



電子報第 194 期

活動訊息

◆ 論文徵稿

即日起徵求「能源與綠色製程」、「食品與生技醫藥」、「材料與精密製造」等3大主題領域的研究論文，邀請各界踴躍投稿，及蒞臨與會交流。

<https://www.tscfa.org.tw/ec99/rwd1480/news.asp?newsno=32>

技術專欄

- ◆ 應用於預測固體溶質在超臨界二氧化碳中溶解度之方法簡介

團體會員介紹

- ◆ 工業技術研究院綠能所

教育訓練班

- ◆ (日間班)高壓氣體特定設備操作人員安全衛生教育訓練班 06/26~07/02
- ◆ (夜間班)高壓氣體特定設備操作人員安全衛生教育訓練班 07/11~07/23

技術文摘

- ◆ 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
- ◆ CFD prediction of heat transfer at **supercritical** pressure with rough walls: Parametric analyses and comparison with experimental data 超臨界壓力下粗糙壁面傳熱的 CFD 預測：參數分析和與實驗數據的比較
- ◆ Characterization of phyto-components with antimicrobial traits in **supercritical** carbon dioxide and soxhlet *Prosopis juliflora* leaves extract using GC-MS 使用 GC-MS 分析超臨界二氧化碳和索氏萃取牧豆樹葉中具有抗菌特性的植物成分
- ◆ 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
- ◆ Effect of Stefan flow on the flow field and heat transfer near wall of **supercritical** carbon dioxide flowing over a stationary spherical particle 斯特凡流對超臨界二氧化碳在靜止球形顆粒上流動的流場和近壁傳熱的影響
- ◆ Recent Progress on High Temperature and High Pressure Heat Exchangers for **Supercritical** CO₂ Power Generation and Conversion Systems 超臨界 CO₂ 發電與轉換系統之高溫高壓換熱器研究進展



- ◆ Thermodynamic analysis of combined cycle system based on [supercritical](#) CO₂ cycle and gas turbine with reheat and recuperation 超臨界 CO₂ 循環與燃氣輪機再熱回熱聯合循環系統之熱力學分析

台灣超臨界流體協會

電話：(07)355-5706

E-mail： tscfa@mail.mirdc.org.tw



TSCFA 台灣超臨界流體協會

第二十二屆 超臨界流體技術應用與發展研討會

論文徵稿



發表日期 | 2023年10月21日(六)

申請收件截止日期 | 2023年9月15日(五)

審查結果通知日期 | 2023年9月25日(一)



發表地點 |

國立中興大學食品暨應用生物科技學系
食品生物科技大樓 演講廳 (台中市南區興大路145號)

論文主題



能源與綠色製程



食品與生技醫藥



材料與精密製造

聯絡資料：

台灣超臨界流體協會 吳家瑩小姐 專線：(07)355-5706 投稿信箱：tscfa@mail.mirdc.org.tw

協會網址：https://www.tscfa.org.tw

主辦單位 |



國立中興大學食品暨應用生物科技學系

TSCFA 台灣超臨界流體協會



技術專欄

「應用於預測固體溶質在超臨界二氧化碳中溶解度之方法簡介」

陳宜汝、李季恩、謝介銘

國立中央大學化材系

一、超臨界流體簡介與溶解度數據之重要性

超臨界流體是一種特殊的物質狀態，當壓力和溫度高於物質的臨界點時，物質不再呈現固、液、氣三相，而是以一個均勻相存在，我們稱之為超臨界流體相 (supercritical fluid)。它具有介於氣體和液體之間的物理性質，例如黏度、密度、擴散性和熱導性等。超臨界流體可以透過調整壓力以改變其密度，使得與密度有關的物理性質可以連續變化，因此不須改變溶劑成分即可控制其性質。

在眾多超臨界流體中，超臨界二氧化碳是目前應用最廣泛的超臨界流體之一，因為其臨界溫度接近室溫（約 31.2 °C）、臨界壓力不高（約 73.8 bar）、具有類似氣體的低黏度與高擴散係數、具有類似液體高密度與溶解能力、安全無毒、容易取得且價格便宜等特點。再者，若使用超臨界二氧化碳作為溶劑的話，在室溫條件下，二氧化碳是氣體，所以處理後不會有殘留溶劑的疑慮，因此，在工業上也被稱作綠色溶劑，有極大的潛力被應用於醫藥、食品、半導體清潔、生物醫學、製藥、化學、農業等領域。

超臨界二氧化碳流體的應用廣泛，以半導體元件清潔製程為例，隨著電子產品的不斷發展，半導體元件設計變得更加細膩複雜，因此有效地清潔晶圓表面變得至關重要。在過去，酸鹼性溶液是一種常見的清潔方法，但大量使用化學藥劑所產生的廢水會對環境造成嚴重污染，且清洗後還需耗費時間進行乾燥。隨著半導體製程越先進，線寬變得越來越小，但是液體表面張力大，所以傳統的清潔方法難以進入結構內部進行清洗，且不易乾燥。然而，超臨界二氧化碳具有低表面張力、低黏度、高擴散性等特性，能夠輕鬆克服清洗技術方面的瓶頸。此外，使用超臨界二氧化碳清洗技術不僅可以大幅減少清洗用水，降低生產成本，還可以減少對環境的傷害[1]。超臨界流體協會電子報第 189 期與第 190 期有針對超臨界二氧化碳洗淨技術進行詳細的簡介。

超臨界流體亦極具潛力應用在製藥工業中，主要是利用超臨界二氧化碳來進行藥物的微粒化與製劑配方[2]。例如超臨界急速膨脹法 (rapid expansion of supercritical solution, RESS) [3]和超臨界反溶劑沉澱法 (supercritical antisolvent precipitation, SAS)



[4]是常被應用於兩種藥物微粒化的製備方式。超臨界急速膨脹法是將藥物溶質溶解於超臨界流體中並達到飽和狀態，接著利用噴嘴送入低壓環境當中，由於壓力差造成超臨界流體體積快速膨脹，流體的溶解能力也隨之急遽下降，導致原本溶於其中的溶質因流體達到過飽和，而再結晶並析出微小顆粒，它適用於溶解度高的物質，可以製備不含有機溶劑且顆粒均勻的微膠囊粒子或奈米膠囊粒子；超臨界反溶劑沉澱法則適用於溶解度低的物質，首先將藥物溶質溶解於有機溶劑，並且該溶劑必須能夠溶於超臨界流體，然後再將該藥物溶液與超臨界流體混合，溶劑密度瞬間降低，其溶解藥物的能力也隨之降低，使整個溶液呈現過飽和狀態，導致結晶和顆粒的析出，以製備出所需的藥物微粒。使用超臨界流體製備藥物的優點包括減少有機溶劑的使用與殘留，降低生產成本，同時也有助於環境保護。

