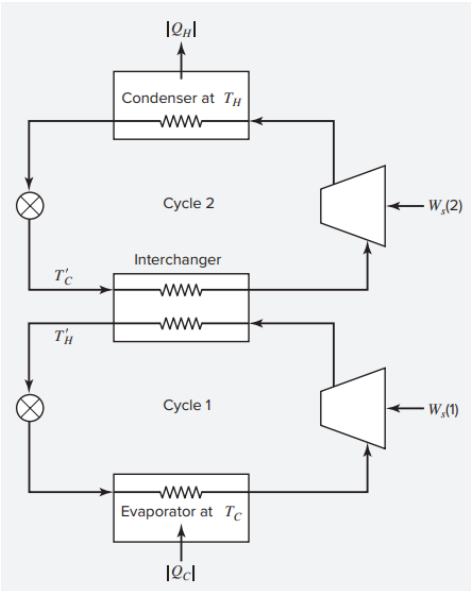


Figure 16. 2-stage cascade cycle 의 기본구조[8]

이 기본적인 cycle 에, 냉매의 냉각 cycle 이 2 stage cascade cycle 이라 설정하여 디자인하겠다. 2-stage cascade cycle 로 설정한 것은 한 번의 냉각 cycle 은 일반적으로 약 30℃ 범위의 냉각이 가능하다고 알려져 있으며 본 공정에서는 CO2 와 NH3 의 한 번의 열교환으로 CO2 liquefaction 을 진행하고자 하므로 유량의 차이를 두어도 가능하지만 냉매 자체가 CO2 에 전달할 수 있는 냉열을 크게 하여 디자인하고자 하였다. 따라서 compressor 압축비를 높게 설정하고, 최소 2 단계의 냉각 과정을 거치는 것이 타당하다고 판단하였다.

3 차례의 CO2 stream 냉각-분리 과정과 2-stage cascade cycle 의 냉매 냉각과정, CO2 와 NH3 의 열교환 과정을 포함하는 최종 공정을 도식화하면 Figure 17 과 같다.

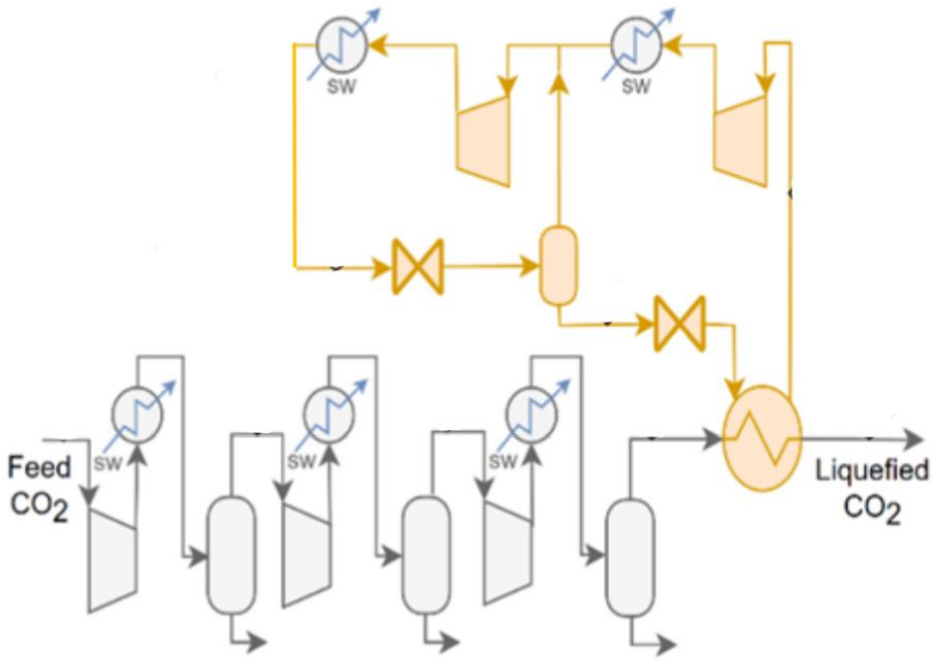


Figure 17. Diagram for this project

Aspen HYSYS standard ammonia (base case) refrigeration process 의 조건들을 참고하여 cycle 의 각 상태의 온도와 압력을 설정하였다.

