



電子報第 190 期

Supergreen 2022 優良論文

- ◆ **OP-1-2**
Cocrystal screening of anticancer drug p-toluenesulfonamide and preparation by supercritical antisolvent process
Chun-Jui Chien, Yu Tse Yen, Salal Hasan Khudaida, Chie Shaan Su*
(National Taipei University of Technology)
- ◆ **PP-20**
One pot, simultaneous drying and micronization of ecamsule using supercritical CO₂ as an Antisolvent
Aye Aye Myint, Jaehoon Kim*
(Sungkyunkwan University)

技術專欄

- ◆ 超臨界二氧化碳洗淨技術簡介(II)

團體會員介紹

- ◆ 台超萃取洗淨精機股份有限公司

教育訓練班

- ◆ (夜間班)高壓氣體特定設備操作人員安全衛生教育訓練班 3/1~3/12

技術文摘

- ◆ Advanced Tool for Chiral Separations of Anionic and Zwitterionic (Metalla)carboranes: **Supercritical Fluid** Chromatography 陰離子和兩性離子 (金屬) 碳硼烷手性分離的高級工具：超臨界流體色譜
- ◆ An Experimental Investigation of **Supercritical** Methane Injection Characteristics in a CO₂ Environment CO₂ 環境下超臨界甲烷注入特性的實驗研究
- ◆ Comparisons of **Supercritical** Loop Flow and Heat Transfer Behavior Under Uniform and Nonuniform High-Flux Heat Inputs 均勻和非均勻高通量熱輸入下超臨界迴路流動和傳熱行為的比較
- ◆ Experimental Investigations on Heat Transfer Deterioration for Vertical Flow of **Supercritical** Carbon-Dioxide Under Natural Circulation 自然循環下超臨界二氧化碳垂直流動傳熱劣化的實驗研究
- ◆ Interlayer Cation Polarizability Affects **Supercritical** Carbon Dioxide Adsorption by Swelling Clays 層間陽離子極化率影響膨脹粘土對超臨界二氧化碳之吸附



- ◆ Static and Rotordynamic Characteristics for **Supercritical** Carbon Dioxide Spiral Groove Dry Gas Seal With the Tilted Seal Ring 帶傾斜密封環的超臨界二氧化碳螺旋槽乾氣密封的靜態和轉子動力學特性

台灣超臨界流體協會

電話：(07)355-5706

E-mail：tscfa@mail.mirdc.org.tw



Supergreen 2022 優良論文

OP-1-2

Cocrystal Screening of Anticancer Drug p-Toluenesulfonamide and Preparation by Supercritical Antisolvent Process

Chun-Jui Chien, Yu Tse Yen, Salal Hasan Khudaida, Chie Shaan Su*

Department of Chemical Engineering and Biotechnology, National Taipei University of Technology

*Corresponding author: cssu@ntut.edu.tw

Abstract

Cocrystals are solids that are neutral crystalline materials composed of two compounds generally in a stoichiometric ratio which are neither solvates nor simple salts. Cocrystallization of active pharmaceutical ingredient (API) with suitable conformer is a tool of interest in the pharmaceutical industry for solubility and dissolution improvement. This study aimed to perform cocrystal screening of a developing anticancer drug, p-toluenesulfonamide, using several commonly used conformers. The solid-state properties of produced crystals were characterized by FTIR, DSC, PXRD, and TGA. According to the analytical results, a novel cocrystal of p-toluenesulfonamide with conformer 4,4'-bipyridine was successfully obtained with a stoichiometric ratio of 2:1. The crystal structure of the cocrystal was also verified by single crystal XRD. Furthermore, in this study, supercritical antisolvent (SAS) process was used to synthesize this cocrystal. One factor at a time (OFAT) approach was used to investigate the SAS process parameters, including operating temperature, pressure, solution flow rate, carbon dioxide flow rate, and nozzle diameter. At the optimal operating conditions, p-toluenesulfonamide cocrystal with conformer 4,4'-bipyridine was successfully produced with mean size of 69 μm . The cocrystal purity was within 85-90%. By the dissolution rate test, and the dissolution rate of produced cocrystal was enhanced considerably compared with the physical mixture. In summary, a novel cocrystal of p-toluenesulfonamide was successfully obtained, which is potentially used for further formulation design.

Keywords: Supercritical antisolvent, Cocrystal, p-Toluenesulfonamide, 4,4'-Bipyridine

Acknowledgments

This work was supported by the Ministry of Science and Technology of Taiwan (MOST 111-2628-E-027-001-MY2 and MOST 111-2811-E-027-003).



PP-20

One Pot, Simultaneous Drying and Micronization of Ecamsule using Supercritical CO₂ as an Antisolvent

Aye Aye Myint^{a,b}, Jaehoon Kim^{a,b,c*}

^aSchool of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, South Korea

^bSchool of Mechanical Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon, South Korea

^cSKKU Advanced Institute of NanoTechnology, Sungkyunkwan University, Suwon, South Korea

*Corresponding author: jaehoonkim@skku.edu

Abstract

Ecamsule (tetraphthalylidene dicamphor sulfonic acid, C₂₈H₃₄O₈S₂), also known as Mexoryl SX, is a water-soluble and photostable organic UVA sunscreen agent. Ethanol was used during the acidification step of the ecamsule synthesis process to produce light-yellow ecamsule powder. Because the ecamsule powder used in sunscreen product formulations should be highly pure and completely dry, ethanol should be almost completely removed from ecamsule–ethanol solutions. Typically, ethanol is separated from ecamsule–ethanol solutions using conventional techniques, such as vacuum distillation, superheated-steam drying, and hot-air oven drying. Conventional drying techniques present disadvantages, such as high energy consumption, high cost, and long duration. Moreover, they can cause damage to organic molecules via non-homogenous heat transfer, which reduces the ecamsule production profit. Therefore, the development of a fast, complete, energy efficient, and inexpensive alternative drying technique for the separation of ethanol from ecamsule–ethanol solutions without damaging the chemical structure of ecamsule, is highly desirable. In this study, we demonstrated that the supercritical antisolvent (SAS) technique with supercritical carbon dioxide (scCO₂) as the antisolvent can be used to obtain completely dry and uniform micronized ecamsule powder from dilute ecamsule-ethanol solution with high recovery. The effects of different operating parameters, such as temperature, pressure, initial concentration of ecamsule solution, and solution flow rate on the recovery yield, ethanol removal efficiency, surface morphology, particle size, and chemical, thermal, and textural properties of dry ecamsule powder were investigated. To elucidate the ecamsule precipitation mechanism during the SAS process, the Hansen solubility parameters (HSPs) and relative energy differences were used to analyze the solubility of ecamsule in scCO₂–ethanol mixtures under the studied conditions.



超臨界二氧化碳洗淨技術簡介(II)

參、SCCO₂ 洗淨法之優缺點

3.1 優點與缺點

SCCO₂ 洗淨法與其他洗淨製程相較，具有以下優點：

- CO₂ 無毒、無色、無臭、具不燃性、無腐蝕性，對人體、環境無害，即使自系統中洩露出來也不會造成污染，相當安全。
- 不需乾燥過程，洗淨時間短。
- CO₂ 便宜且可回收，不需乾燥過程耗電少，操作成本極低。
- 極少或根本不需要廢棄物處理，無二次污染問題。
- 污染物去除率高，極適於精密洗淨製程。
- CO₂ 與洗除油脂的回收均容易且成本低。
- 工業用 CO₂ 的來源為為其他製程的副產品，主要為石化工業，以及地質形成的自然產物(Steiner 1993)。因此 CO₂ 的使用並不增加 CO₂ 排放量及溫室效應，反而因其大量使用與回收再使用而降低排放量。
- 水雖較 CO₂ 便宜許多，但精密洗淨用的去離子水成本與 CO₂ 相差不遠，但其回收費用較高。在水資源匱乏地區，用水取得與符合排放標準均可能增加營運的困擾與成本，使用 SCCO₂ 洗淨法則無此問題。
- SCCO₂ 洗淨法可取代 VOC 或有毒溶劑，既無臭氧層破壞問題，亦無減廢、管末處理等問題。
- 超臨界流體可滲透進入微小縫隙、孔洞，將其中的污物溶解後帶出。
- 極適於用來清洗對水、熱敏感的物件。