再以超臨界流體染色技術為例，此一方法相較於傳統的水染具有許多優點[5, 6]，使用超臨界流體染色可以避免使用大量的水溶性染料和產生大量的廢液，同時，超臨界流體的低黏度、低表面張力和高擴散性使染料更容易滲透到紡織品中，從而減少染色所需的時間。此外，超臨界流體染色過程中不需要乾燥，從而節省了操作時間和能源需求。整個染色過程可以在僅需調控溫度或壓力條件下，在單一單元中完成纖維染色和多餘染料的去除等過程，並且在過程完成後，超臨界二氧化碳以氣體的形式釋放出來，不會對環境造成污染。綜上所述，超臨界流體染色具有更高效、更環保、更節省成本的優點。

在上方所論述的超臨界流體應用中，固體溶質在超臨界二氧化碳中的溶解度是重要的資訊。對於超臨界流體萃取、藥物微粒化和染色等應用，了解主要產物及副產物在不同條件下的溶解度可以有助於選擇最佳操作條件和設計合適的製程。以藥物微粒化製備為例，超臨界急速膨脹法無須使用有機溶劑，因此免除了針對藥物顆粒中溶劑殘留的後續處理，但此方法的限制條件為藥物溶質於超臨界流體中的溶解度若太低，則不適合使用此方法製備微粒。相反的，超臨界反溶劑沉澱法則是需要藥物溶質於超臨界流體中的溶解度極低或甚至不溶。最後以超臨界流體染色為例，了解染料的溶解度和性質可以有助於選擇最佳的操作條件和染料。因此由上述例子了解固體溶質在超臨界流體中的溶解度對於製程的改善和優化是至關重要的。雖然利用實驗量測來獲取所需的溶解度數據通常是最廣受大眾所信賴的方式，我們研究團隊也成功架設實驗設備來量測藥物在超臨界二氧化碳中之溶解度[3, 7, 8]，深刻感受到利用實驗量測除了需要架設高成本的耐高壓之實驗設備外，實驗數據的量測也是曠日廢時。所以如果能夠



發展出有效的方法來提供精準預測固體溶質溶解度的能力，這不僅有助於提供現有製程改進的關鍵資訊，也讓此領域的研究人員在尋找新的固體溶質時，能更迅速的得到溶解度資訊，減少了許多人力、時間和成本的浪費。

二、利用半經驗式來估算溶解度數據

利用半經驗式來估算固體溶質於超臨界二氧化碳中的溶解度，僅需使用最少量的溶解度實驗數據，包含了實驗溫度、實驗壓力和實驗條件下的超臨界二氧化碳的密度，並避免了需要溶質熱力學性質的要求，例如：臨界性質（critical properties）、昇華壓（sublimation pressure）和偏心因子（acentric factor）。Chrastil [9]最早根據締合理論提出了溶解度與超臨界流體密度之關係式，該模型共計有三個參數，其中一個參數用於考慮被流體分子包圍的溶質分子所形成的溶合錯合物（solvation complex）的締合數，以及另外兩個為可調參數，其關係式整理於表一。後續陸續有其他研究團隊提出不同的半經驗式，表一中整理了七個常見的半經驗式，這些關係式都是利用壓力（ P ）、溫度（ T ）、二氧化碳密度（ ρ_{CO_2} ）等已知的條件來計算固體溶質在二氧化碳中的溶解度（ S_i 為使用 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 之溶解度， y_i 為使用莫爾分率之溶解度），這些方程式含有三個至七個不等之可調參數，這些參數值則需要利用溶解度實驗數據關連與迴歸求得。下圖一為氟哌啶醇（haloperidol）於超臨界二氧化碳中之溶解度之實驗數據與四個半經驗式計算結果的比較，從圖中可以看出四個半經驗式都可以很好的描述實驗量測之溶解度數據。

表一、七個常用於固體溶質於超臨界二氧化碳中溶解度數據迴歸之半經驗式

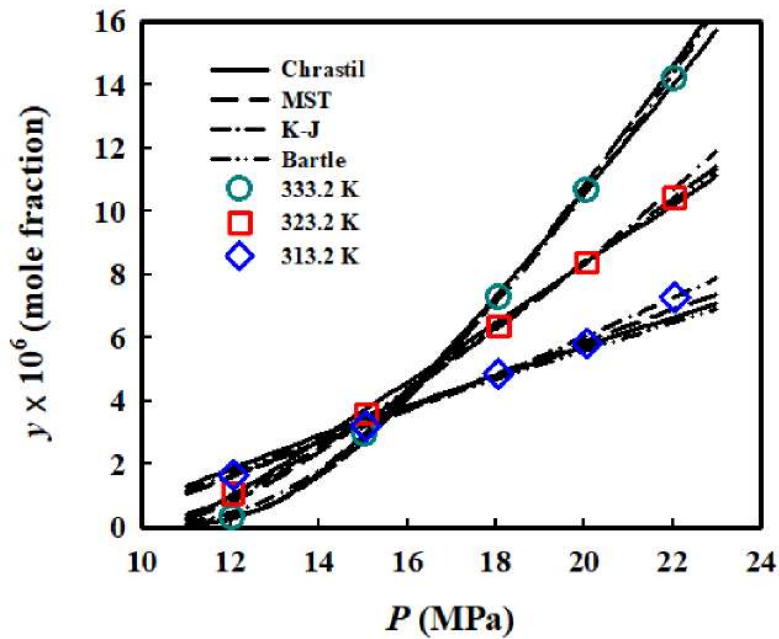
Model	Equations
Chrastil [9]	$\ln S_i = a_0 \ln \rho_{\text{CO}_2} + \frac{a_1}{T} + a_2$
MST [10]	$T \ln(y_i P) = a_0 + a_1 \rho_{\text{CO}_2} + a_2 T$
K-J [11]	$\ln y_i = a_0 + a_1 \rho_{\text{CO}_2} + \frac{a_2}{T}$
Bartle [12]	$\ln(y_i P / P_{\text{ref}}) = a_0 + a_1 (\rho_{\text{CO}_2} - \rho_{\text{ref}}) + \frac{a_2}{T}$



Bian [13]
$$\ln y_i = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2 \rho}{T} + (a_3 + a_4 \rho) \ln \rho$$

Keshmiri [14]
$$\ln y_i = a_0 + \frac{a_1}{T} + a_2 P^2 + (a_3 + \frac{a_4}{T}) \ln \rho$$

Sodeifian [15]
$$\ln y_i = a_0 + a_1 \frac{P^2}{T} + a_2 \ln(\rho T) + a_3(\rho \ln \rho) + a_4 P \ln T + a_5 \frac{\ln \rho}{T}$$



圖一、氟哌啶醇於超臨界二氧化碳中之溶解度與實驗壓力關係[3]

過去有文獻報告利用超過 200 個不同固體溶質在超臨界二氧化碳中溶解度數據來探討 22 個半經驗式應用於溶解度數據迴歸之精確度[16]，結果發現這些半經驗式應用在溶解度數據迴歸的平均絕對相對誤差（AARD%: average absolute relative deviation）大約在 8.88%~25.79%之間，精確度十分值得信賴。然而由於半經驗式中的參數值需要利用溶解度實驗數據關連與迴歸求得，因此不同的化合物需要不同的參數值，且這些參數值並無法直接應用於描述混合溶質於超臨界二氧化碳中之溶解度或是固體溶質於超臨界二氧化碳加入有機共溶劑之系統中。因此此類方法之精確度雖然很高，但僅侷限於迴歸描述已知少量溶解度數據之系統中。

