

行政院原子能委員會
委託研究計畫研究報告

環保沸石吸附床吸脫附特性研究計畫
An Experimental Study on the Adsorption Performance of Zeolite

計畫編號：1052001INER004

受委託機關(構)：國立中央大學

計畫主持人：楊建裕

聯絡電話：03-4267347

E-mail address：cyyang@ncu.edu.tw

協同主持人：

研究期程：中華民國 105 年 3 月至 105 年 12 月

研究經費：新臺幣 47 萬元

核研所聯絡人員：王多美

報告日期：105 年 11 月 30 日

目 錄

目 錄.....	i
中文摘要.....	ii
英文摘要.....	iii
壹、計畫緣起與目的.....	1
一、計畫緣起.....	1
二、計畫目的.....	5
貳、研究方法與過程.....	6
參、主要發現與結論.....	12
一、矽膠吸附性能測試.....	13
二、沸石在常壓下的吸附性能測試.....	15
肆、結論及未來工作.....	20
伍、參考文獻.....	21

中文摘要

本研究預訂應用核能所開發之沸石為吸附劑，從基本吸附性能曲線實驗開始，得出沸石-水間之吸/脫附性能，據以設計最佳性能之吸附床，最後完成整體吸附式製冷系統之設計製作。期能提高吸附式系統製冷性能，縮小系統體積，以達到實際商業化之目的。整體計畫期限預訂為三年，本年度為第一年，預定量測脫吸附特性，繪製等溫吸附平衡曲線和脫附/吸附溫度/壓力關係圖，並與商業化沸石及矽膠之性能比較，評估環保沸石作為固體吸附式製冷系統吸附床材料的可行性，以為後續研究之依據。

關鍵字: 吸附、矽膠、沸石。

英文摘要

This study is proposed to apply the zeolite fabricated by INER on micro heat exchanger surface as an adsorber bed in a air-condition system. It is expected the increase adsorption rate and reduce entire system volume and cost. This year is the first year of a three years research project. Adsorption/desorption performance of the zeolite fabricated by INER will be measured. It will be compared to the commercialized zeolite and silica and evaluate the feasibility of applying this material as the adsorbent of an air-condition system.

Keyword: adsorption, silica, zeolite

壹、計畫緣起與目的

一、計畫緣起

在各項由熱能直接轉換製冷，而非使用電力蒸汽壓縮式空調系統中，液體吸收式以及固體吸附式系統為常用之轉換方式。液體吸收式系統雖然轉換效率較高，但其工作流體（LiBr、LiCl）多具毒性，且需較高之熱水溫度（100 °C 以上），較不適合低溫工作流體之使用。固體吸附式系統工作流體（水）無毒性顧慮，且工作溫度較低（約 80 °C），但現行商業化系統體積龐大，很難直接應用小型系統。

一固體吸附式空調系統構造如圖 1 所示[1]，主要包括吸附床、蒸發器及冷凝器等三部份，其基本原理為利用吸附劑對於冷媒的吸附量，隨溫度不同而異，利用熱水及冷卻水使吸附床升溫或降溫，使冷媒在吸附床產生脫附及吸附作用，再導引至蒸發器及冷凝器進行吸熱及放熱。在吸附過程時，將冷卻水通過高溫吸附床，將吸附劑（一般為矽膠、沸石、活性碳等）冷卻使其吸附冷媒（一般為水、甲醇、乙醇或氨等），同時造成汽相冷媒壓力降低，而使相連之蒸發器內之冷媒蒸發，因此吸熱而製冷。在脫附過程時，將高溫熱水通過吸附床，提高吸附劑溫度，使原吸附於其中之冷媒脫附，再流至冷凝器，由冷卻水冷卻而凝結成液態冷媒。如此於吸附床中交互通入冷熱水，使冷媒重複吸附及脫附，因而使冷媒在蒸發器蒸發，以及在冷凝器內凝結，而完成冷凍空調循環。

由於為配合吸附材料及工作流體之選擇，此吸附及脫附過程都需在真空壓力下進行，因此各部元件及連接管路皆須耐高壓，而且體積極為龐大。為減少空間需求，近期設計多將此三部分整合於一真空腔體內（如圖 2 所示[1]），使吸附、脫附及蒸發、凝結在同一