相對地，SCCO₂ 洗淨法亦具有以下缺點：

- 對於某些材質會改變其物性，如橡膠(造成膨脹、表面氣孔)、某些塑膠、聚合物等。
- 需高壓設備，因此造價比其他洗淨製程設備高出許多。
- 不適用於洗耐壓性低之元件。
- 對於無機、極性、親水性污染物，以及氧化物、鹽類、銹皮、微粒等不易去除，必需加入界面活性劑(surfactant)，或利用其他方法使污物層剝離後再洗淨。
- 只能作批量式(batch type)生產，產能受限。

3.2 與水性、半水性清洗劑之比較

SCCO₂ 與水性、半水性清洗劑之優劣比較如表 3-1 所示。

表 3-1 SCCO2 與水性、半水性清洗劑之比較

技術別	污防好處	應用	操作上的好處	使用限制/缺點
水性清洗劑	<ul style="list-style-type: none"> 無臭氣層破壞之虞 不含 VOCs 許多清潔劑為生物可分解的 	<ul style="list-style-type: none"> 去機與極性有機物 極佳效果 用於洗淨薄油以及其後之殘留物 製程之($>160^{\circ}\text{F}$)可去重油、黃油、蠟等 	<ul style="list-style-type: none"> 可去微細與薄膜濃縮程度 劑效能隨著製程可變，因此可製造渦流 溫度用途可以超音波 	<ul style="list-style-type: none"> 非爆性；與溶劑相較對健康危害極低 清潔劑可能不易自盲 污染與縫隙中大，尤其需要多次洗淨者 佔樓板空間大 通常使用於高溫($120\sim 200^{\circ}\text{F}$)下 若無快速乾燥金屬件可能生銹；防銹劑必需加入清潔劑與沖洗水中 對某些聚合物可能造成應力腐蝕破裂
半水性清洗劑	<ul style="list-style-type: none"> 某些低蒸氣壓因此操作下使用回收，較清潔劑中分離、棄置 有低 VOC 類可在低溫從使用過或棄置 某些烯類清潔劑中分離、棄置 	<ul style="list-style-type: none"> 溶解性、蠟、水及多數清潔劑、清潔劑、脫脂劑之溶劑 重油、金屬部份及多數清潔劑、清潔劑、脫脂劑 易於清潔等 於重油、金屬部份及多數清潔劑、清潔劑、脫脂劑 高除大用洗淨 	<ul style="list-style-type: none"> 可加入防銹劑 非低潔乙劑污 驗表面可去物 劑可滲入小空間 醇類極性與非極性 NMP 可用於許多有機化合物 脂類對於許多可溶於多數的有機化合物中 	<ul style="list-style-type: none"> NMP 是一種再生性皮膚吸收，使用時必需戴手套 乙二醇醚類已發現會促進皮膚產生 濃縮清潔劑之霧氣(尤其是烯類，terpenes)為極可燃性，靠設計或水乳劑降低危險性 檸檬烯基帖烯會放出強烈的柑橘臭味令人厭惡 某些會造成聚合物及彈性體膨脹與破裂 某些脂類蒸發太慢而無法避免 某些用水成為毒產物
SCCO2	<ul style="list-style-type: none"> 零污染 不產生廢水 CO2 來自工業副產品，不會增加總 CO2 量 	<ul style="list-style-type: none"> 可去機軸承、電子機械組件、磁碟機、光學元件、聚合物之精密清洗 除中分子、低極性 有機污染、低極性 儀表、電學金屬、陶瓷等 的儀器、多孔隙金屬、陶瓷等 低黏度與高擴散性，可清洗小縫隙及孔洞 	<ul style="list-style-type: none"> 與金屬、陶瓷、PE 等聚合物有相容性 高密度 polyimide 殘留在元件清洗氣設備而非藉由添加助溶劑而改變 	<ul style="list-style-type: none"> 增強 CO2 溶解力所添加的共溶劑可能有污染及管路破裂的危險 壓力容丙烯酸脂膠、聚碳酸酯、胺基 造物、氯丁橡膠、聚碳酸酯、胺基 甲不可用來洗對高壓或中溫敏感的元件 的對於無機或極性有機物無去除效果，如指紋



表 3-1 SCCO2 與水性、半水性清洗劑之比較(續)

技術別	製程複雜度	操作技術層次	廢棄物與排放	清潔劑成本(每加侖)	能源消耗	洗淨後之作業	註
水性清洗劑	<ul style="list-style-type: none"> ● 中等 	<ul style="list-style-type: none"> ● 中等 	<ul style="list-style-type: none"> ● 浮油；過濾下來的油脂；廢水及清潔劑 	<ul style="list-style-type: none"> ● \$6~10；一般的稀釋比例為 1:3~1:9 	<ul style="list-style-type: none"> ● 中等；用於機械及乾燥。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 清洗劑會留在 DI 水或酒精洗去。 ● 乾燥—可利用吹熱風或吸收性材料擦拭來加速乾燥；乾燥機可自動化。 	<p>Gavaskar et al. 1992 Monroe et al. 1993 Munie, 1991 Murphy, 1991 Polhamus, 1991 Ross and Morrison, 1988 U.S. EPA, 1991a, b, c Weltman and Evanoff, 1992</p>
半水性清洗劑	<ul style="list-style-type: none"> ● 中等 	<ul style="list-style-type: none"> ● 中等 	<ul style="list-style-type: none"> ● 廢帖有大質；水機可除脂油。含而無器、多，有濾粒化的 	<ul style="list-style-type: none"> ● \$10~20；一般的稀釋比例為 0~1:9 	<ul style="list-style-type: none"> ● 低；機械及控制乾燥 	<ul style="list-style-type: none"> ● 清洗劑可能留在下發慢的用水清洗，若要用酒精清洗，則需快速乾燥。 	<p>Darmall et al., 1976 Hill and Carter, 1993 IPC, 1990 National Toxicology Program, 1990 U.S. EPA, 1991a, b, c U.S. EPA, 1993</p>
SCCO2	<ul style="list-style-type: none"> ● 高 	<ul style="list-style-type: none"> ● 高 	<ul style="list-style-type: none"> ● 污染物被濃縮。在分離槽中或再使用。 ● CO2 可排放至大氣中。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 高純度 CO2 為 \$0.07/lb，與設備相微不足道。 	<ul style="list-style-type: none"> ● 低；能用於只泵啟動 	<ul style="list-style-type: none"> ● 將元件從壓力槽中取出。 	<p>Airco Gases, N.D. Gallagher and Krukonis, 1991 Lira, 1988 Salerno, 1990 Schneider, 1978 U.S. EPA, 1991 Woodwell, 1993</p>





肆、效率與成本分析

4.1 效果與效率

4.1.1 適用基材與污染物

- 可匹配之基材：

金屬	鐵金屬、不銹鋼、鈹、金、銀、銅、鎂合金、鋁合金、其他。
非金屬	玻璃、陶瓷、複合材料、彈性密封墊 (elastomeric seals, 如 Teflon, Silicone)、環氧樹脂密封化合物(expoxy potting compounds)。塑膠、密墊片 (gaskets) 與 O 型環等橡膠材料則需經測試確認。
	大致上，交聯 (cross-linked) 的聚合物與高密度 PE 塑膠不受影響。

SCCO₂ 對於結晶型聚合物(如 PE, PP, Teflon, Mylar, Kynar)不會造成傷害；非結晶型聚合物(如 Plexiglas, ABS, PU, PVC)等則會吸收 CO₂ 造成可見的撓曲以及表面有氣泡孔。CO₂ 可能會溶解塑膠中的塑化劑 (plasticizer) 而使塑膠變脆，但可藉由控制壓力、溫度、時間等參數達到只去除污染物而不溶出塑化劑的程度。此外，有氣泡或中空的物件亦不適合，因為壓力會使其向內變形或破裂。

一般而言，SCCO₂ 可用於金屬、玻璃、陶瓷、電子等精密、複雜元件之洗淨，如陀螺儀、加速計、核能用閥密封片、雷射光學元件、特殊相機鏡片、電機機械組件及多孔性陶瓷等。

- 適用污染物：

SCCO₂ 對於去除有機、弱極性汙染物相當有效，包括矽酮 (silicone)、Krytox、CH 化合物、FC 化物、石油、介電油 (dielectric oils)、助熔劑 (flux)、切削油、潤滑油、黏著物、酯 (esters)、脂肪及蠟等。但對於重污物 (heavy soils) 不是很有效，微粒與鹽類亦同，除非有攪拌或超音波之輔助。通常，非極性、疏水性 (hydrophobic) 物質易溶解於 SCCO₂ 中，而極性、親水性物質(如無機鹽類)則不易 (Novak et al. 1993)。