三、利用狀態方程式來估算溶解度數據

使用狀態方程式估算固體溶質於超臨界二氧化碳中的溶解度是一種常見方法，透



過計算求解固體溶質 i 在本身固相 (S) 和在超臨界流體混合流體相 (SF) 中的逸壓 (f : fugacity) 相等方程式獲得：

$$f_i^S(T, P) = \bar{f}_i^{SF}(T, P, \underline{x}) \quad (1)$$

其中， T 為系統溫度、 P 為系統壓力、 $\underline{x}$ 則表示超臨界流體相中各成分之莫爾分率。因此，在已知溫度和壓力條件下，可以通過求解上式(1)來估算固體溶質的溶解度。溶質在超臨界流體中之逸壓可以透過選用之狀態方程式來進行估算。

溶質在其純固相中的逸壓可以透過兩個方式進行估算，其一是基於 Kikic 等人[17]所提出以溶質的三相點 (triple point) 性質為參考狀態之關係式，但由於三相點之數據不易取得，因此改由溶質的熔點 (normal melting point) 性質來取代之：

$$f_i^S(T, P) = f_i^L(T, P) \cdot \exp \left[\frac{\Delta H_{m,i}}{RT_{m,i}} \left(1 - \frac{T_{m,i}}{T} \right) + \frac{(\underline{V}_i^S - \underline{V}_i^L)(P - P_{atm})}{RT} \right] \quad (2)$$

其中， $T_{m,i}$ 和 $\Delta H_{m,i}$ 代表溶質 i 的熔點溫度和熔化焓，所需的實驗數據可從文獻中查得。 P_{atm} 代表大氣壓力 (1.01325 Pa)。 $f_i^L(T, P)$ 與 $\underline{V}_i^L$ 分別表示溶質 i 在計算壓力與溫度條件下的液相逸壓和液相莫爾體積，可以利用所欲探討的狀態方程式求出。 $\underline{V}_i^S$ 表示溶質 i 的固相莫爾體積，我們可以透過 COSMO 溶合計算中的分子體積來進行估算。另外一個方式是利用溶質本身的氣-固相平衡線為參考狀態求得[18]

$$f_i^S(T, P) = P_i^{sub} \cdot \exp \left[\frac{\underline{V}_i^S(P - P_i^{sub})}{RT} \right] \quad (3)$$

其中， P_i^{sub} 為溶質的昇華壓 (sublimation pressure)，然而昇華壓的實驗數據取得不易，因此應用此一方法之研究報告中，大多將 P_i^{sub} 當作擬和溶解度數據的一個可調參數或是利用蒸氣壓估算公式 (如：Lee-Kesler 方程式[19]) 求之。

狀態方程式是用於描述流體之莫耳體積 ($\underline{V}$)、系統壓力 (P)、系統溫度 (T) 之間的數學方程式，以立方型狀態方程式中被廣泛應用的 Peng-Robinson 狀態方程式[20] 為例：

$$P = \frac{RT}{\underline{V} - b} - \frac{a}{\underline{V}(\underline{V} + b) + b(\underline{V} - b)} \quad (4)$$

其中， a 和 b 分別代表能量參數 (energy parameter) 和體積參數 (volume parameter)， R 則代表氣體常數。在純物質系統中， a 與 b 是藉由純物質 i 的臨界溫度 ($T_{c,i}$: critical temperature)、臨界壓力 ($P_{c,i}$: critical pressure)、偏心因子 (ω_i : acentric factor) 來進行估算：



$$a_i = 0.45724 \frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \left[1 + \kappa_i \left(1 - \sqrt{\frac{T}{T_{c,i}}} \right) \right]^2 \quad (5)$$

$$b_i = 0.07780 \frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \quad (6)$$

$$\kappa_i = 0.37464 + 1.54226\omega_i - 0.26992\omega_i^2 \quad (7)$$

在混合流體系統中，則需要再透過混合律（mixing rule）來描述 a 與 b 此二參數與系統中各成分濃度之關係，最簡單的混合律為 van der Waals 混合律：

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j \sqrt{a_i a_j} (1 - k_{ij}) \quad (8)$$

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (9)$$

其中， x_i 表示物質 i 之莫耳分率， k_{ij} 為二元相互作用參數 (binary interaction parameter)，通常需藉由所探討混合流體系統之實驗數據迴歸求得。因此，應用 Peng-Robinson 狀態方程式搭配 van der Waals 混合律於計算固體溶質於超臨界流體中溶解度與應用半經驗式類似，需要少量的實驗數據來獲得經驗參數 k_{ij} 之值。如 Burgos-Solórzano 等人 [10] 與 Sodeifian 等人 [21] 應用 Peng-Robinson 狀態方程式結合 van der Waals 混合律進行溶解度計算。

立方型狀態方程式亦可透過混合律來結合活性係數模型 (activity coefficient model)，Yazdizadeh 等人 [11] 嘗試利用 Wong-Sandler 混合律結合 Peng-Robinson 狀態方程式與 van Laar 活性係數模型進行溶解度計算，Sodeifian 等人 [21] 亦利用 Wong-Sandler 混合律結合 Peng-Robinson 狀態方程式與 Wilson 活性係數模型進行溶解度計算，在前述兩個例子中亦需要利用已知的溶解度實驗數據來求得活性係數模型中的二元作用參數之值，且這些參數的值會因溶質分子不同而不同。為了達到預測溶解度的目標，Huang 等人 [12] 首度嘗試結合 Peng-Robinson 狀態方程式與以官能基貢獻法為基礎的 UNIFAC (UNIQUAC functional-group activity coefficients) 活性係數模型來估算 20 個簡單分子 (包含芳香環、脂肪酸、重醇類) 於超臨界二氧化碳中的溶解度，Su [13] 亦利用以官能基貢獻法為基礎的 PSRK (Predictive Soave-Redlich-Kwong) 狀態方程式預測四種藥物於超臨界二氧化碳搭配有機共溶劑之混合流體系統中的溶解度，我們研究團隊後續再深入探討以官能基貢獻法為基礎的 PSRK 狀態方程式應用於預測 57 種藥物溶質於超臨界二氧化碳中溶解度之精確度 [22]。上述三個研究結果證明以官能基貢獻法為基礎的立方型狀態方程式於溶解預測之可應用性，但仍無法避免需要提供溶



質分子的臨界性質與離心因子當作立方型狀態方程式的輸入值，但這些常壓下為固體溶質之臨界性質大多缺少實驗數據而需要利用其他的方法來進行估算，而 Burgos-Solórzano 等人[10]的文獻報告中已明確指出若使用不恰當的溶質分子性質（臨界性質與離心因子）可能會獲得錯誤的計算結果。