Parameter	Value
Inlet gas temperature	20 °C
Inlet gas pressure	200 kPa
Inlet gas flow	125 ton/h
Inlet gas water content	2.38 % (mass)
Compressor outlet pressure	800 kPa
Ammonia evaporation temperature	-55 °C
Ammonia condensing temperature	15 °C
CO_2 product temperature	-50 °C
CO_2 product pressure	700 kPa

Figure 18. Values of Aspen HYSYS standard ammonia refrigeration process[14]

NH3 2 stage cascade cycle 에서의 work, heat 을 구하는 과정은 다음과 같다. 앞서 Compressor 의 압축비 r=3.5 라고 설정하고 1bar->3.5bar->12.25bar 로 압축된다고 가정하였다. 이를 도식화하면 Figure 19 과 같다.

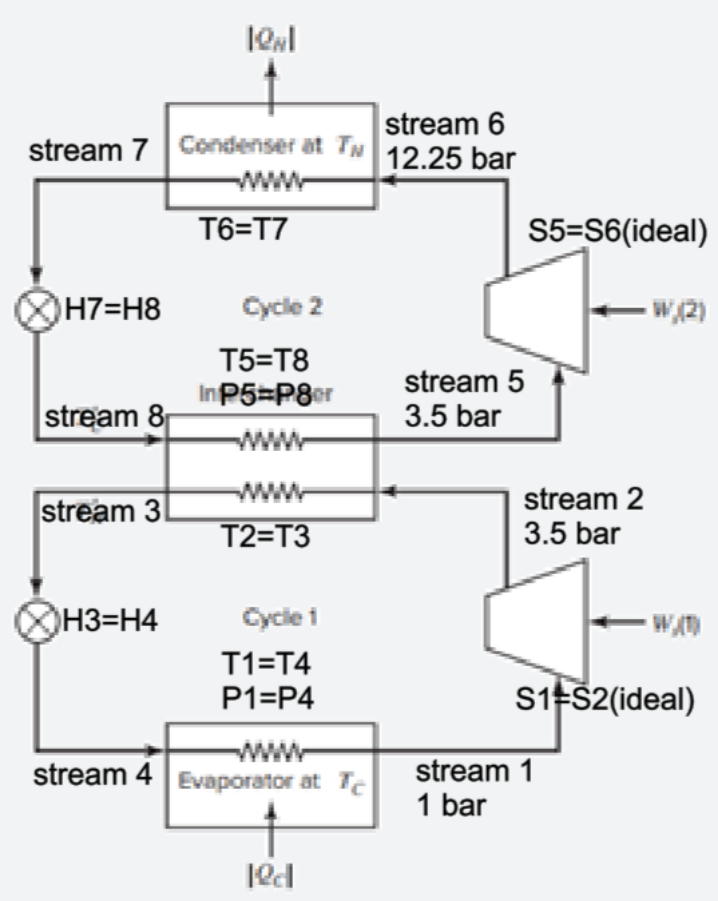


Figure 19. Diagram of NH3 refrigeration in this project

4-2-3-1. Cycle1

-Stream1

설정한 바와 같이 P1=1bar 이며 saturated vapor 상태이다. 표 값을 통해 interpolation 하여 T1, H1, S1 값을 구하면 다음과 같다.

T1=-33.72℃

H1=H1v=1399.88kJ/kg

S1=S1v=5.8502kJ/kg·K

-Stream2

앞서 설정했던 것과 같이 P2=3.5bar 이고 Compressor 는 isentropic 과정이므로 S2,s=S1=5.8502kJ/kg·K 이다.

Compressor 를 거친 Stream2 는 superheated vapor 상태이므로 Ammonia 의 superheated vapor table[18]를 통해 T2=49.22℃, H2,s=1567.75kJ/kg 를 얻는다.

Wcompressor(isen)=H2,s-H1 로 나타내어지므로 위에서 구한 H 값을 대입하여 계산하면 Wcomp(isen)= 167.87kJ 이다.

Compressor 의 효율 ηc=0.85 로 설정하였으므로 이를 고려하여 real work 를 구하면

Wcomp=H2-H1=ηc·Wcomp(isen)=(0.85)(167.87)=142.69kJ

H2=1542.57kJ/kg 이다.

-Stream3

Condenser 에서는 isothermal 하게 condensed 된다. 즉, T2=T3=49.22℃이다.

그 때의 H3=H3,l=418kJ/kg 이다.