4.1.2 去除率比較

一般工業用精密洗淨的清潔度 (cleanliness) 公認標準為低於 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ (ANSI/IPC-CH-65, 1990, 7.2.3)。任何取代 CFCs 的溶劑均應至少能達到 10 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 之清潔度要求，並能廣泛用於清洗各種不同材質的表面。Los Alamos National Laboratory 曾以具代表性的 7 種基材與 10 種汙染物作測試(詳表 4-1)，結果如下：[3]

- 對於大部份的油類，所有的金屬基材均有 86~99% 的去除率。
- 鎂鑄件的洗淨效果較差，因其有多孔性，最好混用浸泡式與流動式效果

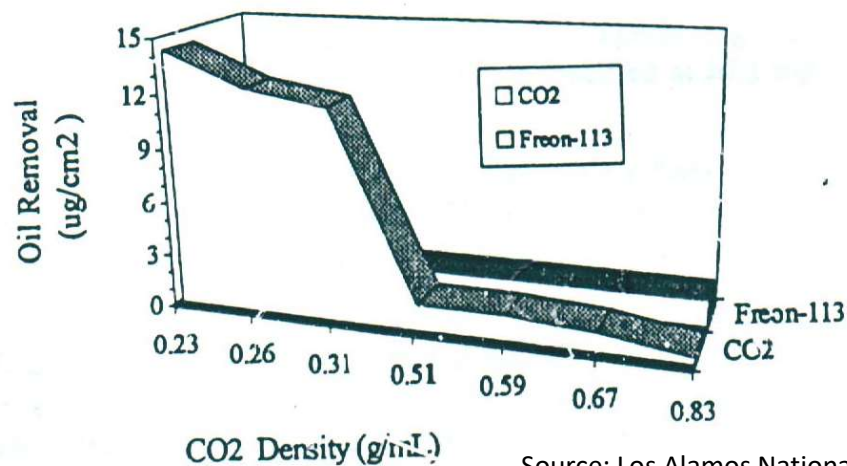


較佳。Rigid-flex, through-hole epoxy board 的洗淨效果不佳，與鎂鑄件有同樣的問題。

- 對於 Silicone Oil 的洗淨效果明顯較差，可能有不易溶解的成份殘留所致。
- 對於皮膚脂質的洗淨效果均極佳(去除率 94~96%)，只有鎂鑄件較差(56%)。原因應為多孔性使然，但較長的洗淨時間(30~45min.)可改善。
- 對於 TRIM SOL，Silicone Oil 無法達到 $10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下的標準。可能此類污染物無法在 1500 psi, 40°C 下洗淨，而必須在更高的壓力、溫度下才能達到。
- 以 SCCO_2 洗淨與傳統的 Freon 113 洗淨作比較，結果如下圖 4.1 所示。當 CO_2 的密度達 $0.5\text{g}/\text{ml}$ 時即有與 Freon 113 相同的洗淨效果，當密度更高時則洗淨效果優於 Freon 113。

表 4-1 測試之基材與污染物

污染物(contaminants)		基材(substrates)
Triton X-100	非離子性表面活化劑	Aluminum
Hexadecane (十六烷)	煤油與柴油成份	Borosilicate glass (矽酸硼玻璃)
3-IN-ONE Oil	輕潤滑油	Copper(試劑級)
Tapmatic Cutting Fluid	輕切削油	Brass
SAE 30 Motor Oil	重切削油	314、316、340 不銹鋼
Silicone Oil	高溫潤滑油	Mg 鑄件
TRIM SOL	水溶性切削液	充填玻璃纖維之環
Mineral Oil	礦物油(一般有機污染物)	氧樹脂板
Hydraulic Jack Oil	液壓油(一般有機污染物)	
Skin Lipid Mixture	皮膚脂質(汗水、指紋等)	



Source: Los Alamos National Lab.

圖 4.1 SCCO_2 與 Freon 113 之洗淨效果比較



對 CO₂ 而言最大的挑戰在於去除無機、微粒污染物。在微粒去除方面，尤其是半導體、電子、電腦、醫療器材工業之 μ 級微粒，已獲致某程度的成功：SCCO₂ 可洗淨之污物可小至 1μ 以下 (Bok et al. 1992; Novak et al. 1993)。8" 單晶圓之 SCCO₂ 洗淨機已證明可成功去除有機污染物、金屬離子及微粒，所有大於 $0.3\mu\text{m}$ 的微粒可在 1 分鐘內達到 98 ~ 99.5% 的去除率。[6]

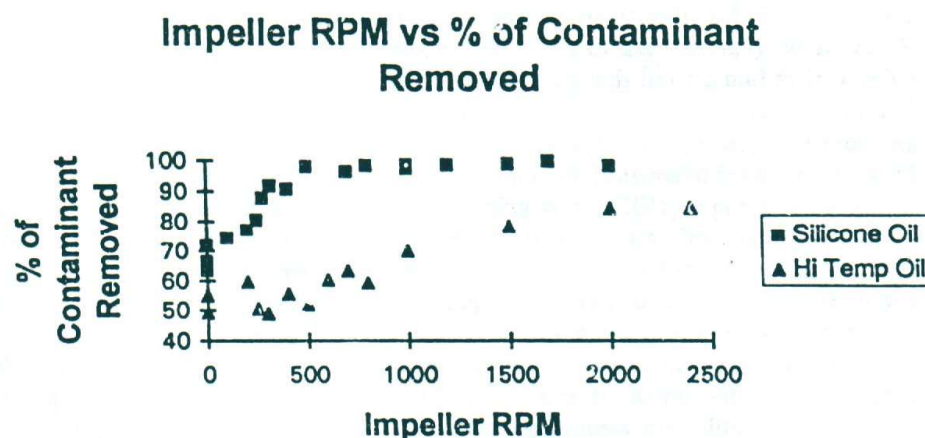
日本東北大學的超臨界流體技術研究中心曾以萘 (naphthalene, 固態) 及 5W - 50 機油作為污染物，鐵及鋁合金為基材作測試，並以外觀測微計 (profile micrometry) 測定殘留油點、油膜或微粒之厚度；結果顯示，在各種試片條件下，均可 100% 除去萘；相對的，機油則須是鐵金屬件才能近 100% 被除去，鋁合金件因有黏著性強的殘留物薄膜，而致使去除效果差。[7]

4.1.3 增進效果/效率之方法

加強洗淨效果的方法可概分為物理法和化學法。物理法如利用噴灑、煮沸、攪拌、超音波、壓力脈衝 (pressure pulsation) 及擾流沖洗 (turbulent fluid flushing) 等方式。化學法有加入適當添加物如助溶劑 (co-solvents)、界面活化劑 (Surfactant)、微乳粒 (microemulsion) 等。

使用物理方法對於去除微粒如碎片 (chips)、纖維 (fibers)、塵埃 (dust) 等有明顯的效果，而加入適當添加物可改善/改變流體的化性、極性與溶解度，如 O₂、O₃、H₂O₂ 等可用於氧化晶圓表面之有機污物。此外使用助溶劑或微乳粒可促成無機或親水性 (極性) 污染物之去除。

某研究顯示去除率與攪拌器之轉速關係如下圖 4.2，攪拌對於去除率之提升確有助益，但達到某轉速以上則無增進效果。對於較難去除之高溫潤滑油則需更高轉速才有較佳洗淨效率。[4]