低壓環境中進行。其中蒸發器及冷凝器和一般蒸汽壓縮式空調系統類似，可依傳統方法進行設計。在吸附床方面，則是將吸附劑填塞於圓形或扁平鰭管外之鰭片間（如圖 3 所示[1]），由於吸附及脫附分別為放熱及吸熱反應，將熱水或冷卻水通於管中進行熱交換，利用鰭片增加其熱傳及吸、脫附質傳面積，減少整體熱交換器所需之體積。此種吸附式空調系統研究，已有很長的歷史，國內工研院綠能所亦已進行該項研究近二十年，所製作產品性能和國外產品相當，但由於成本太高及體積太大等因素，仍無法實際應用。

由於在整體吸附製冷循環中，最大阻抗在於吸附劑對冷媒吸、脫附之質傳限制。尤其是整合型吸附床中，冷媒蒸汽流動之動力僅為吸、脫附所產生之壓差，流動阻力之增加，會嚴重影響冷媒流動，因而降低系統效率。因此吸附床之設計，為整體系統性能好壞之關鍵。國內外對於吸附式製冷的研究，已有相當多年的歷史。目前無論國外業者或國內能資所設計之吸附床，皆基於傳統空調系統之尺寸觀念，管徑約 1 ~ 10 mm，鰭距約 1 ~ 2 mm，所用吸附劑-矽膠粒徑約 0.3 ~ 1 mm。但由於矽膠為熱的不良導體，當其表面與水蒸汽進行吸附、脫附反應時，反應熱需經過矽膠層再傳至管內冷卻或加熱流體，若矽膠層厚度大，相對熱阻高，反應效率差。另外，當表層矽膠吸/脫附飽和時，蒸汽須穿過矽膠顆粒間縫隙，與下層之矽膠進行吸/脫附。由於矽膠之吸/脫附壓力並不大，若其顆粒太小，造成蒸汽不易穿過矽膠顆粒間縫隙，而嚴重影響其效率。相反若其顆粒過大，則可能造成僅有表面完成吸附，而內部吸附不易之現象。Yang 等人[2]利用薄膜鍍層，在微熱交換器上製作出薄矽膠層，提高反應速率以縮小系統體積。實驗結果顯示在相同時間下，越薄之矽膠層，吸附重量百分比越高。因此欲提高系統性能，需使用較薄之矽膠層，

使其能於短時間內完成吸附及脫附過程。但依目前系統所使用熱交換器管徑，若矽膠層太薄，所能填充之矽膠量有限，冷凍能力不足。因需擺脫傳統冷凍空調熱交換器之設計觀念，重新進行吸附床之設計。