隨著新合成的藥物和染料等固體溶質的數量日益增加，對於其固體溶質特性的取得變得更加困難。因此對於缺乏這些數據的化學物質來說，Peng-Robinson 狀態方程式的方法可能會面臨困難。為了解決這個問題，我們研究團隊應用了 PR+COSMOSAC 狀態方程式[23-26]來估算其固體溶質的溶解度，這種方法利用第一原理溶合計算（solvation calculation）之結果來估算 Peng-Robinson 狀態方程式中的能量參數與體積參數，以避免使用物質之臨界性質與離心因子，其關係式如下：

$$a(T, x) = \frac{b(x)}{C_{PR}} \sum_i x_i \Delta \underline{G}_{i/S}^{*chg}(T, x) \quad (10)$$

$$b(x) = \sum_i x_i b_i = \sum_i x_i (1904.7 \times V_{i,COSMO}^2 + 1.0809 \times V_{i,COSMO}) \quad (11)$$

其中， C_{PR} 為一常數（=-0.623）， $\Delta \underline{G}^{*chg}$ 為溶合帶電能（solvation charging energy），可以利用 COMSO 溶合計算，而下標 i/S 代表溶質 i 在溶液 S 中的性質， $V_{i,COSMO}$ 代表 COSMO 溶合計算中溶質 i 的分子體積。PR+COSMOSAC 方法的優點是在已知分子結構的條件下，就能透過第一原理溶合計算來求得所需之狀態方程式參數值，並可應用於純物質之蒸氣壓與臨界性質之預測，以及混合流體的氣液平衡、液液平衡、固液氣三相平衡提供合理的預測，且沒有缺乏二元相互作用參數的問題。我們過去已成功利用此一方法來預測 99 個固體溶質於超臨界二氧化碳中之溶解度，結果顯示此一方法能在已知分子結構的前提下提供初步的溶解度估算[27]，亦可應用於估算固體溶質在臨界二氧化碳與有機溶劑形成之雙成份流體中之溶解度[28]。

除了立方型狀態方程式外，非立方型狀態方程式（如：PC-SAFT 狀態方程式[29]）亦被嘗試於溶解度之計算，相較於傳統的立方型狀態方程式，它雖然不需要純物質之臨界性質，但卻需要純物質之蒸氣壓與液體密度等物理性質來求得模型中之純物質參數值，儘管取得這些條件相較於傳統的狀態方程式稍為容易。此外應用 PC-SAFT 狀態方程式於計算固體溶質於超臨界流體中溶解度與應用 Peng-Robinson 狀態方程式類似，需要少量的實驗數據來獲得二元相互作用參數 k_{ij} 之值。儘管如此，PC-SAFT 模型受惠於其高精確度，雖然所需之純物質與混合流體之參數值目前仍需要利用實驗值來



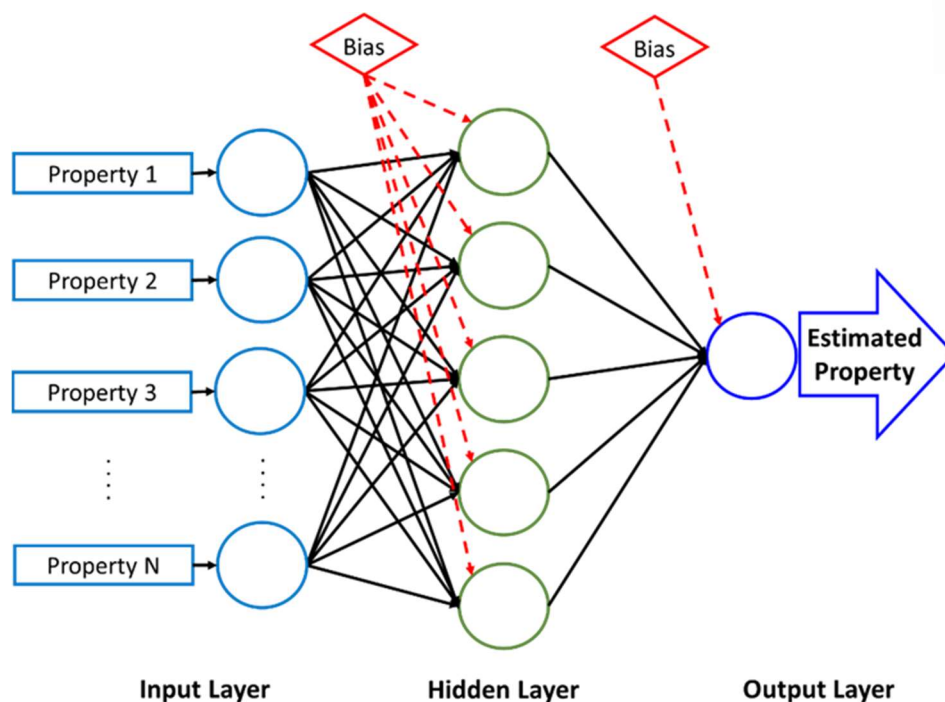
求得，但未來若可以透過類似 PR+COSMOSAC 狀態方程式之方式，利用其他的理論計算方法來有效的估算這些所需的參數值，PC-SAFT 狀態方程式應用於預測固體溶質於超臨界二氧化碳中之溶解度仍大有可為。

四、利用機器學習方法來估算溶解度數據

機器學習為一種根據輸入資料經由學習後改變模型內的超參數值與參數值並改善系統之預測能力，通常會配合統計學的方法尋求最佳化參數，並得出最小誤差之預測值。以深度神經網路（deep neural network）為例，此一方法亦為人工神經網路方法的一種，此類方法的架構分別是由輸入層（input layer）、隱藏層（hidden layer）以及最後的輸出層（output layer）這三部分分別組成的，如下圖二所示，而深度神經網路方法可以擁有數個隱藏層。輸入層通常為輸入值之向量，用於讀取與接受使用者提供之資訊，也就是讓機器學習模型獲得進行預測所需要的輸入值。隱藏層是由每層含有多個神經元或結點所構成的，使用者可以根據所探討問題之複雜度適度增減隱藏層的數量及每一層神經元的數量，當神經元越多，代表假設函數的自由度越大，計算的相對成本也會增加，並且容易使得參數太多而造成模型更為複雜，最終可能導致過擬合（overfitting）的情況發生，神經元則是各種不同輸入向量之權重及選定的獎勵函數（activation function）所組成，可以下列式子表示：

$$h_i = \sum_{j=1}^N f(\vec{W} \vec{x} + b) \quad (12)$$

其中， h_i 為神經元 i 的輸出值， N 為神經元的輸入數量， $\vec{W}$ 為神經元的輸入權重， b 為隱藏層中神經元的輸出偏差（bias）。 f 為神經元內部的獎勵函數，常見的三種獎勵函數整理於下表二。