Source: Pacific Northwest National Lab.
操作條件：1400psi, 35~45°C, 5 min/cycle

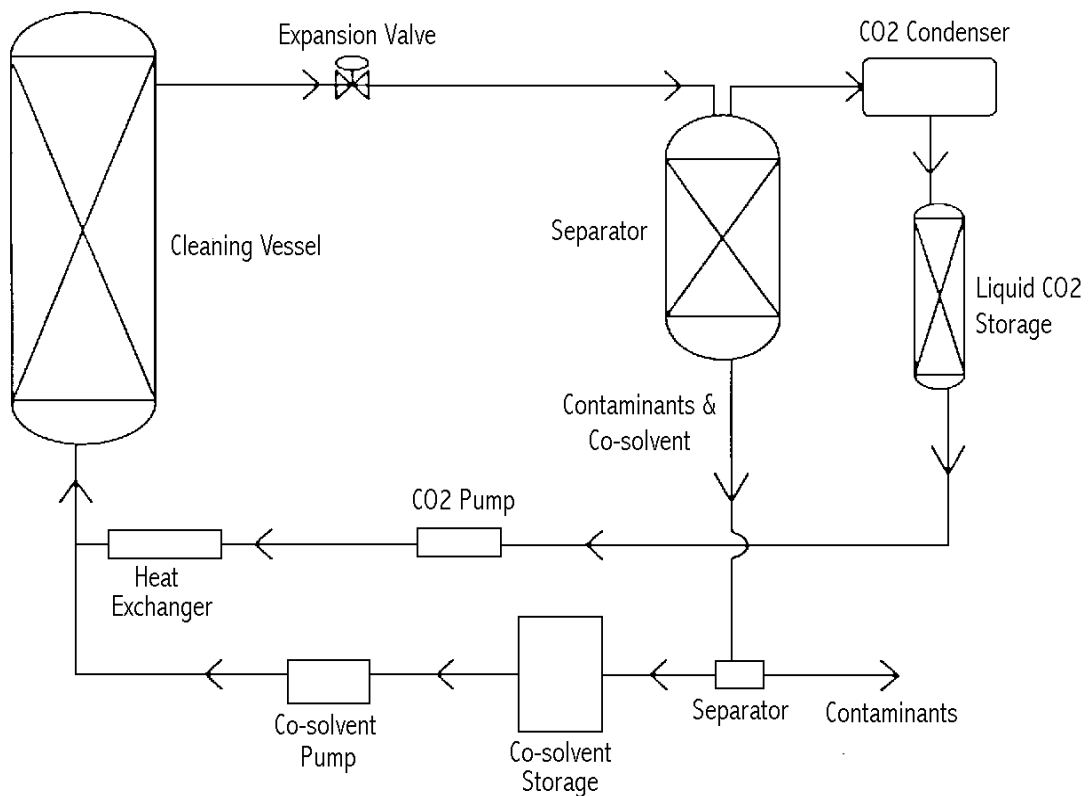
圖 4.2 污物去除率與攪拌器之轉速關係圖



以壓力脈衝方式作 8" 晶圓洗淨，洗淨週期只要 40 秒[6]，而混合使用噴灑(spraying)、浸泡(soaking)、煮沸(bubbling)、超音波可將洗淨週期縮短至 15 分鐘以內[7]。有的系統採用浸泡、攪動 (agitation)、循環 (recirculation)、置換 (displacement) 方式來促進洗淨的效果，並在洗淨週期終了注入新鮮的 CO₂，將污染的 CO₂ 擠出至分離槽。[5]

改善批量式生產方式的方法為採用多槽(multi-chamber)系統，當某些洗淨槽正在作洗淨動作時，其他的正在作取放料件動作，可較接近連續式生產方式。另有研究指出金屬試片以 3-IN-ONE Oil 塗佈至會滴油狀態，放入大型洗淨槽洗淨後(1500 psi, 40°C)已達精密洗淨等級(>99%去除率)。由此顯示 SCCO₂ 除了精密洗淨以外，亦可作為大量洗淨用途(one step bulk cleaning)。[3]

使用助溶劑可促進無機或親水性(極性)污染物之去除，但需有額外的泵浦供給助溶劑並控制劑量，因此系統較複雜如下圖 4.3 所示。



Source: Richard Pirrotta et al.

圖 4.3 超臨界流體與助溶劑系統流程圖



4.2 成本分析

一般而言，SCCO₂ 洗淨設備比溶劑蒸汽除油機(Solvent Vapor Degreasers)及水洗機(aqueous cleaners)昂貴許多，但使用成本(包括原料、電費、廢棄物處理費、人工費等)遠比其他方法低，而且有不需乾燥過程、原料易於回收及無二次污染問題。因此若同時考慮設備成本、使用成本及維護成本，則 SCCO₂ 洗淨法之總成本較低而且多數可於三年內回收。以下摘錄自”Supercritical Fluid Cleaning”[]一書，就擁有成本(cost-of-ownership)、設備成本(Capital Cost)及操作成本(Operating Cost)作分析並與水洗法作一統計比較。

4.2.1 擁有成本分析

要決定某一洗淨系統之擁有成本時，須先決定適當的購置成本、操作成本、公司會計成本及性能標準，會計成本包括公司財務成本、折舊率、回收率及性能障礙率等。

Autoclave Engineers, Inc.發展出購置與操作成本評估條件：

●設備成本

- 1)符合產量之尺寸大小之系統設備之成本，
- 2)土建設備成本（蓋新廠房時）
- 3)安裝及工程支援成本
- 4)安裝及啟用費

●操作成本

- 1)每天 cycle 數
- 2)每 cycle 處理工件數
- 3)工時、時薪、人事費率
- 4)維護人工及零件
- 5)所需廠房佔地面積及每 ft² 單價
- 6)每個 cycle 溶劑成本
- 7)溶劑廢棄成本
- 8)每個 cycle 之 CO₂ 成本
- 9)每個 cycle 水費
- 10)廢水棄置成本
- 11)每個 cycle 電價
- 12)製程中工件庫存值
- 13)稅
- 14)保險
- 15)其他費用



4.2.2 設備成本分析

依據 Charles W. Smith & Glen Huse 之研究，影響 SCCO₂ 洗淨設備成本之因素包括以下部份：

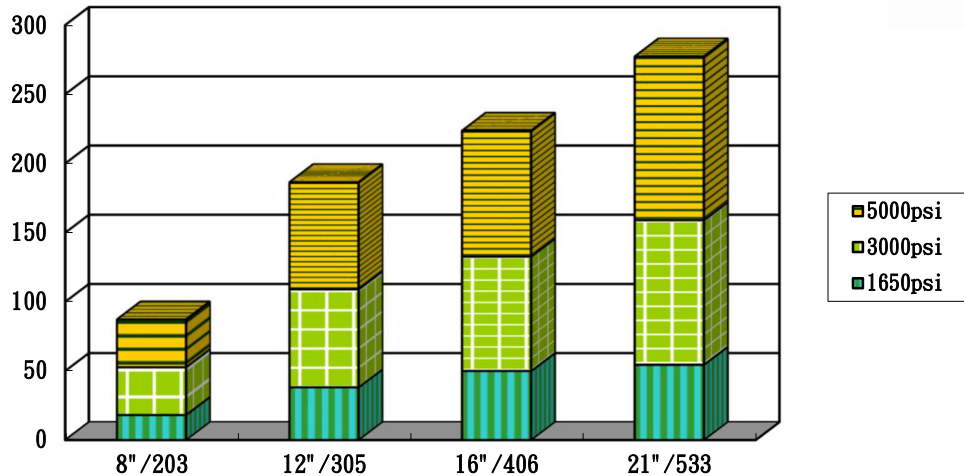
結構材料：壓力容器及大部分元件為 316 不銹鋼製，大於 12" 者可能使用合金鋼製，內襯 316 不銹鋼以降低成本，並保護內壁不受碳酸 (carbonic acid) 侵蝕。大型槽使用合金鋼可降低成本 30~50%；近來某些供應商發展出亞臨界洗淨系統 (subcritical cleaning system)，使用合金鋼內層 coating 某種 plastic 防腐蝕，成本較低。可使 SCCO₂ cleaning 在潔淨度要求較低之領域具有競爭力。

自動控制：製程一致性 (process consistency) 與設備、製程重複性有關，所有系統均需有自動循環 (automatic cycling) 功能，此可提升一致性、安全性、重複性、減少人工，確保有效且經濟的操作。控制元件包括壓力、溫度、流量感測器，以及閥類、PLC、人機介面或監控電腦(更佳)。

洗淨槽：所有壓力元件均依照 ASME Pressure Vessel Code 而設計、製造，並符合 ISO 9000 規定。由圖 4.4 可看出，槽體直徑及操作壓力對系統成本影響最大，而槽體長度與操作溫度影響較小。槽內加熱及攪拌功能會增加成本，但確能獲致均一且有效的污物去除率。此外，內部加熱可防止開蓋時，工件上的水氣凝結，此功能在無空調場所相當需要。

槽內攪拌除可確保均一的溫度及密度外，尚可協助溶劑流經工件四周並快速除污，縮短週期時間。攪拌器常為外部的電磁驅動轉子(間接傳動)，也有在內部裝電動馬達者(直接傳動)。

高壓泵：液態 CO₂ 泵較氣態壓縮機好，因為體積較小、易操作、可靠度高且較便宜，液態 CO₂ 是取得 CO₂ 最便宜的方式，泵之大小視壓力與流量而定，通常以 lb/min 或 kg/min CO₂ (入口處) 作度量。槽內容積 (open vessel volume) 乘以 CO₂ 在操作條件下之密度即可得知充滿容器的量，並可決定充滿的時間。