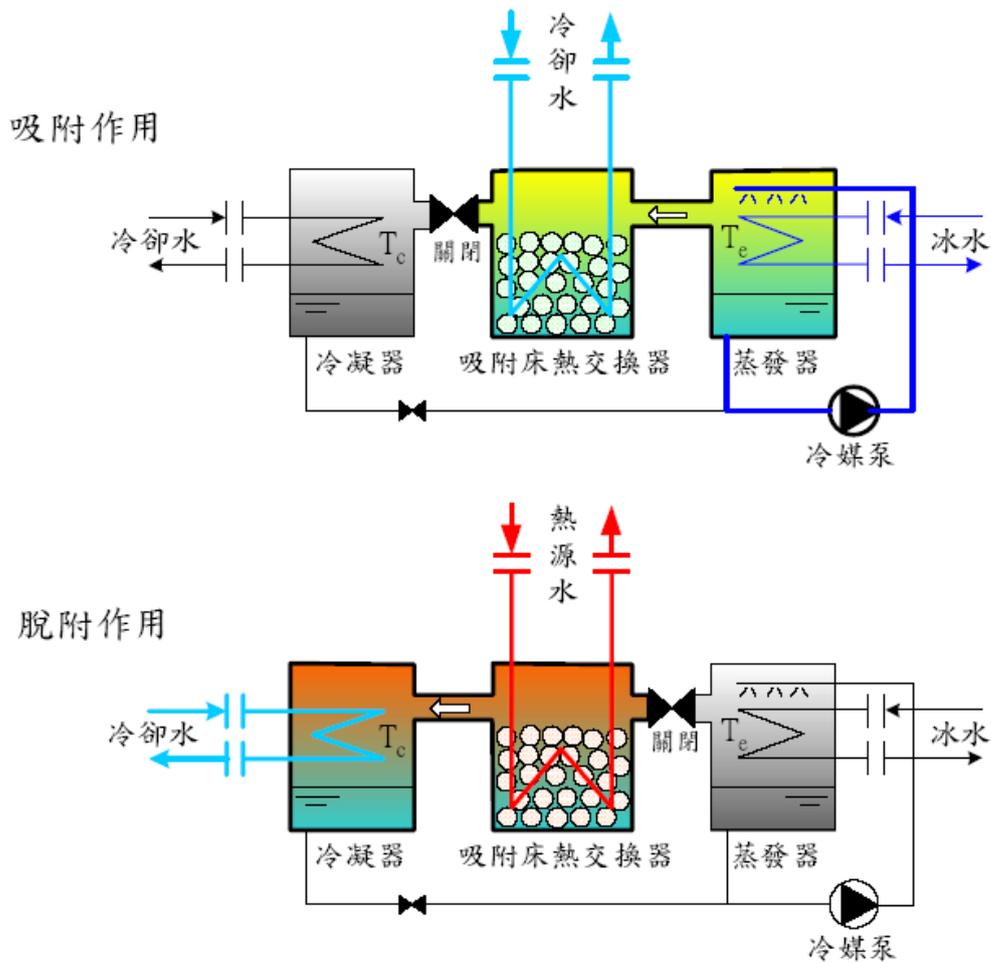


圖 1. 固體吸附式空調系統工作原理示意圖[1]

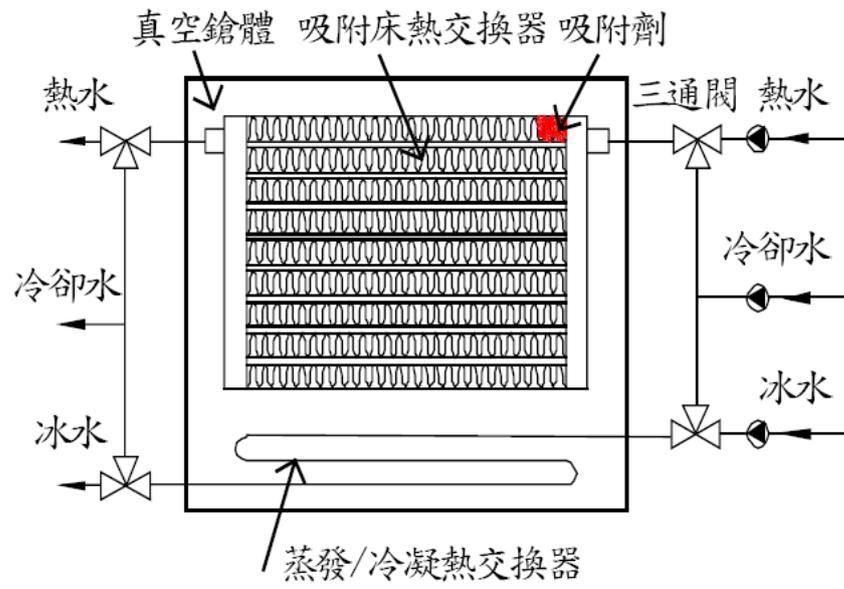


圖 2. 整合型固體吸附式製冷系統[1]

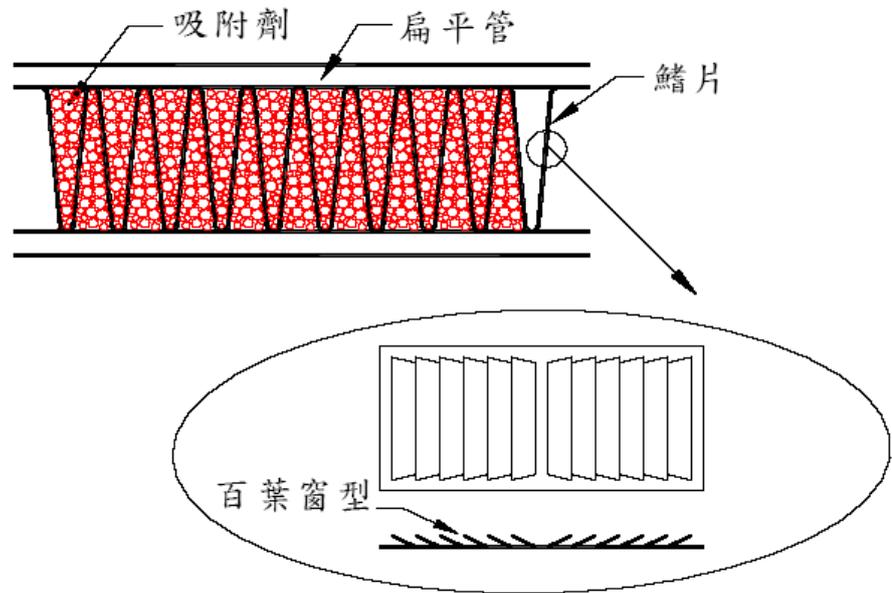


圖 3. 吸附劑填塞示意圖[1]