Qh1=H3-H2=-1124.57kJ 로 얻어진다.

-Stream4

Throttle valve 를 거친 stream 은 isenthalpic, 즉 H3=H4=418kJ/kg 이며 stream1 과 압력과 온도가 같은 saturated liquid and saturated vapor mixture 상태이다.

Qc1=H1-H4=1399.88-418=981.88kJ 이 얻어진다.

Cycle1 에서의 Coefficient of Performance $\omega_1 = \left|\frac{Q_c}{W}\right| = \left|\frac{981.88}{142.69}\right| = 6.88$이다.

4-2-3-2. Cycle 2

-Stream 5

설정한 것과 같이 P5=3.5bar 이며 saturated vapor 상태이다. 이를 토대로 saturated properties table 에서 T5, H5, S5 값을 찾으면 다음과 같다.

T5=-5.4℃

H5=H5v=1438.32kJ/kg

S5=S5v=5.4105kJ/kg·K

-Stream 6

앞서 설정했던 것과 같이 P6=12.25bar 이고 Compressor 는 isentropic 과정이므로 S6,s=S5=5.4105kJ/kg·K 이다.

Compressor 를 거친 Stream6 는 superheated vapor 상태이므로 Ammonia 의 superheated vapor table[18]를 통해 T6=84.27℃, H6,s=1616.85kJ/kg 를 얻는다.

Wcompressor(isen)=H6,s-H5 로 나타내어지므로 위에서 구한 H 값을 대입하여 계산하면 Wcomp(isen)= 178.53kJ 이다.

Compressor 의 효율 ηc=0.85 로 설정하였으므로 이를 고려하여 real work 를 구하면

Wcomp=H6-H5=ηc·Wcomp(isen)=(0.85)(178.53)=151.75kJ

H6=1590.07kJ/kg 이다.

-Stream 7

Condenser 에서는 isothermal 하게 condensed 된다. 즉, T7=T6=84.27℃이다.
그 때의 H7=H7,l=605.05kJ/kg 이다.
Qh2=H7-H6=-985.02kJ 로 얻어진다.

-Stream 8

Throttle valve 를 거친 stream 은 isenthalpic, 즉 H7=H8=605.05kJ/kg 이며 stream5 과 압력과 온도가 같은 saturated liquid and saturated vapor mixture 상태이다.

Qc2=H5-H8=1438.32-605.05=833.27kJ 이 얻어진다.

Cycle2 에서의 Coefficient of Performance $\omega_2 = \left|\frac{Q_c}{W}\right| = \left|\frac{833.27}{151.75}\right| = 5.49$이다.

2 stage cascade cycle 에서는 cycle 1 의 condenser 에서 방출된 열이 cycle 2 의 evaporator 로 유입된다. 이 때, 열교환에 있어서의 손실은 없다고 가정한다. 즉, Qh1=-Qc2 이다. 위의 계산과정은 flow rate 를 고려하지 않은 unit mass assumption 이었으므로, $\dot{m}_1 Q_{h1} = -\dot{m}_2 Q_{c2}$ 의 relation 을 통해 cycle1 의 condenser 와 cycle2 의 evaporator 의 flow rate 비를 구하면

$$\frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1} = 1.35$$

이다.

4-2-3-3. CO2-NH3 heat exchanger

냉각, 정제 과정을 거친 CO2 stream 은 100bar, 15℃로 열교환기에 유입된다. 이때, 열교환 과정은 adiabatic 하다고 가정한다.
또한 열교환 전후 stream의 운동에너지와 위치에너지는 변하지 않는다고 가정한다. 등압 냉각의 steady state 공정이며, $\dot{W} = 0$을 가정한다. $\dot{Q}$는 liquid 상태의 ammonia와 gas 상태의 CO2 간에 이루어지는 열교환을 의미한다.

$$\Delta\left(\dot{n}\left(H + \frac{1}{2}u^2 + zg\right)\right) = \dot{Q} + \dot{W}$$

$$\Delta\dot{n}H = \dot{Q}$$

이때 CO2의 엔탈피 변화량은 온도변화에 따른 엔탈피 변화량과 CO2가 gas->liquid로 상태변화되면서 발생하는 엔탈피 변화량을 합한 값이다.