Source : Charles W.Smith & Glen Huse, *Supercritical Fluid*

圖 4.4 洗淨槽直徑與壓力相對成本比較

分離槽：最低的操作壓力與適當的溫度，可獲得最乾淨的 CO₂ 回收。某些污染物在操作溫度下因蒸汽壓低而分餾，隨 CO₂ 蒸汽進入系統中形成再污染，因此分離槽之設計必須考慮到污染物的蒸汽壓以及潔淨度之要求；彈性度大之洗淨系統通常配有多個分離槽，呈串聯/並排連接，每個操作壓力不同以作選擇性分離。

過濾器：好的過濾系統可用來保護設備、環境，並防止工件再污染；雖會增加初始成本，但可省下維護費用，並提高系統可靠度，過濾器並需能承受系統的壓力及溫度，而且裝置旁通 (bypass) 迴路以作定期更換。材質必須與 CO₂ 的超臨界態、氣態、液態及輔溶劑、污染物等能相匹配。為確保安全、有效之操作有四處需用到過濾：

- CO₂ processing system 如泵、閥類等必須保護以防微細污染物之損害，0.3 μ mm 之過濾器才夠用，放置在泵、主控閥以及洗淨槽（入口處）之前，此外亦建議在分離槽設置過濾器以防污物回到循環系統。
- 對於精密洗淨用途，CO₂ 供應系統之管路應使用 molecular sieves 以除去水蒸汽，及用 granulated activated charcoal (GAC) 以除去油污染物，此點在使用汽態 CO₂ 作為供應源時尤其重要。
- 某些對系統污染物敏感的工件如磁碟機、光學或電子元件，0.1 μ mm 之 point-of-use 過濾器是必備的。
- 任何在 cycle 後釋放至大氣中的 CO₂，若可能含有害蒸汽，均應以 GAC 過濾之。

4.2.3 操作成本分析

SCCO₂ 洗淨設備主要的操作成本為 CO₂ 費用與電費：



①CO₂ 費用：液態二氧化碳成本約\$0.05~0.07/lb，換算公制單位為\$0.11~\$0.15/kg。生產用系統的 CO₂ 回收率至少須達 95%以上，CO₂ 之初始供應及補充的品質，以及循環中 CO₂ 的純度對一貫化製程相當重要。初始供應及補充的 CO₂ 以液態最佳，因為最便宜。

商業化洗淨系統對 CO₂ 的用量極大，以一小時 cycle time 的系統而言，典型流量是 500~1000lb/hr (227~454kg/hr, 約 3.8~7.6kg/min)。

例如某洗淨製程 1 小時內 5 次 free volume exchanges，槽內體積 1ft³，CO₂ 密度 50~60lb/ft³，則一小時內消耗 60 lb/ft³×5ft³=300lb 之 CO₂。以 CO₂ 價格\$0.1/lb 計算，則操作一小時需用\$30 之 CO₂。若每天運轉 20 cycle，1 年 250 天，則一年須用 CO₂ \$150,000，因此若不回收 CO₂，材料成本相當可觀。

若有回收且每個洗淨週期只損耗 5% CO₂，則材料成本可降低至 \$10,000 以下。欲合乎經濟效益需要回收設計，而直接冷凍系統 (Direct Refrigeration System) 及冰水 (chilled water) 系統經常影響到污染物蒸汽壓之滯留率。前者較貴 (溫度在 20~30°F)，但可得到較潔淨的 CO₂ 循環。若工廠內已有冰水系統 (50~65°F)，則可省下 25%得回收模組成本。若需另購冰水系統，則整體成本將比直接冷凍者高，因為直接冷凍系統的熱效率較好。

電費：LANL 曾針對 60 公升洗淨槽之 SCCO₂ 系統分析操作成本及耗能，結果用電成本約\$0.9/hr (30°C，1500 psi 時) 或\$2.75/hr (40°C，3500 psi 時)。

註 1：美國各州用電費率不同，依地區、季節、時段、用電量等而不同，數據差異可能極大，僅供參考。

註 2：以西雅圖而言，平均工業用電費率相當新台幣 1.6~2.1 元/kw-hr，低於台灣的平均 2.2 元/kw-hr (2000 年後可能提高為 2.5~2.6 元/kw-hr)。

Smith 等曾追蹤比較 DI 水洗與 SCCO₂ 洗淨系統之操作成本，為時 7 年，發覺 DI 水洗成本逐年增加，約\$110~130K 之間；而 SCCO₂ 洗淨者增加幅度較緩，約\$50~58K 之間。由此可知，SCCO₂ 洗淨之操作成本不及 DI 水洗的一半。

4.2.4 擁有成本比較

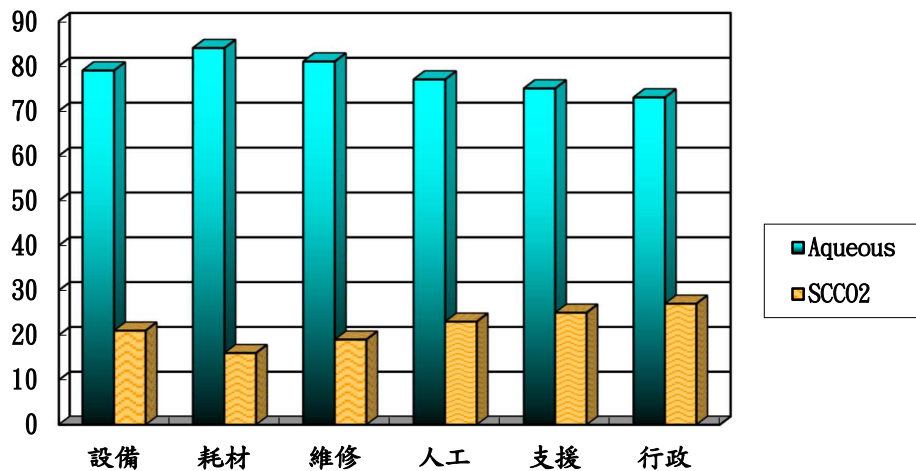
SEMATECH 曾發展出一套擁有成本(cost-of-ownership, coo) 模式，用來定量及評估半導體設備的取得與使用成本，Smith 等擴展此模式應用於 SCF 洗淨系統與傳統洗淨系統之比較。

在此分析中，成本構成要素包括設備、耗材、維修、人工、支援人力



及行政成本，設備成本包括折舊率、搬遷與安置、地板面積及訓練；耗材包括：公用設施（utilities, 指水電）、化學品、補給品（supplies）及廢棄物處理；維修成本包括：維修人工、元件、服務契約、賣方訓練及軟體等；人工包括：操作員成本；支援人力包括：工程、監督者及契約人工；行政成本包括保險、稅及稅息。

- 首先以傳統的水洗製程來作比較，步驟為超音波浸洗，DI water 噴洗，熱風 80°C 乾燥，最後陰乾。假設設備以 5 年使用壽命計算，結果如圖 4.5，六種成本比較，SCCO₂ 均比水洗者便宜；最主要的差異為設備及耗材成本，水洗系統需要額外的環保設備（如 scrubber, vapor incinerators, etc），所以設備成本較高。而耗材方面，因 SCCO₂ 可回收且不需乾燥耗電，所以較便宜。
- 其次與 xylene（二甲苯）洗淨製程比較，主要差異為設備及耗材成本，如同前述。
- 綜合二項比較結果，得到之一致結論：SCCO₂ cleaning system 有較低之擁有成本（cost of ownership）。



Source : Charles W.Smith & Glen Huse, *Supercritical Fluid*

圖 4.5 SCCO₂ 與傳統水洗製程之擁有成本比較

伍、應用

一般而言 SCCO₂ 洗淨法較常用在最後一道的精密洗淨製程，適宜清洗中分子量、非極性及微極性有機之污染物，較不適於去除鹽類、極性有機之污染物或微粒。另有使用雪花狀二氧化碳 (CO₂ snow) 加酒精則適於去除微粒、指紋、高溫潤滑油 (silicone oil)、碳氫化合物 (CHs) 等污染物，



但不適於去除重油。[9]

1. 醫藥、醫療器材業

- 自天然動植物中萃取無法人工合成之藥用成份。
- 心律調整器(pacemakers)、血液透析管(prosthetic devices dialysis tube)及導尿管(catheter tubing)之洗淨。使用水洗有帶入細胞質或其他微粒影響設備功能，以及醫療用複合材料不能曝露在高溫下等問題，SCCO₂洗淨法則無。[12]
- 超微細粉(super micro-particulates)之製造。