圖二、人工神經網路之架構

表二、常應用於深度學習網路之獎勵函數

獎勵函數名稱	獎勵函數
logistic sigmoid	$f(z) = \frac{1}{1 + e^z}$
rectified linear unit	$z = \begin{cases} 0 & \text{if } z < 0 \\ z & \text{if } z > 0 \end{cases}$
pure linear	$f(z) = z$

建立一個深度神經網路模型的過程中，使用者需要先根據所欲探討的數據來定義損失函數（loss function），亦即模型預測之結果與實驗數據之誤差，例如：平均平方誤差（MSE: mean square error）及平均絕對誤差（MAE: mean absolute error）

$$\text{MSE} = \sum_{i=1}^n (y_i - y_i^p)^2 \quad (13)$$

$$\text{MAE} = \sum_{i=1}^n |y_i - y_i^p| \quad (14)$$

其中， y_i^p 為模型輸出值， y_i 為實驗值。在模型開發的階段，則可以透過調整深度神經網路模型之超參數（hyperparameter）與各個神經元之參數（式 12 中的 $\vec{W}$ 與 b ）來降低



預測輸出的誤差程度，藉此找到最佳的深度神經網路模型，其中可調整之超參數包含了隱藏層數量、神經元的數目、獎勵函數、訓練次數、單次訓練資料數目 (Batch size)、學習速率 (Learning rate) 等模型參數。

近年來有許多研究人員研究及評估機器學習方法應用於固體溶質在超臨界二氧化碳中溶解度預測的可行性。Gharagheizi 等人[30]使用前饋神經網路預測 21 種常見的工業固體溶質於超臨界二氧化碳中的溶解度，此方法所得之溶解度平均絕對相對誤差 (AARD%) 為 14.2%，此一精確度與前面章節所提到的半經驗式相同。Aminian [31] 亦應用了人工神經網路模型於預測 15 個藥物在超臨界二氧化碳中的溶解度，其計算結果顯可獲得 5.24% 之平均絕對相對誤差，略優於半經驗式之計算結果。Abdallah el hadj 等人[32]亦利用人工神經網路方法於預測 17 種藥物分子於超臨界二氧化碳中之溶解度，此一文獻報告中利用粒子群最佳化 (particle swarm optimization) 方法來優化模型的參數，讓最終所獲得之溶解度平均絕對相對誤差 (AARD%) 達到極佳的 1.42%，優於應用半經驗式之計算結果。前述三個研究報告中都是利用大約 2/3 所收集到實驗數據來開發模型與優化模型參數，並利用其他剩餘 (大約 1/3) 的數據來測試與驗證所開發之模型的精確度，便可利用此一模型來預測其他固體溶質於超臨界二氧化碳的溶解度。此類方法雖然可以獲得極佳的計算結果，但文獻報告中的兩個方法都需要輸入固體溶質之臨界溫度、臨界壓力與離心因子，且目前都僅止於探討較少數量的固體溶質。除了人工神經網路方法外，亦有其他不同機器學習方法被應用在預測固體溶質於超臨界二氧化碳中之溶解度。Sadeghi 等人[33]使用支持向量基 (support vector machine) 預測單一藥物之溶解度，雖然此一系統僅有 32 個溶解度實驗數據，但亦簡單的驗證了此一方法之可應用性。

從上面的例子可得知利用機器學習方法於預測熱力學性質是可行的，但前提是須提供足夠的固體溶質資訊來協助模型辨識不同的溶質系統，此外亦需要提供足夠之實驗數據與有效的參數優化方法來開發與訓練機器學習模型，由於上述例子的所探討的固體溶質與實驗數據皆偏少，因此僅能確認方法的可行性，若要將此類方法如預測型狀態方程式一樣推廣到預測訓練數據外的溶質系統，其精確度仍有待更有系統性的研究探討。此外，前述例子中用於辨識不同固體溶質之性質大多採用溶質的臨界性質，此類性質的實驗數據通常亦不容易取得。我們研究團隊目前亦著手於系統性的探討機器學習方法應用於預測固體溶質於超臨界二氧化碳中溶解度之精確度，並嘗試利用第一原理計算之結果來協助辨識不同的固體溶質，希望不久的將來亦能有所突破。



五、結語

固體溶質在超臨界二氧化碳中的溶解度是設計與優化應用超臨界二氧化碳製程之重要資訊，雖然實驗量測所獲得之溶解度數據常是最值得信賴之結果，但實驗量測除了需要架設高成本的實驗設備外，實驗數據的量測也是曠日廢時。本文中簡單的回顧了目前常用於迴歸與預測固體溶質於超臨界二氧化碳中溶解度的方法，包含了半徑驗式、狀態方程式、機器學習模型三大類方法，這些方法在擁有足夠的實驗數據條件下，都能夠有效的利用實驗數據來迴歸模型內之經驗參數，進而可應用於精確的預測該溶質於其他條件下的溶解度。但對於完全缺乏溶解度實驗數據之固體溶質，僅有預測型狀態方程式與機器學習模型能應用於預測溶解度，但目前僅有預測型狀態方程式之精確度曾被系統化的探討過。目前仍有許多國內外專家學者投入此一研究領域，希望在不久的將來能有所突破，這不僅有助於提供精確的溶解度數據來協助現有製程的改進，也讓此領域的研究人員在尋找新的固體溶質時，能更迅速的得到溶解度資訊，希望藉此能大幅的減少製程開發時的人力、時間和成本的浪費。

六、參考文獻

- [1] Weibel GL, Ober CK. An overview of supercritical CO₂ applications in microelectronics processing. *Microelectron. Eng.* 2003; 65: 145-52.
- [2] Esfandiari N. Production of micro and nano particles of pharmaceutical by supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 2015; 100: 129-41.
- [3] Khudaida SH, Chen Y-M, Zheng Y-F, Hsieh C-M, Su C-S. Solid solubility measurement of haloperidol in supercritical carbon dioxide and nanonization using the rapid expansion of supercritical solutions process. *J. Supercrit. Fluids* 2023; 192: 105785.
- [4] Khudaida SH, Hsieh W-Y, Huang Y-Z, Wu W-Y, Lee M-J, Su C-S. Solubility of probenecid in supercritical carbon dioxide and composite particles prepared using supercritical antisolvent process. *J. Supercrit. Fluids* 2023; 194: 105851.
- [5] 董泯言, 張昌榮, 唐靜雯. 全球超臨界流體染色技術進展. *工業材料雜誌* 2019; 387: 137-43.
- [6] Amenaghawon AN, Anyalewechi CL, Kusuma HS, Mahfud M. Chapter 13 - Applications of supercritical carbon dioxide in textile industry. In: Inamuddin, Asiri AM, Isloor AM (Eds.) *Green Sustainable Process for Chemical and Environmental Engineering and Science*: Elsevier; 2020, p. 329-46.
- [7] Wang S-W, Chen J-Z, Hsieh C-M. Measurement and correlation of solubility of methylsalicylic acid isomers in supercritical carbon dioxide. *J. Chem. Eng. Data* 2021; 66: 280-9.
- [8] Wang S-W, Chang S-Y, Hsieh C-M. Measurement and modeling of solubility of glimepiride (hypoglycemic drug) and captopril (antihypertension drug) in supercritical carbon dioxide. *J. Supercrit. Fluids* 2021; 174: 105244.
- [9] Chrastil J. Solubility of solids and liquids in supercritical gases. *J. Phys. Chem.* 1982; 86: 3016-21.