NH3는 1bar 조건에서 liquid-vapor 상변화가 일어나는 온도는 -33.56℃이다. 본 공정에서 heat exchanger에 유입되는 NH3는 1bar, -33.72℃로 상변화 온도와 0.16℃의 차이가 있으나 계산의 편의를 위하여 유입되는 NH3는 상변화 직전 상태의 liquid라고 가정한다. 따라서 NH3는 증발잠열만을 heat exchange process에서 고려하면 된다.

$$\Delta H_{liquid \rightarrow vapor} = 1370.46 kJ/kg$$

adiabatic하게 CO2의 압력이 먼저 7bar로 변화하고, 후에 열교환을 통해 온도가 -50℃까지 변화하면서 액화된다고 가정하였다. 감압되는 과정에서 계산의 편의를 위해 CO2는 ideal gas라 가정하고, 액화되는 과정에서는 NIST의 table을 참고한 real gas라 가정하였다.

7bar에서 CO2의 liquid-vapor 상변화 온도는 -49.369℃로, 계산의 편의를 위해 액화 후 -50℃까지의 온도변화의 엔탈피는 고려하지 않겠다.

$$\Delta H_{vapor \rightarrow liquid} = -338.679 kJ/kg$$

CO2와 NH3의 열교환 과정의 Energy balance equation은 다음과 같이 나타내진다.

$$-\frac{388.54kJ}{kg} \cdot \frac{\dot{n}kg}{s} = -\frac{1370.46kJ}{kg} \cdot \frac{\dot{m}kg}{s}$$

$$\frac{\dot{n}}{\dot{m}} = 3.53$$

모든 기체는 끓는점에 도달하면 액화된다고 가정하였다.

즉, NH3 냉각 과정에서의 유량비와 열교환 과정에서의 유량비를 고려하면 열교환기에 유입되는 CO2 의 유량을 1000kg/s 라고 한다면 NH3 냉각 cycle 의 cycle1 의 유량은 35300kg/s, cycle2 의 유량은 47655kg/s 로 결정된다.

4-2. Discussion

CO2 Liquefaction Plant 에서 실제로 적용되고 있는 여러 cycle 들을 참고하여 임의로 디자인해본 본 프로젝트의 공정은 실제 현장에 적용하기에는 다소 무리가 있다.
해당 공정디자인 상의 문제점을 다음과 같이 추론하였다.

1. 공정과정의 지나친 생략 및 변형으로 조건 설정에 오류가 있었다.
   Ammonia 와 CO2 의 한 번의 열교환을 통해 15℃의 CO2 를 -50℃로 액화시킴을 목표로 하여 냉매로 사용되는 ammonia 의 온도를 최종 CO2 stream 온도와 비슷한 수준까지 냉각시켜 사용하였다. 그로 인해 무리한 냉각과정이 진행되었고 실제에 적용하기는 무리가 있고 각 stream 의 온도와 압력 조건도 부자연스러운 공정이 되었다.

2. 실재할 수 없는 공정이다.
   일반적으로 현재 여러 플랜트에서 적용되고 있는 장비들의 Coeffiecient of performance(ω)는 최대 4~5 정도에 불과하다. 그러나 본 공정에서 계산된 NH3 refrigeration process' ω는 6.88 와 5.49 로 큰 값이 나왔다. 이 정도 수준의 ω 를 가질 수 있는 장비는 존재하지 않으므로 실제 공정으로 적용할 수 없다.
3. 계산의 편의를 위해 공정계산들 중 몇 부분만 ideal gas 를 가정하여 real gas 와 ideal gas 의 properties difference 로 인하여 계산값을 신뢰할 수 없다.