二、計畫目的

本研究預訂應用核能所開發之沸石為吸附劑，從基本吸附性能曲線實驗開始，得出沸石-水間之吸/脫附性能，據以設計最佳性能之吸附床，最後完成整體吸附式製冷系統之設計製作。期能提高吸附式系統製冷性能，縮小系統體積，以達到實際商業化之目的。整體計畫期限共三年，本年度為第一年，預定製作吸附床試體，量測脫附特性，繪製等溫吸附平衡曲線和脫附/吸附溫度/壓力關係圖，並與商業化沸石及矽膠之性能比較，評估環保沸石作為固體吸附式製冷系統吸附床材料的可行性，以為後續研究之依據。

貳、研究方法與過程

本計畫預定以三年期間完成高性能吸附式製冷系統，第一年完成吸附性能曲線實驗，第二年完成吸附床設計測試，第三年完成吸附系統設計測試。

第一年：吸附性能曲線實驗

一吸附床之設計應先從所使用吸附劑與工作流體間之吸/脫附性質開始，利用如圖 4 所示之矽膠-水等溫吸附平衡曲線，換算成如圖 5 之吸附性能壓力-溫度關係圖，得出在不同工作溫度壓力下之吸水率，計算在額定製冷能力下所需之吸附劑量，再據以設計吸附床。由於此吸附平衡曲線隨不同吸附劑-工作流體以及製作方法而異，本研究第一年將應用核能所製作之沸石，量測其脫附/吸附溫度/壓力關係圖，同時進行其與商業化沸石及矽膠之性能比較。實驗裝置如圖 6 所示，主要元件包括吸附床、蒸發器以及電子荷重器 (Load cell)。利用恆溫槽控制蒸發器溫度以及吸附床吸/脫附壓力，利用另一恆溫槽控制吸附床溫度，使吸附床在控制溫度及壓力下量測其吸附之水重，而計算出其吸水率。