2. 金屬製品業

- 金屬製品的 PVD 處理前洗淨工程。[9]
- 鎂合金、鋁合金壓鑄件：由於有多孔性，無法以單一方法洗淨，必須配合其他洗淨手段(如噴流、浸泡、沸騰[bubbling]等方式)以及較久的洗淨時間(30~45 分鐘) [3]。
- 紅銅、黃銅、不銹鋼、鈹、金、銀等之油污洗淨效果極佳。[3][4]
- 航太用鋁合金元件之洗淨。[US Airforce Material Command]
- 精密油壓閥之洗淨。
- 核能電廠用受幅射污染閥類之洗淨。

3. 光學業

- 光學鏡片：望遠鏡、相機鏡片、雷射接觸鏡等之洗淨。主要為某些基材或鍍膜對水敏感(water-sensitive)而不能用水洗。[12]
- 光纖用之預成形模(preform)為相當昂貴且精密之元件，使用前須除油以量測光參數。以 SCCO₂ 取代水洗的誘因為：低廢、高效率、省時(不須乾燥)且省能。[12]

4. 電子業

- LCD 玻璃、塑膠件之洗淨。
- Wafer 之光阻剝離劑洗淨工程。[S.R.C]
- 磁碟機元件：用 SCCO₂ 洗淨法去除油漬及有機物比其他方法有效。[3][12]
- 印刷電路板(glass fiber filled epoxy board)。[3]
- 電子組件。



5. 精密機械元件

- 陀螺儀(gyroscopes)：為目前使用 SCCO₂ 洗淨法最多的行業。在陀螺儀的組裝過程中需用到 damping fluid，因為 damping fluid 相當貴(\$20,000 ~ \$30,000/lb)，所以用 SCCO₂ 將其回收再使用而且比其他方法效率高。此外組件中有鍍材元件不能用水洗會腐蝕。[12]
- 儀器軸承(instrument bearings)：可去除組件中盲孔內的污物，如直昇機槳軸之高性能軸承，NDCEE (National Defense Center for Environmental Excellence)曾作過測試(1994)。[12]
- 微機電元件(如矽晶材表面) 之洗淨。
- 電機機械系統之洗淨。

6. 紡織、皮革業

- 衣物乾洗：MiCELL 公司於 1998 年推出衣物乾洗設備名為 MiCARE System，技術來源為 Battelle[15]。用 SCCO₂ 取代一般乾洗用的全 FC 化合物。
- 紡織業：AMTEX(American Textiles)正嘗試用 SCCO₂ 於新製造的紡織品，以去除油脂與化學品，取代傳統的有機溶劑及水洗。[12]
- 皮革業之洗淨工程。

7. 其他

- 陶瓷、塑膠件成品之脫脂。
- 彈性密封材(elastomeric seals)，如鐵氟龍、矽酮(silicone)、epoxy potting compounds 等。[4]
- 聚合物(polymer)之洗淨。SCCO₂ 對於結晶型聚合物(如 PE, PP, Teflon, Mylar, Kynar)不會造成傷害；非結晶型聚合物(如 Plexiglas, ABS, PU, PVC)等則會吸收 CO₂ 造成可見的撓曲以及表面有氣泡孔。



參考資料

1. David R. Linger, "The Fundamentals of Dry Ice Blast Cleaning", Cold Jet Inc.
2. Project: "Solvent Waste Minimization by Supercritical CO₂ Cleaning", Craig Taylor, Los Alamos National Laboratory, duration: 9/90-9/96
http://pprc.pnl.gov/rpd/fedfund/doe/doe_oit/solventw.html
3. Sarah B. Williams et al., "Elimination of Solvents and Waste by Supercritical Carbon Dioxide in Precision Cleaning", *American Chemical Society Emerging Technologies in Hazardous Waste Management VI*, Sep 19-21, 1994
4. M. R. Phelps et al.(PNL) & K. E. Laintz et al.(LANL), "Waste Reduction Using Carbon Dioxide: A Solvent Substitute for Precision Cleaning Applications", *Precision Cleaning 1995 Conference*, May 15-17, 1995
5. David C. Weber et al., "Precision Surface Cleaning with Supercritical Carbon Dioxide: Issues, Experience, and Prospects", *Metal Finishing*, Mar 1995, pp.22-26
6. Edward Bok et al., "Supercritical Fluids for Single Wafer Cleaning", *Solid State Technology*, Jun 1992, pp.117-120
7. Smith R. I., Jr. et al., "A New Thermally - Driven Supercritical Fluid Cleaning System as a CFC Dry Cleaning Replacement", *Proceedings of the Fifth Meeting on Supercritical Fluids, Materials and Natural Products Processing*, Mar 23-25, 1998, Nice, France, pp.143-148
8. "Introduction" & "Application", <http://www.ceic.unsw.edu.au/centers/SF1/scf.htm>
9. Donald M. Mattox, "PVD Processes: Cleaning with CO₂", *Plating and Surface Finishing*, May 1995, 82:130
10. "Introduction to Supercritical Fluids", <http://www.phase4scf.com/scf.htm>
11. "Applications in Extraction and Purification",
<http://www.kobelco.co.jp/eneka/p14/sfe06.htm>
12. L. J. Snowden-Swan, "Supercritical Carbon Dioxide Cleaning Market Assessment and Commercialization/Deployment Plan", *Industrial Waste Program*, Aug 1994
13. Project: "A Supercritical Fluid Cleaning Study: Application to Instrument Bearings",
<http://pprc.pnl.gov/pprc/rpd/fedfund/epa/epastd/asupercr.html>
14. "Supercritical Fluid Cleaning as a Solvent Alternative", *Pollution Prevention Opportunity Data Sheet*, Apr 1995
15. "MiCARE CO₂ System Targeted for 2nd Half of 1998",
<http://www.pond.com/~hhorning/news/mibat.html>



台超萃取洗淨精機股份有限公司



關於台超

專業設備製造廠 深耕台灣，佈局全球

提供全方位萃取、洗淨處理方案的創新團隊！

全球唯一具備超臨界流體與超音波清洗

雙核心技術 設備製造廠

「台超萃取洗淨精機股份有限公司」擁有超臨界流體 (Supercritical Fluid)與超音波 (Ultrasonic)雙技術突破性整合的堅強團隊，是全球唯一具備超臨界流體與超音波設備製造雙實力之公司。

國際級認證 自製設計及設備製造廠 設備品質優良

台超萃取洗淨精機的核心競爭力「萃取、洗淨技術的專業，專注與創新」！超臨界流體設備與超音波設備榮獲多項國際認證，為世界少數、更是國內唯一通過德國萊因公司 [ISO 9001:2015](#) 設計、開發、製造、銷售等全項認證以及相關生產設備通過 CE 認證。

台超萃取洗淨精機累積多年之設備開發經驗，專注於技術研發、流程改善、機構設計與設備製造，為產業提供全方位萃取、洗淨的解決方案。

自製設備 行銷全球 深獲國際肯定 品質更有保障

立足台灣，展望全球！台超萃取洗淨精機行銷高品質的超臨界流體與超音波設備製造之外，更具獨立開發實力與 ODM、OEM 技術，領先大亞洲地區，也深獲歐美等先進國家的國際肯定！

公司願景

為人類創造

更潔淨、更環保、更健康的生活

Clean、Green、Healthy

目標

專注於「萃取」與「洗淨」技術的創新！

成為世界的領導品牌！



經營理念

以人性為本、科技為用，

成就一個“追求價值創新與環境永續”的企業。

台超萃堅信『技術不斷創新與服務全面升級才是企業的永續競爭力』。唯有將每一位客戶視為共同創造利潤的事業夥伴，自我提昇為『新製造服務業』，才能真正掌握在地深耕，佈局全球的最大利基！