4. Conclusion

본 프로젝트에서는 CO2 의 liquefaction process 를 디자인하였다. 실제 plant 에 적용되는 linde cycle 등 여러 공정 디자인과 그 운용조건들을 참고하여 3 번의 CO2 압축과정과 2 stage cascade cycle 의 NH3 냉각 과정, CO2 와 냉매 NH3 의 열교환 과정을 포함한 가상의 공정을 설정하였다. 압축과정을 거친 CO2 는 100bar, 15℃로 heat exchanger 에서 liquid-vapor 상변화 직전의 -33.72℃의 liquid NH3 냉매와의 열교환으로 7bar, -50℃까지 냉각, 팽창하여 액화된다. NH3 는 2 stage cascade cycle 을 통해 냉각되도록 설정되었으며 각 cycle 의 compressor 의 압축비는 3.5 로 설정되어 1bar->3.5bar->12.25bar 로 압축되었다. 각 stream 의 상태를 고려하여 각 압력에 맞는 온도, 엔탈피, 엔트로피 값을 ammonia properties table 을 통해 구하였고 이를 바탕으로 NH3 refrigeration cycle 에서의 출입열량, 일을 Qc=Qc1=981.88kJ, W1=142.69kJ, Qh=Qh2=-985.02kJ, W2=151.75kJ 로 구하였다. 또한 coefficient of performances 6.88, 5.49 로 구해졌다. 일련의 Energy balance equation 계산을 통하여 전체 액화 사이클의 유량을 열교환기에 유입되는 CO2 stream: 1000kg/s, NH3 냉각 cycle1: 35300kg/s, cycle2: 47655kg/s 로 결정하였다. 4-2 의 Discussion 에서 언급한 내용들로 실제로 적용하기는 어렵기 때문에 더욱 발전시키기 위해서는 각 stream 의 조건과 phase 에 대해 심화된 고찰을 거칠 필요가 있다.

5. Reference

[1] Ritchie, H., Roser, M. and Rosado, P., 2022. CO_2 and Greenhouse Gas Emissions. [online] Our World in Data. Available at:<https://ourworldindata.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions> [Accessed 23 May 2022].

[2] Carbon capture and storage - Wikipedia. (2022). Retrieved 23 May 2022, from https://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_capture_and_storage

[3] carbon sequestration | Definition, Methods, & Climate Change. (2022). Retrieved 23 May 2022, from https://www.britannica.com/technology/carbon-sequestration

[4] (2022). Retrieved 23 May 2022, from https://www.goodway.com/hvac-blog/2009/08/ammonia-as-a-refrigerant-pros-and-cons/

[5] Aspelund, A., Jordal, K., "Gas conditioning-The interface between CO2 capture and transport", International Journal of Greenhouse Gas Control, 1 (3), 343-354, (2007)

[6] Seider, W. D., Seader, J. D., Lewin, D. R., Product & Process Design Principles: Synthesis, Analysis and Evaluation, (With CD). John Wiley & Sons, (2009)

[7] 이석구, Optimal Design and Operation of CO2 Liquefaction Process Considering Variation in Cooling Water Temperature, 서울대학교 대학원 화학생물공학부 공학석사학위논문 (2013)

[8] J.M. Smith, Hendrick Van Ness, Michael Abbott, Mark Swihart - Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics-McGraw-Hill Education (2018)

[9] Classification of Refrigerants: Latent heat table Latent heat table. (2022). Retrieved 23 May 2022, from http://www.ref-wiki.com/technical-information/143-refrigerants/31822-classification-of-refrigerants.html

[10] How Ammonia Refrigeration Works. (2022). Retrieved 23 May 2022, from https://www.mcneil-ind.com/ammonia-refrigeration-system/how-ammonia-refrigeration-works/

[11] https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/co2-plants/co2-purification-and-liquefaction/index.html

[12] Engel, F., Kather, A., Conditioning of a Pipeline CO2 Stream for Ship Transport from Various CO2 Sources, 3th International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, GHGT-13, 14-18 (2016)
[13] Alabdulkarem A, Hwang Y, Radermacher R. Development of CO2 liquefaction cycles for CO2 sequestration. Applied Thermal Engineering, 33-34:144-56 (2012)
[14] Lars Erik Øi, Nils Eldrup, Umesh Adhikari, Mathias Håvåg Bentsen, Jayalanka Liyana Badalge, Songbo Yang, Simulation and cost comparison of CO2 liquefaction, The 8th Trondheim Conference on Capture, Transport and Storage, Energy Procedia 86, 500 – 510 (2016)
[15] C. C. Chen, P. M. Mathias, Applied thermodynamics for process modeling, Aiche Journal 48 (2) (2002) 194–200.
[16] https://www.engineeringtoolbox.com/ammonia-d_971.html
[17] Steven Jackson, Eivind Brodal, Optimization of the CO2 Liquefaction Process-Performance Study with Varying Ambient Temperature, Applied Sciences 22 October 2019
[18] http://eon.sdsu.edu/testhome/Test/solve/basics/tables/tablesPC/superAmmonia.html