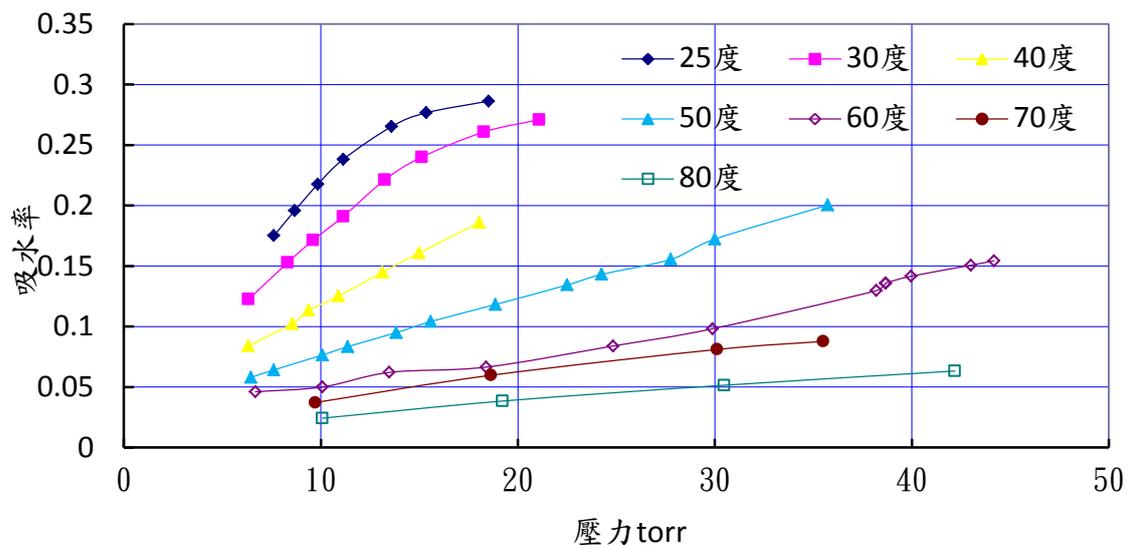


圖 4. 矽膠-水等溫吸附平衡曲線

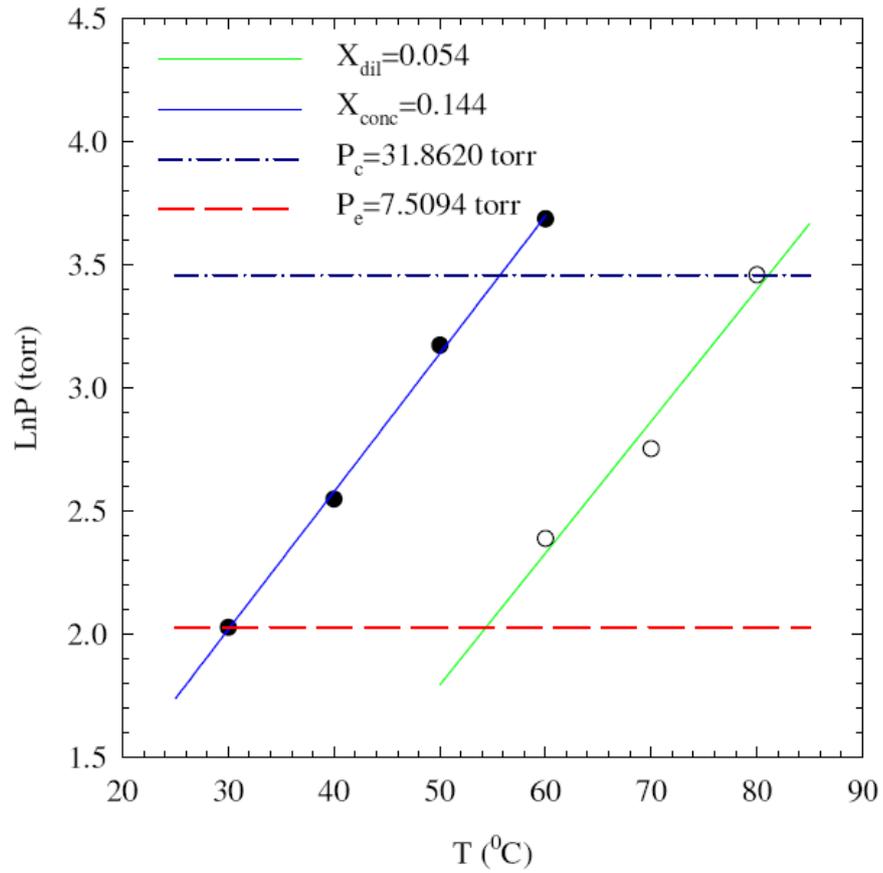


圖 5. 吸附性能壓力-溫度關係圖

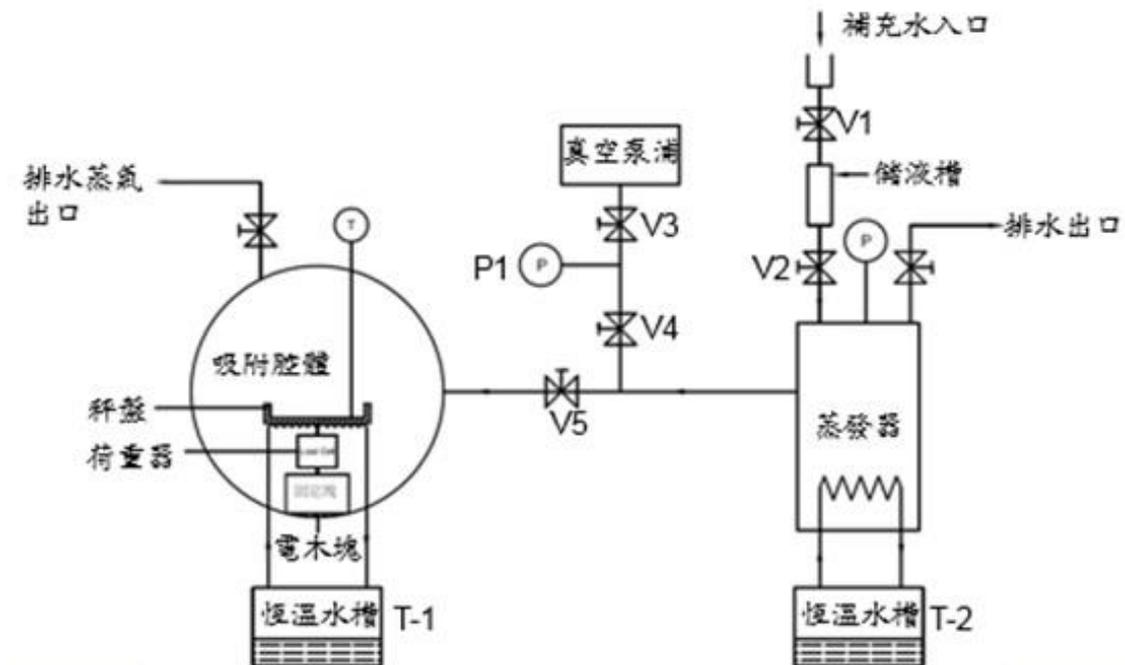


圖 6. 水汽吸附測試裝置圖

第二年：吸附床設計測試

目前吸附床的設計，多以傳統工業上常使用之熱交換器型式為基礎，如圖 7[3]使用銅圓管外加環狀鋁鰭片，矽膠置於鰭片間，外層再由金屬網包覆。此種設計簡單，但由於矽膠顆粒無使用黏著劑固定，因此會增加熱阻。圖 8[4]採用套管之方式，在內外管之間安裝鰭片並填充吸附劑，此設計可以減少吸附床與吸附腔體間的空隙，縮小腔體所需要的體積。