- [10] Méndez-Santiago J, Teja AS. The solubility of solids in supercritical fluids. *Fluid Phase Equilib.* 1999; 158-160: 501-10.
- [11] Kumar SK, Johnston KP. Modelling the solubility of solids in supercritical fluids with density as the independent variable. *J. Supercrit. Fluids* 1988; 1: 15-22.
- [12] Bartle KD, Clifford AA, Jafar SA, Shilstone GF. Solubilities of solids and liquids of low volatility in supercritical carbon dioxide. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 1991; 20: 713-56.
- [13] Bian X-Q, Zhang Q, Du Z-M, Chen J, Jaubert J-N. A five-parameter empirical model for correlating the solubility of solid compounds in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilib.* 2016; 411: 74-80.
- [14] Keshmiri K, Vatanara A, Yamini Y. Development and evaluation of a new semi-empirical model for correlation of drug solubility in supercritical CO₂. *Fluid Phase Equilib.* 2014; 363: 18-26.
- [15] Sodeifian G, Razmimanesh F, Sajadian SA. Solubility measurement of a chemotherapeutic agent (Imatinib mesylate) in supercritical carbon dioxide: Assessment of new empirical model. *J. Supercrit. Fluids* 2019; 146: 89-99.
- [16] Belghait A, Si-Moussa C, Laidi M, Hanini S. Semi-empirical correlation of solid solute solubility in supercritical carbon dioxide: Comparative study and proposition of a novel density-based model. *C. R. Chim.* 2018; 21: 494-513.
- [17] Kikic I, Lora M, Bertucco A. A thermodynamic analysis of three-phase equilibria in binary and ternary systems for applications in rapid expansion of a supercritical solution (RESS), particles from gas-saturated solutions (PGSS), and supercritical antisolvent (SAS). *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997; 36: 5507-15.
- [18] Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, de Azevedo EG. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. 3rd ed. Taipei: Pearson Education Taiwan Ltd.; 2004.
- [19] Lee BI, Kesler MG. A generalized thermodynamic correlation based on three-parameter corresponding states. *AIChE J.* 1975; 21: 510-27.
- [20] Peng D-Y, Robinson DB. A new two-constant equation of state. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1976; 15: 59-64.
- [21] Sodeifian G, Hsieh C-M, Derakhsheshpour R, Chen Y-M, Razmimanesh F. Measurement and modeling of metoclopramide hydrochloride (anti-emetic drug) solubility in supercritical carbon dioxide. *Arab. J. Chem.* 2022; 15: 103876.
- [22] Cai Z-Z, Hsieh C-M. Prediction of solid solute solubility in supercritical carbon dioxide with and without organic cosolvents from PSRK EOS. *J. Supercrit. Fluids* 2020; 158: 104735.
- [23] Liang H-H, Li J-Y, Wang L-H, Lin S-T, Hsieh C-M. Improvement to PR+COSMOSAC EOS for predicting the vapor pressure of nonelectrolyte organic solids and liquids. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2019; 58: 5030-40.
- [24] Hsieh C-M, Lin S-T. Prediction of liquid-liquid equilibrium from the Peng-Robinson+COSMOSAC equation of state. *Chem. Eng. Sci.* 2010; 65: 1955-63.
- [25] Hsieh C-M, Lin S-T. First-principles predictions of vapor-liquid equilibria for pure and mixture fluids from the combined use of cubic equations of state and solvation calculations. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009; 48: 3197-205.
- [26] Hsieh C-M, Lin S-T. Determination of cubic equation of state parameters for pure fluids from first principle solvation calculations. *AIChE J.* 2008; 54: 2174-81.
- [27] Cai Z-Z, Liang H-H, Chen W-L, Lin S-T, Hsieh C-M. First-principles prediction of solid solute solubility in supercritical carbon dioxide using PR+COSMOSAC EOS. *Fluid Phase Equilib.* 2020; 522: 112755.
- [28] Ting Y-H, Hsieh C-M. Prediction of solid solute solubility in supercritical carbon dioxide with organic cosolvents from the PR+COSMOSAC equation of state. *Fluid*



- Phase Equilib. 2017; 431: 48-57.
- [29] Gross J, Sadowski G. Perturbed-chain SAFT: An equation of state based on a perturbation theory for chain molecules. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2001; 40: 1244-60.
- [30] Gharagheizi F, Eslamimanesh A, Mohammadi AH, Richon D. Artificial neural network modeling of solubilities of 21 commonly used industrial solid compounds in supercritical carbon dioxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2011; 50: 221-6.
- [31] Aminian A. Estimating the solubility of different solutes in supercritical CO₂ covering a wide range of operating conditions by using neural network models. *J. Supercrit. Fluids* 2017; 125: 79-87.
- [32] Abdallah el hadj A, Laidi M, Si-Moussa C, Hanini S. Novel approach for estimating solubility of solid drugs in supercritical carbon dioxide and critical properties using direct and inverse artificial neural network (ANN). *Neural Comput. Appl.* 2017; 28: 87-99.
- [33] Sadeghi A, Su C-H, Khan A, Lutfor Rahman M, Sani Sarjadi M, Sarkar SM. Machine learning simulation of pharmaceutical solubility in supercritical carbon dioxide: Prediction and experimental validation for busulfan drug. *Arab. J. Chem.* 2022; 15: 103502.



工業技術研究院

Industrial Technology Research Institute

綠能所



永續環境

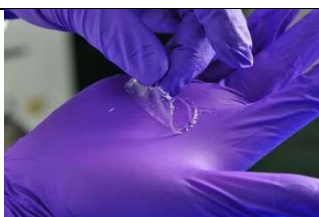
隨著氣候變遷及溫室效應加劇，面對能源與資源有限的挑戰，人們在追求科技發展的同時，也需兼顧與大自然共存共榮的平衡，以創造循環再生體系、減少耗時、耗能的生產製造、尋求綠色能源供應，實現永續環境的目的。

工研院發展「[循環經濟](#)」、「[智慧製造](#)」、「[綠能系統與環境科技](#)」等次領域，深耕可循環再利用之新材料、智慧化設計生產流程與供應鏈管理系統、符合生態共生的環境科技等重點項目，以循環材料、智慧製造及永續能源支持國內製造業升級轉型，開創綠色產業發展，促成永續創新的高值化產業，以綠能科技打造生生不息的未來。

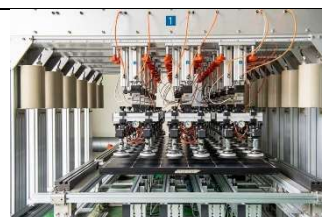
綠能系統與環境科技



[電網系統整合](#)