6. Appendix

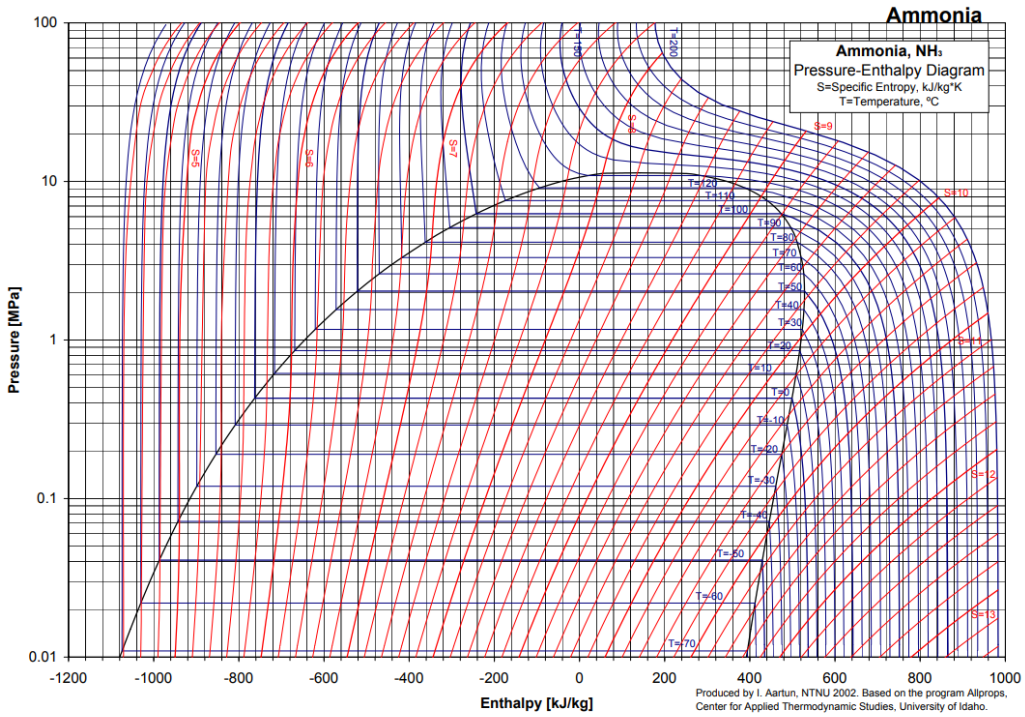


Figure 20. NH3 의 PH diagram

-ammonia 의 냉각 사이클에서의 property 계산

1) cycle1

-Stream1

Saturated Properties						
Temperature - t_s - (°C)	Pressure - p_s - (bar)	Specific Volume - v_i - (m^3/kg)	Specific Enthalpy		Specific Entropy	
			saturated liquid - h_f - (kJ/kg)	saturated vapor - h_g - (kJ/kg)	saturated liquid - s_f - (kJ/kgK)	saturated vapor - s_g - (kJ/kgK)
-35	0.9322	1.216	22.3	1397.9	0.095	5.872
-30	1.196	0.9633	44.7	1405.6	0.188	5.785

[16]

P1=P4=1bar

$$y = \frac{-30-(-35)}{1.196-0.9322}(x-1.196)-30 = 18.95x-52.67$$

T1=(18.95)(1)-52.67=-33.72℃

$$y = \frac{1405.6 - 1397.9}{1.196 - 0.9322}(x - 1.196) + 1405.6 = 29.19x + 1370.69$$

H1=H1v=(29.19)(1)+1370.69=1399.88kJ/kg

$$y = \frac{5.785 - 5.872}{1.196 - 0.9322}(x - 1.196) + 5.785 = -0.3298x + 6.18$$

S1=S1v=(-0.3298)(1)+6.18=5.8502kJ/kg·K

-Stream 2

P2=3.5bar

S2=S1=5.8502kJ/kg·K

T	p = 0.35 MPa (T_{sat} = -5.36°C)		
	v	h	s
40	0.42350	1546.3	5.7828
50	0.43865	1569.5	5.8557

$$y = \frac{50 - 40}{5.8557 - 5.7828}(x - 5.8557) + 50 = 137.17x - 753.25$$

T2=(137.17)(5.8502)-753.25=49.22℃

$$y = \frac{1569.5 - 1546.3}{5.8557 - 5.7828}(x - 5.8557) + 1569.5 = 318.24x - 294.02$$