台超萃的『新製造服務業』主張：

1.創新、務實、誠信的企業精神

以最穩健、務實的態度，專注於企業核心價值的經營；堅持在核心技術上不斷創新、精益求精；堅守對客戶夥伴永續服務、長期合作的承諾！

2.創造高技術門檻，成為環保潔淨技術的領導者

充分掌握製造與研發技術的自主性，創造高技術競爭力！

3.提供客戶導向的全方位服務

藉由持續地研發創新，提供客戶更高品質解決方案，與完善售後服務，以達成客戶 100%滿意度為最高目標。

4.提供最具環保優勢的解決方案

全方位評估客戶需求，為客戶量身打造最佳效益、最具環保競爭力的解決方案。

5.締結價值鏈的新夥伴關係

與上下游價值鏈客戶群共同建構成一支互利共生的競爭力團隊，建立長期、合理及相互信賴之關係。

服務項目

超音波清洗與超臨界清洗設備之設計與製造

以超音波清洗、超臨界流體清洗，以及二氧化碳系清洗技術為核心，多元整合其他配套清洗技術，依客戶量身規劃全方位的清洗解決方案！

■ 超臨界流體萃取與超音波萃取設備之設計與製造

可分別因應各類實驗室研究，或生物科技、食品香料、製藥萃取等大型量產產業之不同需求標準，提供獨家技術之設備設計與製造服務。



■ 專業技術諮詢及完善售後服務

>提供免費、快速萃取與洗淨技術諮詢，以解決您遇到的問題。

>本着服務客戶的精神，不論您的機台是否為台超萃所製造，我司均可提供便捷、確實的維修服務，使您的機台早日恢復正常運作。

■ 專業代工服務

提供特殊需求之代工萃取服務。

>代工萃取

>代工測試

■ 專業潔淨室配置

提供客戶需求之潔淨室配置。

■ 大宗供應各類輔助溶劑及洗淨藥液

提供各項專業、環保、高效能之清洗、萃取輔助溶劑之大宗銷售。

專業領域

- 超臨界二氧化碳萃取及清洗技術
- 超音波清洗及萃取技術
- 提供清洗及萃取製程的解決方案

產品

- 萃取設備：超臨界 CO₂ 萃取設備、超音波萃取設備、客製化萃取設備
- 清洗設備：超音波清洗設備、高壓噴洗設備、表面處理設備、客製化洗淨設備
- 染色設備：超臨界 CO₂ 染色設備
- 實驗室設備規劃服務：CO₂ 萃取機配備、CO₂ 萃取機週邊系統
- 輔助清洗劑：洗淨專用
- 代工服務：萃取測試
- 民生應用：家庭用品



TSCFA 台灣超臨界流體協會

Taiwan Supercritical Fluid Association

(夜間班)高壓氣體特定設備操作人員安全衛生教育訓練班

需要有操作證照的單位，歡迎向協會報名。

- 上課日期：**(夜班)3/1~3/10 18:30~21:30**；**3/11~3/12 08:00~17:00(實習)**
- 上課時數：高壓氣體特定設備操作人員安全衛生教育訓練課程時數 35 小時 + 2 小時(測驗)。
- 課程內容：高壓氣體概論 3HR、種類及構造 3HR、附屬裝置及附屬品 3HR、自動檢查與檢點維護 3HR、安全裝置及其使用 3HR、操作要領與異常處理 3HR、事故預防與處置 3HR、安全運轉實習 12HR、高壓氣體特定設備相關法規 2HR，共 35 小時。(另加學科測驗 1 小時及術科測驗約 1~2 小時)
- 上課地點：高雄市楠梓區高楠公路 1001 號【金屬工業研究發展中心研發大樓 2 樓 產業人力發展組】
- 參加對象：從事高壓氣體特定設備操作人員或主管人員。
- 費用：本班研習費新台幣 7,000 元整，**本會會員享九折優惠**。
- 名額：每班 30 名，額滿為止。
- 結訓資格：期滿經測驗成績合格者，取得【高壓氣體特定設備操作人員安全衛生訓練】之證書。
- 報名辦法：1.傳真報名：(07)355-7586台灣超臨界流體協會
2.報名信箱：tscfa@mail.mirdc.org.tw
3.研習費請電匯至 兆豐國際商銀 港都分行(代碼017)
戶名：社團法人台灣超臨界流體協會 帳號：002-09-018479 (註明參加班別及服務單位)或以劃線支票抬頭寫「台灣超臨界流體協會」連同報名表掛號郵寄台灣超臨界流體協會，本會於收款後立即開收據寄回。

※洽詢電話：(07)355-5706 吳小姐 繳交一吋相片一張及身份證正本



報 名 表

課程名稱	高壓氣體特定設備操作人員安全衛生教育訓練				上課日期	112年3/1~3/12	
姓名	出生年月日	身份證字號	手機號碼	畢業校名	公司產品		
服務單位					電 話		
服務地址	□□□				傳 真		
發票住址	□□□				統一編號		
負責人	人	訓練聯絡人 / 職稱		email :			
參加費用	共 元		參加性質	□公司指派		□自行參加	
繳費方式	□郵政劃撥		□支票	□附送現金	報名日期	年 月 日	

※ 出生年月日、身份證字號、畢業校名、電話、地址須詳填，以利製作證書。〔！〕

上課日期時間表

課程名稱：(日間班)高壓氣體特定設備操作人員安全衛生教育訓練班

2023/3/01 (三)	18:30 ~ 21:30
2023/3/02 (四)	18:30 ~ 21:30
2023/3/03 (五)	18:30 ~ 21:30
2023/3/06 (一)	18:30 ~ 21:30
2023/3/07 (二)	18:30 ~ 21:30
2023/3/08 (三)	18:30 ~ 21:30
2023/3/09 (四)	18:30 ~ 21:30
2023/3/10 (五)	18:30 ~ 21:30
2023/3/11 (六)	08:00 ~ 17:00 (實習第 1 組)
2023/3/12 (日)	08:00 ~ 14:00 (實習第 1 組)



Advanced Tool for Chiral Separations of Anionic and Zwitterionic (Metalla)carboranes: **Supercritical Fluid Chromatography**

陰離子和兩性離子 (金屬) 碳硼烷手性分離的高級工具：超臨界流體色譜

By **Ondřej Horáček**, **Lucie Nováková**, **Ece Tüzün**, **Bohumír Grüner**, **František Švec***, and **Radim Kučera***

Department of Analytical Chemistry, Faculty of Pharmacy in Hradec Králové, Charles University, 500 05 Hradec Králové, Czech Republic

Abstract

The continuous expansion of research in the field of stable carboranes and their wide potential in the drug design require carrying out fundamental studies regarding their chiral separations. Although **supercritical fluid** chromatography (SFC) is a viable technique for fast enantioseparations, no investigation concerning boron cluster compounds has been done yet. We aimed at the development of a straightforward method enabling chiral separations of racemic mixtures of anionic cluster carboranes and metallacarboranes that represent an analytical challenge. The fast gradient screening testing nine polysaccharide-based columns was used. The key parameters affecting the selectivity were the type of chiral selector, the type of alcohol, and the base in cosolvent. Moreover, the addition of acetonitrile or water to the cosolvent was identified as an effective tool for decreasing the analysis time while preserving the resolution. After the optimization, the chiral separations of 19 out of 20 selected compounds were achieved in less than 10 min. These results demonstrate the clear advantage of SFC over chiral separations using HPLC in terms of both analysis time and structural variety of successfully separated compounds.

資料來源：<https://doi.org/10.1021/acs.analchem.2c03895>



An Experimental Investigation of **Supercritical** Methane Injection Characteristics in a CO₂ Environment

CO₂ 環境 下超臨界甲烷注入特性的實驗研究

By **Ritesh Ghorpade, Gihun Kim, K. R. V. Manikantachari (Raghu), Joshua Weiner,**
Daniel T. Banuti, Subith Vasu

Center for Advanced Turbomachinery and Energy Research (CATER), University of Central
Florida, Orlando, FL 32816

Abstract

Clean energy generation is gaining significant attention from industries, academia, and governments across the globe. The Allam cycle is one such technology that has been under focus due to its efficiency, environmental friendliness, and economics. This is a direct-fired cycle operating at **supercritical** conditions using carbon dioxide as a working fluid. Fuel or oxidizer jet mixing with CO₂ is a vital phenomenon that governs combustion efficiency, and it is not well understood for the Allam cycle conditions. This paper experimentally investigated the jet characteristics of a methane jet injected into a subcritical to **supercritical** carbon dioxide environment. A wide range of injection pressures and temperatures were targeted between subcritical to **supercritical** conditions. Unlike previous studies, the current work focused on injecting lower-density (methane) jets into higher-density (carbon dioxide) environments. Schlieren imaging and methane absorption measurements were simultaneously performed with a CMOS high-speed camera and a 3.39 μm infrared laser. Specifically, we looked at the classical injection parameter of jet spreading angle, which was classically established to be mainly a density ratio function. Here, the jet cone angle was obtained from the postprocessed schlieren imaging. The jet cone angle is a critical characteristic parameter that describes the entrainment rate in a jet; thus, it is a crucial parameter in understanding the nature of the jet. The laser measurements were only used as an additional check to confirm the entry time of methane into the chamber filled with carbon dioxide. Notably, this paper makes a detailed comparison between the jet cone angles of jets with a density ratio. The result showed that the classical correlations, such as Abramovich's theory applied to submerged turbulent gas jets developed for low-density ratio jets, were unsuitable for higher-density ratio jets. It was also observed that the divergence angles were dependent not only on density ratio but also on other parameters such as pressure ratios and reduced pressures.