圖 9[5]為平板型式吸附床，藉由平板間的空間使冷媒蒸汽能順利進出，進而改善吸附劑之間的質傳。本研究將以塗佈燒結方式在扁平管熱交換器製作吸附床，以縮小其體積，並提高其熱傳性能。

吸附床性能測試系統如圖 10 所示，主要元件包括吸附床、蒸發器、冷凝器，以及熱水、冷卻水和冰水循環系統。利用控制冷卻水以及冰水溫度以控制冷凝器及蒸發器溫度，並利用熱水控制吸附床溫度，使水汽在吸附床脫附後於冷凝器凝結成水，再經由冷凝器後之量筒量測冷卻水量，而得知在不同溫度、壓力下之吸附床性能。

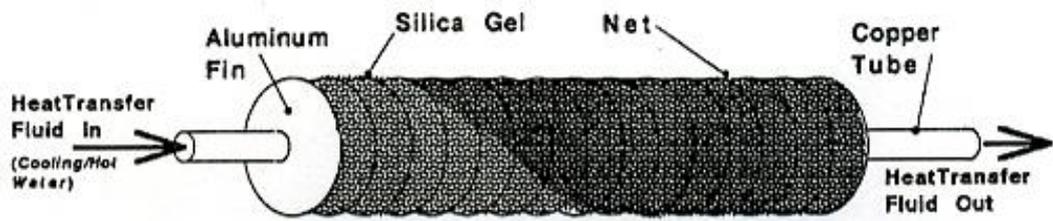


圖 7.圓管式吸附床熱交換器(Boelman 等人[3])

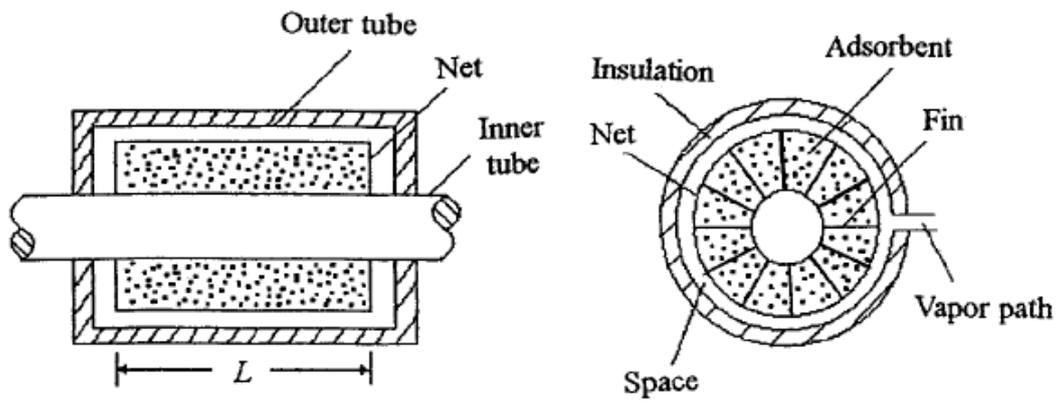


圖 8.管鰭式吸附床熱交換器(Zhang [4])