H2,s=(318.24)(5.8502)-294.02=1567.75kJ/kg

-Stream 3

Saturated Properties						
Temperature - t_s - (°C)	Pressure - p_s - (bar)	Specific Volume - v_f - (m^3/kg)	Specific Enthalpy		Specific Entropy	
			saturated liquid - h_f - (kJ/kg)	saturated vapor - h_g - (kJ/kg)	saturated liquid - s_f - (kJ/kgK)	saturated vapor - s_g - (kJ/kgK)
48	19.29	0.0670	411.9	1474.7	1.484	4.793
50	20.33	0.0635	421.9	1474.7	1.515	4.773

T3=T2=49.22℃

$$y = \frac{421.9 - 411.9}{50 - 48}(x - 50) + 421.9 = 5x + 171.9$$

H3=H3,l=(5)(49.22)+171.9=418kJ/kg

Qh1=H3-H2=-1124.57kJ

-Stream 4

H4=H3=418kJ/kg

T4=T1=-33.72

P4=P1=1bar

-Stream 5

Saturated Properties						
Temperature - t_s - (°C)	Pressure - p_s - (bar)	Specific Volume - v_f - (m^3/kg)	Specific Enthalpy		Specific Entropy	
			saturated liquid - h_f - (kJ/kg)	saturated vapor - h_g - (kJ/kg)	saturated liquid - s_f - (kJ/kgK)	saturated vapor - s_g - (kJ/kgK)
-6	3.413	0.3599	153.6	1437.6	0.613	5.419
-4	3.691	0.3344	162.8	1439.9	0.647	5.392

H5=H5,v=1437.6kJ/kg

P5=3.5bar

$$y = \frac{-4-(-6)}{3.691-3.413}(x-3.691)-4 = 7.194x-30.55$$

T5=(7.194)(3.5)-30.55=-5.4℃

$$y = \frac{1439.9-1437.6}{3.691-3.413}(x-3.691)+1439.9 = 8.27x+1409.38$$

H5=H5v=(8.27)(3.5)+1409.38=1438.32kJ/kg

$$y = \frac{5.392-5.419}{3.691-3.413}(x-3.691)+5.392 = -0.097x+5.75$$

S5=S5v=(-0.097)(3.5)+6.18=5.4105kJ/kg·K

-Stream 6

S6=S5=5.4105kJ/kg·K

P6=12.25bar

T	p = 1.20 MPa (T_{sat} = 30.94°C)			p = 1.40 MPa (T_{sat} = 36.26°C)		
	v	h	s	v	h	s
80	0.13387	1606.8	5.3916	0.11324	1598.8	5.2994
100	0.14347	1658.0	5.5325	0.12172	1651.4	5.4443

i) P=12bar

$$y = \frac{100-80}{(5.5325-5.3916)}(x-5.5325)+100 = 141.94x-685.28$$

T i =(141.94)(5.4105)-685.28=82.69℃

$$y = \frac{1658-1606.8}{5.5325-5.3916}(x-5.5325)+1658 = 363.38x-352.40$$

H i =(363.38)(5.4105)-352.40=1613.67kJ/kg

ii) P=14bar

$$y = \frac{100-80}{(5.4443-5.2994)}(x-5.4443)+100 = 138.03x-651.48$$

T ii =(138.03)(5.4105)-651.48=95.33℃

$$y = \frac{1651.4-1598.8}{(5.4443-5.2994)}(x-5.4443)+1651.4 = 363.01x-324.94$$

H ii =(363.01)(5.4105)-324.94=1639.12kJ/kg

Sum) P=12.25bar

$$y = \frac{95.33-82.69}{14-12}(x-14)+95.33 = 6.32x+6.85$$

T6=(6.32)(12.25)+6.85=84.27℃

$$y = \frac{1639.12-1613.67}{14-12}(x-14)+1639.12 = 12.725x+1460.97$$

H6=(12.725)(12.25)+1460.97=1616.85kJ/kg

-Stream 7

Temp.	Spec. Enthalpy		Spec. Entropy	
	kJ/kg		kJ/kg·K	
°C	Sat. liquid	Sat. vapor	Sat. liquid	Sat. vapor
T	h_f	h_g	s_f	s_g
80	580.69	1454.6	1.9712	4.4458
85	609.21	1447.8	2.0488	4.3901

$$y = \frac{609.21-580.69}{85-80}(x-85)+609.21 = 5.704x+124.37$$

H7=H7,l=(5.704)(84.27)+124.37=605.05kJ/kg

-ammonia 냉각 cycle 의 유량비 계산

$$|m_1\dot{Q}_{h,1}| = |m_2\dot{Q}_{c,2}|$$

$$\frac{\dot{m}_2}{\dot{m}_1} = \frac{1316.83}{1187.6} = 1.106$$

-CO2 액화 과정에서의 엔탈피 계산

CO2 상변화 과정)