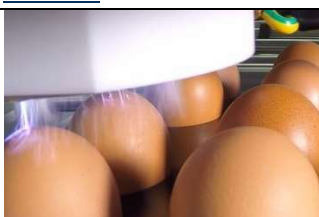
[高能量及高安全樹脂居態電池](#)



[太陽能光電產品測試驗證技術](#)



[環境友善可塑劑觸媒與製程技術](#)



[大氣電漿雞蛋殺菌技術](#)



[織物回收用纖維分選器技術](#)



[智慧管網行動洩漏快篩預警系統](#)

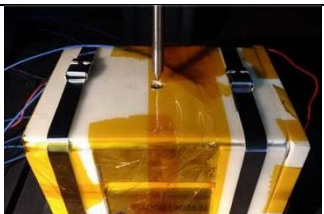
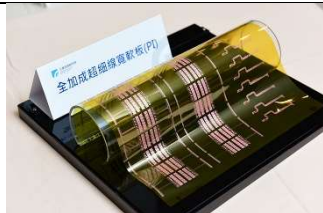


[電動輔助自行車驅動系統](#)



[智慧風電虛實整合模擬訓練系統](#)



 <u>百萬瓦級 (MW) 儲能系統設計及運轉</u>	 <u>染料敏化電池量產及光動能智慧應用</u>	 <u>低能耗單原子觸媒技術</u>
 <u>國產磁浮冰水機商業與服務模式</u>	 <u>電動機車功率模組與馬達驅動器</u>	 <u>高頻通訊 3D 電路製造產業化</u>
 <u>奈米過濾膜</u>	 <u>車用電池模組防延燒護材</u>	 <u>燃料電池混成動力長航時無人機</u>
 <u>CUI 防蝕塗裝系統測試平台建置與產業化推動</u>	 <u>化學 SEI 改質長續航力 電動車鋰電池</u>	 <u>超細微導線軟板</u>
 <u>溫濕度與熱物計量技術</u>	 <u>氣體洩漏影像自動辨識技術</u>	 <u>土壤驅動監測系統</u>



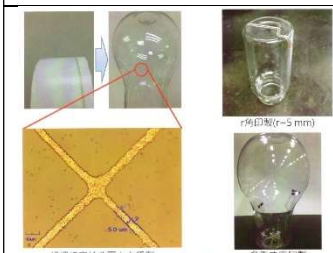
可動態重組與自我調節
之電池陣列系統 RAIBA



PM2.5 可攜式靜電集塵
空氣清淨機



高節能製程精準機械手
臂



2.5D 線路印製技術



微結構側向式太陽能集
光器



養豬場高效能廢水處理
及沼氣發電技術



大氣壓電漿表面製程技
術



VOCs 低溫奈米觸媒



染料敏化電池及鈣鈦礦
太陽電池



直接甲醇燃料電池發電
機



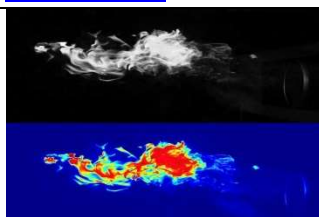
STOBA® 高安全性鋰電
池材料技術



全加成細微導線印製技
術



氣體&PM2.5/雙重殺菌
/系統減碳監控技術



燃燒科技與環控可視化
技術



TSCFA 台灣超臨界流體協會

Taiwan Supercritical Fluid Association

(日間班)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：**06/26~06/28 08:00~17:00**；**06/29~07/02 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 繳交一寸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 06/26~07/02	
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

2023/06/26 (一)	08:00 ~ 17:00
2023/06/27 (二)	08:00 ~ 17:00
2023/06/28 (三)	08:00 ~ 17:00
2023/06/29 (四)	08:00 ~ 17:00 (實習第 1 組)
2023/06/30 (五)	08:00 ~ 14:00 (實習第 1 組)
2023/07/01 (六)	08:00 ~ 17:00 (實習第 2 組)
2023/07/02 (日)	08:00 ~ 14:00 (實習第 2 組)



(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)07/11~07/20 18:30~21:30**；**07/22~07/23 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 繳交一寸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 7/11~7/23	
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

2023/07/11 (二)	18:30 ~ 21:30
2023/07/12 (三)	18:30 ~ 21:30
2023/07/13 (四)	18:30 ~ 21:30
2023/07/14 (五)	18:30 ~ 21:30
2023/07/17 (一)	18:30 ~ 21:30
2023/07/18 (二)	18:30 ~ 21:30
2023/07/19 (三)	18:30 ~ 21:30
2023/07/20 (四)	18:30 ~ 21:30
2023/07/22 (六)	08:00 ~ 17:00 (實習第 1 組)
2023/07/23 (日)	08:00 ~ 14:00 (實習第 1 組)



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>



CFD prediction of heat transfer at **supercritical** pressure with rough walls:

Parametric analyses and comparison with experimental data

超臨界壓力下粗糙壁面傳熱的 CFD 預測：參數分析和與實驗數據的比較

By S. Kassem, A. Pucciarelli, W. Ambrosini

Università di Pisa, Dipartimento di Ingegneria Civile e Industriale, Largo Lucio

Lazzarino 2, 56122 Pisa, Italy

Abstract

In this paper, a low-Reynolds number turbulence model developed by the authors in past activities for rough walls is used for predicting heat transfer at **supercritical** pressure in the presence of different degrees of surface finishing. The model, able to reproduce the typical trends of friction factors from classical data reported by Nikuradse and summarised in the Moody diagram, is based on a simple-minded description of the effect of wall protrusions through the boundary layer on turbulence production.

Though prior validation of the model only on the basis of friction factor data did not assure any basis for achieving accuracy in heat transfer prediction, a sensitivity analysis is firstly presented in order to characterise the obtained predictions at variable values of the roughness parameter, in particular concerning the possible suppression of deteriorated heat transfer by roughened surfaces. These analyses are extended to different fluids, making use of a fluid-to-fluid similarity theory recently proposed by the authors in order to establish similar boundary conditions and predicted phenomena.

The results obtained by these analyses can be considered interesting, especially in view of the design of **supercritical** water-cooled nuclear reactors; however, an assessment against experimental data was obviously necessary. Experimental carbon dioxide data published in a very recent archival paper were thus addressed and were found useful in this regard. Considering these data allowed to extend the above analysis to provide confirmation of the promising features of the model in comparison with wall temperature values obtained with different boundary conditions. The model here described appears promising not only for its capability to predict experimentally measured effects, but also for the perspective to be used in the study of the behaviour of purposely roughened surfaces reducing the probability of occurrence of deteriorated heat transfer.