Keywords: jet spreading, **supercritical** CO₂, methane injection, subcritical region

資料來源 : <https://doi.org/10.1115/1.4055632>



Comparisons of **Supercritical** Loop Flow and Heat Transfer Behavior Under Uniform and Nonuniform High-Flux Heat Inputs

均勻和非均勻高通量熱輸入下超臨界迴路流動和傳熱行為的比較

By **Dong Yang, Lin Chen, Yong Chang Feng & Haisheng Chena**

Institute of Engineering Thermophysics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract

The heat transfer characteristic of **supercritical** water is one of the crucial issues in **SuperCritical** Water-Cooled Reactors (SCWRs). The efficiency and safety of the SCWR system are largely dependent on the local heat transfer performance. This paper establishes the numerical model for **supercritical** water in a long vertical circular loop (inside diameter = 10 mm) and analyzes the flow and heat transfer mechanism during the transition process from subcritical to **supercritical** states under various heat fluxes (uniform and nonuniform). The results reveal that the difference in thermophysical properties between the boundary layer and the core region is the main reason for the heat transfer behavior, especially during the transition from subcritical to **supercritical** and liquidlike to gaslike. The flow structure on the buffer layer is a dominating factor for heat transfer deterioration. The cases under variable nonuniform heat fluxes have a higher heat transfer coefficient compared with uniform heat fluxes. But, this will cause large changes of the parameter locally. The dominating factors of heat transfer deterioration under these conditions are also identified.

Keywords: **Supercritical** water, heat transfer, variable heat fluxes, boundary layer, flow stability

資料來源 : <https://doi.org/10.1080/00295639.2022.2102391>



Experimental Investigations on Heat Transfer Deterioration for Vertical Flow of Supercritical Carbon-Dioxide Under Natural Circulation

自然循環下超臨界二氧化碳垂直流動傳熱劣化的實驗研究

By **Kapil Bodkha, D. S. Pilkhwal, N. K. Maheshwari**

Engineering Sciences Discipline, Homi Bhabha National Institute, Mumbai 400094, India

Reactor Design & Development Group, Bhabha Atomic Research Centre, Mumbai 400085, India

Abstract

Many upcoming designs of nuclear reactors conceptualize use of **supercritical fluids** (SCFs) due to certain associated advantages. **Supercritical** helium (SC-He), **supercritical** carbon-dioxide (SC-CO₂), and **supercritical** water (SCW) find proposed applications in primary/secondary heat removal cycles in nuclear reactors. The knowledge of heat transfer characteristics of the working fluid is essential prerequisite for its actual application. Similarly, for SCF, heat transfer deterioration (HTD) is an area having much ambiguity and thus has attracted many researchers in the recent past. Still, conclusive guidelines for design applications of SCF are lacking due to dramatic variation of thermos-physical properties of SCF in the pseudo-critical region. In this paper, extensive experimental investigations are undertaken to study HTD of SC-CO₂ under natural circulation (NC) system. Experiments conducted at pressures between 7.9 and 12.31 MPa for vertical heater horizontal cooler (VHHC) and vertical heater vertical cooler (VHVC) are reported. Effect of heat flux, operating pressure, and cooler orientation are discussed based on the experimental data generated. Methodologies available in literature for identification of HTD are also examined with the present experimental data. The experimental data are compared with the HTD criteria available in literature and a new criterion for onset of HTD is proposed for vertical flows under natural circulation. Role of buoyancy (**Bu**) and acceleration (**Ac**) parameters are also investigated. Noticeable HTD is observed for **Bu** > 3 × 10⁻⁶ whereas **Ac** is not found to affect the HTD in this study.

Keywords: **supercritical** carbon-dioxide, natural circulation, heat transfer deterioration, vertical flow, experiments

資料來源 : <https://doi.org/10.1115/1.4056230>



Interlayer Cation Polarizability Affects **Supercritical** Carbon Dioxide Adsorption by Swelling Clays

層間陽離子極化率影響膨脹粘土對超臨界二氧化碳之吸附

By Sydney S. Cunniff, H. Todd Schaefer, Sarah D. Burton, Eric D. Walter, David W. Hoyt, John S. Loring, and Geoffrey M. Bowers*

William R. Wiley Environmental and Molecular Sciences Laboratory, Pacific Northwest National Laboratory, Richland, Washington 99352, United States

Abstract

Several strategies for mitigating the build-up of atmospheric carbon dioxide (CO₂) bring wet **supercritical** CO₂ (scCO₂) in contact with phyllosilicates such as illites and smectites. While some work has examined the role of the charge-balancing cation and smectite framework features on CO₂/smectite interactions, to our knowledge no one has examined how the polarizability of the charge-balancing cation influences these behaviors. In this paper, the scCO₂ adsorption properties of Pb²⁺, Rb⁺, and NH₄⁺ saturated smectite clays at variable relative humidity are studied by integrating in situ high-pressure X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopic titrations, and magic angle spinning nuclear magnetic resonance (MAS NMR) methods. The results are combined with previously published data for Na⁺, Cs⁺, and Ca²⁺ saturated versions of the same smectites to isolate the roles of the charge-balancing cations and perform two independent tests of the role of charge-balancing cation polarizability in determining the interlayer fluid properties and smectite expansion. Independent correlations developed for (i) San Bernardino hectorite (SHCa-1) and (ii) Wyoming montmorillonite (SWy-2) both show that cation polarizability is important in predicting the interlayer composition (mol% CO₂ in the interlayer fluid and CO₂/cation ratio in interlayer) and the expansion behavior for smectites in contact with wet and dry scCO₂. In particular, this study shows that the charge-balancing cation polarizability is the most important cation-associated parameter in determining the expansion of the trioctahedral smectite, hectorite, when in contact with dry scCO₂. While both independent tests show that cation polarizability is an important factor in smectite-scCO₂ systems, the correlations for hectorite are different from those determined for montmorillonite. The root of these differences is likely associated with the roles of the smectite framework on adsorption, warranting follow-up studies with a larger number of unique smectite frameworks. Overall, the results show that the polarizability of the charge-balancing cation should be considered when preparing smectite clays (or industrial processes involving smectites) to capture CO₂ and in predicting the behavior of caprocks over time.

資料來源 : <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c02139>



Static and Rotordynamic Characteristics for **Supercritical** Carbon Dioxide Spiral Groove Dry Gas Seal With the Tilted Seal Ring

帶傾斜密封環的超臨界二氧化碳螺旋槽乾氣密封的靜態和轉子動力學特性

By **Tao Yuan, Zhigang Li, Jun Li, Qi Yuan**

School of Energy & Power Engineering, Institute of Turbomachinery, Xi'an Jiaotong
University, Xi'an 710049, China

Abstract

Supercritical carbon dioxide (SCO₂) Brayton cycle has been widely used as a substitute for traditional steam cycles. As one of the key components of power-dense turbomachines, dry gas seal (DGS) has been considered one of the most suitable dynamic seal options due to its superior sealing performance. In this paper, considering the installation errors and external disturbances of the shaft end seal in a 14 MW **supercritical** carbon dioxide turbine, a comprehensive numerical study was conducted on the seal static and rotordynamic characteristics for four dry gas seal designs with different coning displacements. To account for the real gas effect of SCO₂, a table lookup program was used to obtain the physics properties of CO₂ under **supercritical** conditions based on the database of the National Institute of Standards and Technology (NIST). A frequency-dependent rotordynamic coefficients stiffness damping model (KC model) for SCO₂ DGS and the mesh deformation technique were adapted to analyze the rotordynamic performance of the designed DGS. Steady-state numerical results of leakage rate, opening force, and steady film stiffness were analyzed and compared under four coning displacements. Transient numerical results of rotordynamic force coefficients were analyzed and studied under four coning displacement ratios and 10 vibration frequencies. Results show that the increase in coning displacement causes a 20% rise in leakage rate and a 2.4% increase in opening force. The tilted seal ring results in a maximum 30%–84% variation of the dynamic stiffness and greatly influences the damping coefficient. From a comprehensive view, the tilt of the seal rings brings undesired influences on both the static and rotor dynamic performance of SCO₂ DGS. The distortion of the seal rings due to installation errors and other disturbances should be avoided as far as possible in SCO₂ DGSs.

Keywords: SCO₂ dry gas seal, rotordynamic characteristics, sealing performance, off-design condition

資料來源：<https://doi.org/10.1115/1.4055787>