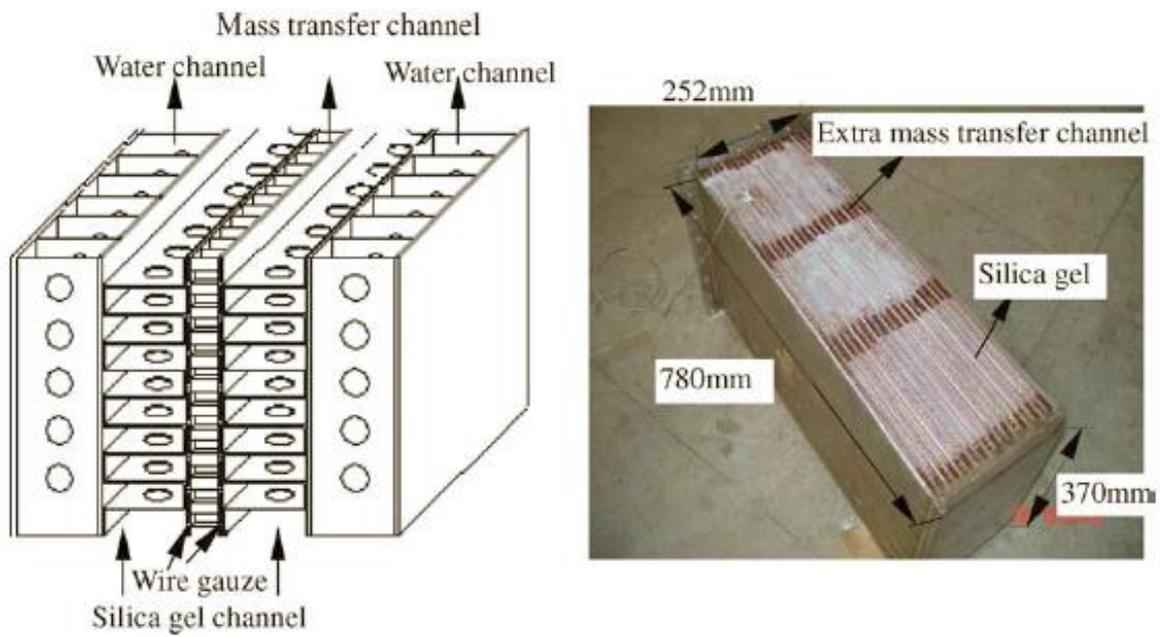


圖 9.平板式吸附床熱交換器(Liu [5])