Keywords: **Supercritical** pressure, Heat transfer, Rough surfaces, Heat transfer deterioration

資料來源：

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0306454923001342?via%3Dihub>



Characterization of phyto-components with antimicrobial traits in **supercritical** carbon dioxide and soxhlet *Prosopis juliflora* leaves extract using GC-MS

使用 GC-MS 分析超臨界二氧化碳和索氏萃取牧豆樹葉中具有抗菌特性的植物成分

By Nagaraj M. Naik, M. Krishnaveni, M. Mahadevswamy, M. Bheemanna, Udaykumar Nidoni, Vasant Kumar & K. Tejashri

Department of Agricultural Microbiology, University of Agricultural Sciences, Raichur, India

Abstract

This study aimed to screen the bioactive compounds from *Prosopis juliflora* leaf **supercritical fluid** extract and to assess its antimicrobial properties. **Supercritical** carbon dioxide and Soxhlet methods were used for extraction. The extract was subjected to Gas Chromatography-Mass Spectrometer (GC-MS) and Fourier Transform Infrared for the characterization of the phyto-components. When compared to soxhlet extraction, more components (35) were eluted by **supercritical fluid** extraction (SFE), according to GC-MS screening. *Rhizoctonia bataticola*, *Alternaria alternata*, and *Colletotrichum gloeosporioides* were all successfully inhibited by *P. juliflora* leaf SFE extract, which demonstrated strong antifungal properties with mycelium percent inhibition of 94.07%, 93.15%, and 92.43%, respectively, compared to extract from Soxhlet, which registered 55.31%, 75.63% and 45.13% mycelium inhibition respectively. Also, SFE *P. juliflora* extracts registered higher zone of inhibition 13.90 mm, 14.47 mm and 14.53 mm against all three test food-borne bacterial pathogens viz *Escherichia coli*, *Salmonella enterica* and *Staphylococcus aureus* respectively. Results obtained from GC-MS screening revealed that SFE is more efficient than soxhlet extraction in recovering the phyto-components. *P. juliflora* may provide antimicrobial agents, a novel natural inhibitory metabolite.

資料來源：<https://www.nature.com/articles/s41598-023-30390-9>



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, Yongchang Feng**

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>



**Effect of Stefan flow on the flow field and heat transfer near wall of
supercritical carbon dioxide flowing over a stationary spherical particle**

斯特凡流對超臨界二氧化碳在靜止球形顆粒上流動的流場和近壁傳熱的影響

By Kun Jiang (蔣鋌), Qiuyang Zhao (趙秋陽), Haocheng Yu (余昊成), Jinwen
Shi (師進文), and Hui Jin (金輝)

State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong
University, Xi'an 710049, China

Abstract

In industrial applications, the phenomenon of scCO_2 (supercritical carbon dioxide) flowing over particles is quite common. Considering that the scCO_2 is chemically inactive but has high solubility, the pure Stefan flow will present without the related diffusion of a chemical reaction component and reaction heat, during the process of a spherical particle in the solid phase dissolved in a system of scCO_2 . To this, particle resolve-direct numerical simulation without considering the role of gravity and buoyancy is employed in this paper to investigate the high-temperature scCO_2 flowing over a low-temperature stationary sphere with the uniformly, normally, and outward distributed Stefan flow on its surface, with the above cases conducted in the process of small variations on physical properties of scCO_2 . We present a series of variables in the flow field and temperature field near the sphere surface to study the effects of Stefan flow on them compared with cases without Stefan flow. Related distribution details of the velocity boundary layer and the temperature boundary layer near the sphere surface under conditions with or without the Stefan flow are also presented and analyzed. Different from other similar studies, our study also pays more attention to variables of the local fluid field as well as temperature field near the surface of the spherical particle. The results show that the presence of Stefan flow will reduce flow resistance of the freestream but inhibits heat transfer performance. Simpler correlations in form compared with previous well-established correlations are presented and are used to describe the operating conditions proposed herein.

資料來源：<https://doi.org/10.1063/5.0141213>



Recent Progress on High Temperature and High Pressure Heat Exchangers for Supercritical CO₂ Power Generation and Conversion Systems

超臨界 CO₂ 發電與轉換系統之高溫高壓換熱器研究進展

By **Lei Chai & Savvas A. Tassou**

Centre for Sustainable Energy Use in Food Chain (CSEF), Institute of Energy Futures, Brunel
University London, Uxbridge, Middlesex, UK

Abstract

Heat exchangers for **supercritical** CO₂ power generation and waste heat to power conversion systems have a significant impact on the overall cycle efficiency and system footprint. Key challenges for **supercritical** CO₂ heat exchangers include ability to withstand high temperature and high pressure (typical temperature range of heat source 350 to 800 °C and typical required operating pressure range 150 to 300 bars), and large pressure differential between fluid streams. Other requirements are low pressure drop, high effectiveness and high reliability under thermal cycling. This paper presents recent developments in **supercritical** CO₂ heat exchangers in terms of material selection, design, manufacture, and operation. Since heat exchangers represent a significant portion of the total system cost, another key challenge is to find a compromise between the heat exchanger type, cost, durability, and performance. This paper explores heat exchanger technologies, manufacturing techniques and materials for high temperature and high pressure heat exchangers for **supercritical** CO₂ applications. It also identifies technology gaps and research needs to accelerate the development of effective designs to facilitate the commercialization of both **supercritical** CO₂ heat exchanger technologies and power cycles.

資料來源：<https://doi.org/10.1080/01457632.2022.2164683>



Thermodynamic analysis of combined cycle system based on **supercritical**

CO₂ cycle and gas turbine with reheat and recuperation

超臨界 CO₂ 循環與燃氣輪機再熱回熱聯合循環系統之熱力學分析

By **Zhibo Lian, Yinke Qi & Diangui Huang**

a School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and
Technology, Shanghai, China

b Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering,
Shanghai, China

Abstract

The gas turbine combined cycle (GTCC) system has the advantages of high power density, high efficiency, and fast start-stop control, which will occupy an important position in the next-generation power system. In this paper, two groups of reheat cycle gas turbines with different thermal parameters are compared and the reheat and recuperative cycle is constructed by adding a recuperator to the recommended reheat cycle. Two typical sCO₂ cycles are selected to construct a combined cycle system with simple cycle, reheat cycle, reheat, and recuperative cycle, respectively. In the range of gas turbine pressure ratio of 32–56, the parameters of GTCC with turbine inlet temperature of 1750°C are optimized based on the system calculation method of total physical properties, and the thermodynamic performance of the GTCC system was evaluated. The research shows that the reheat cycle with a TRIT (inlet temperature of the turbine after reheat) of 1250°C has higher efficiency and lower specific net work than the reheat cycle with a TRIT of 1750°C, and the relatively low exhaust temperature is more suitable for the sCO₂ bottoming cycle. In addition, compared with the simple cycle, the optimal topping cycle thermal efficiency of the reheat and regenerative cycle is only reduced by 0.1%, but the exhaust temperature is higher. Under the same sCO₂ cycle form, the combined cycle efficiency is improved by 1.5–2.0%. The thermal efficiency of the reheat and regenerative cycle gas turbine combined cycle (RCRHCC) studied in this paper can reach up to 67.53%, which has the potential to become the next generation of GTCC units.

Keywords: GTCC, reheating, recuperative, sCO₂ cycle, thermodynamic analysis

資料來源： <https://doi.org/10.1080/15567036.2023.2179702>