Temperature (C)	Pressure (bar)	Enthalpy (kJ/kg)	Phase
-49.369	7.0000	94.191	liquid
-49.369	7.0000	432.87	vapor

$$\Delta H_{vapor \rightarrow liquid} = 94.191 - 432.87 = -338.679 kJ/kg$$

NH3 상변화 과정)

Temperature (C)	Pressure (bar)	Enthalpy (kJ/kg)	Phase
-33.577	1.0000	193.24	liquid
-33.577	1.0000	1563.7	vapor

$$\Delta H_{liquid \rightarrow vapor} = 1563.7 - 193.24 = 1370.46 kJ/kg$$

열교환 과정 Energy balance)

$$\frac{\dot{n}kg}{s}\left(\frac{8.314J}{mol \cdot K} \cdot \frac{mol}{44.01g} \cdot \frac{1000g}{1kg} \cdot \frac{1kJ}{1000J} \int_{288.15K}^{223.15K} 3.578 + 3.020 \cdot 10^{-3}T - 0.186 \cdot 10^{5}T^{-2}\, dT - 338.679\right)$$

$$= \frac{\dot{n}kg}{s} \cdot \left(\left(\frac{0.1889kJ}{kg \cdot K}\left[3.578T + 1.510 \cdot 10^{-3}\, T^{2} + \frac{0.186 \cdot 10^{5}}{T}\right]_{288.15}^{223.15}\right) - 338.679\right)$$

$$= -\frac{388.54kJ}{kg} \cdot \frac{\dot{n}kg}{s} = -\frac{1370.46kJ}{kg} \cdot \frac{\dot{m}kg}{s}$$

$$\frac{\dot{n}}{\dot{m}} = 3.53$$

7. Contributions of the members

1. Abstract----------알레시아
2. Introduction----------알레시아
3. Theory----------곽채연
4. Results and discussion----------곽채연
   4-1. NH3의 냉매로서의 유용성----------알레시아
5. Conclusion----------곽채연

기여도 50:50

8. Meeting Minute

2022-05-11 (수) 15:00

곽채연: 적용할 거리나 정보가 많은 액화 공정이 어떨까. LNG 혹은 CO2 Liquefaction process
알레시아: Steam power plant 를 조사했다. 액화 공정 다루는 것 좋다.

주제: CO2 액화 공정
관련 논문 서치 및 공정 설계 조건 등 고민해오기

2022-05-16 (월) 17:00

곽채연: 3 차례의 압축-냉각 프로세스로 구성하자. 유입되는 CO2 를 냉각을 통해 purifying 하고 이후에 냉매와의 열교환을 통해 액화하는 프로세스를 구성하자. property 예측은 NIST 기반 table 과 PR EOS 을 사용하는 것 어떤가.
알레시아: 좋다. 냉매 flow 는 어떻게 구성할까. simple vapor compression process 로 잡을까.
곽채연: 조사해보니 한번의 process 로 30 도 정도의 냉각이 가능한 것이 일반적이더라. 우리는 CO2 를 액화해야 하는데 최종 product 의 조건이 보통 7bar, -50 도 정도이더라. 2 or 3 stage cascade cycle 로 구성하는 게 좋을 것 같다.

역할분담
알레시아: 관련 이론 및 배경(CCS, PR EOS, Refrigeration cycle, countercurrent flow 등) 조사 후 작성
곽채연: 공정 디자인, 각 조건 설정

2022-05-19 (목) 13:00

공정은 2-stage cascade refrigeration cycle, 냉매는 NH3 사용

곽채연: 공정 디자인 전체 묘사 및 각 cycle 의 Energy balance 계산,
알레시아: NH3 냉매 사용의 타당한 이유 정리

2022-05-20 (금) 17:00

곽채연: 보고서 계산 마무리, 정리
알레시아: 필요한 추가 조사 및 ppt 양식 서치