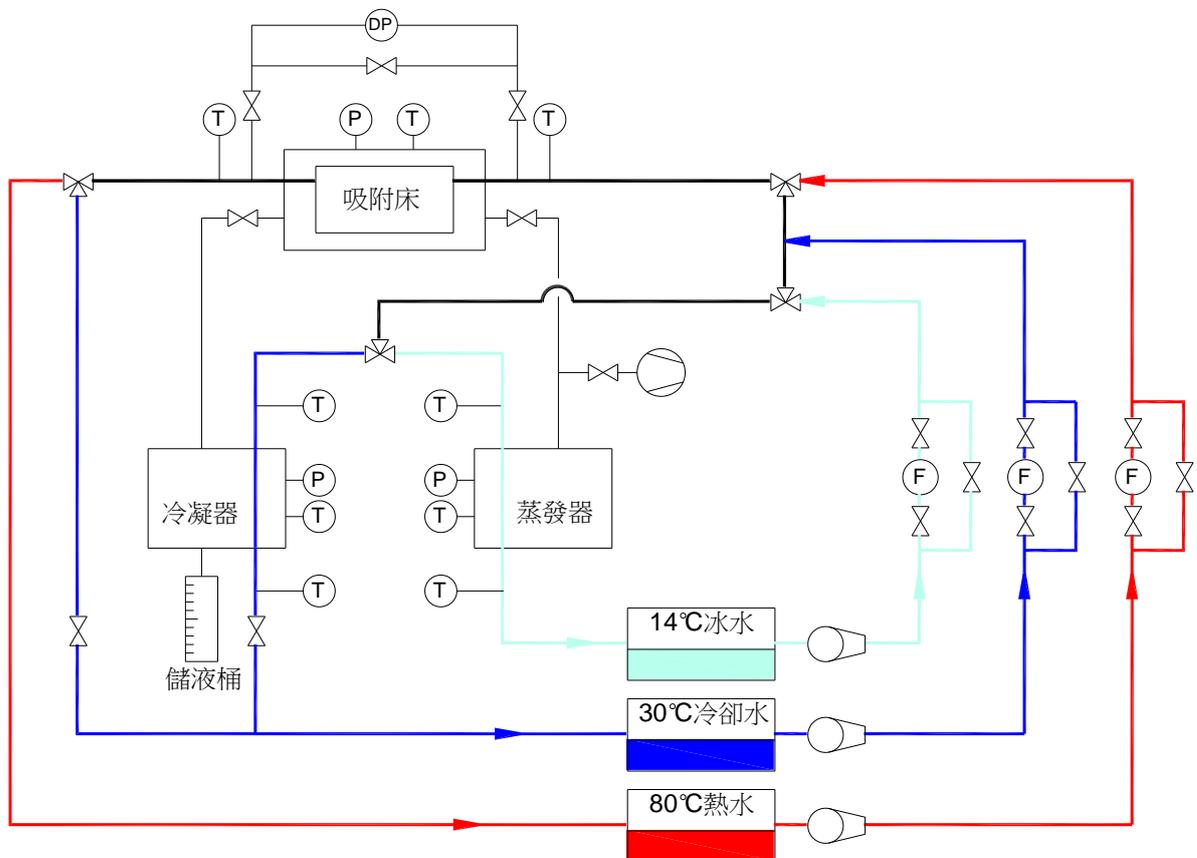


圖 10.吸附床性能測試系統

第三年：吸附系統設計測試

第三年將使用前一年度所設計之吸附床，配合蒸發器與冷凝器，製作一單床吸附式系統，其結構如圖 11 所示，將吸附床、蒸發器及冷凝器置於一真空腔體中，分別使用熱水、冰水及冷水恆溫槽模擬各種不同溫度之冷熱源，量測其製冷能力及性能係數。

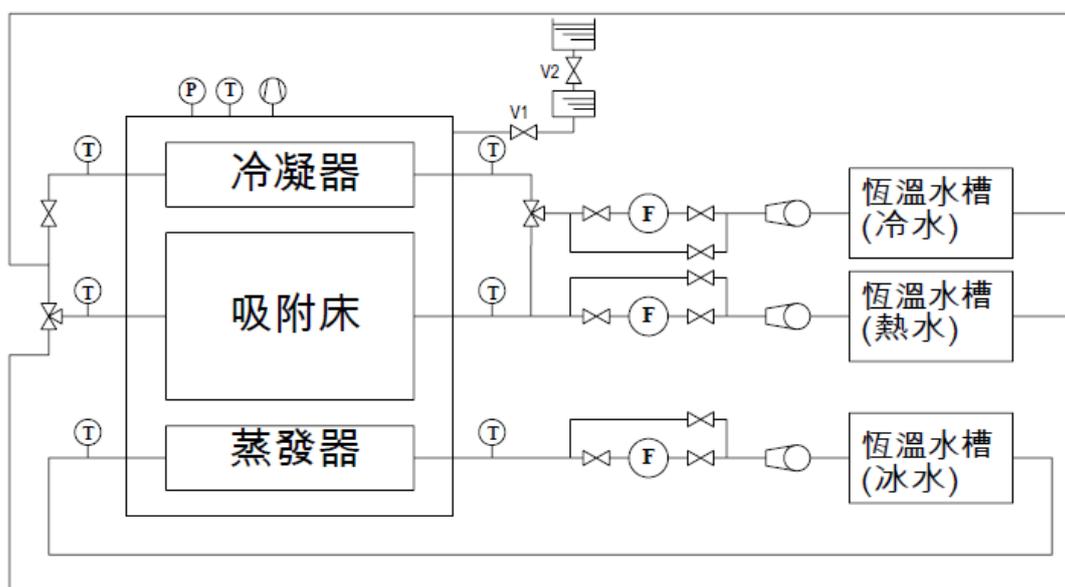


圖 11.單床吸附式製冷系統圖

參、主要發現與結論

本計畫為三年計畫之第一年，預訂完成工作項目為：

1. 建立沸石吸附床試體脫附特性量測裝置，包括吸附床、蒸發器以及微量天平。
2. 利用恆溫槽控制蒸發器溫度和吸附床吸/脫附壓力，再利用另一恆溫槽控制吸附床溫度，使吸附床在控制溫度及壓力下量測其吸附水重。
3. 計算沸石吸附床試體吸水率，以及換算脫附/吸附溫度/壓力。
4. 比較分析沸石吸附床試體與商業化沸石及矽膠之性能。
5. 整理溫度、壓力和吸附水重數據，繪製等溫吸附平衡曲線和沸石吸附床試體之脫附/吸附溫度/壓力關係圖。吸水率 >0.2 ，操作溫度 20~80 °C。
6. 提供環保沸石與商業化沸石及矽膠之性能比較分析，以及環保沸石作為固體吸附式製冷系統吸附床材料的可行性評估報告。

本研究目前已完成沸石吸附床試體脫吸附特性量測裝置建立，並完成矽膠在不同吸附床溫度以及蒸發器溫度的吸附性能測試，以及 13X、Y、SAPO、ZSM-5 和日本 Mitsubishi Aqsoaz05 等五種沸石在常壓下的吸附性能測試比較，各項測試結果分別敘述如下。

一、矽膠吸附性能測試

本實驗先將矽膠置於恆溫加熱台加熱至於 180 °C，量測其重量為基準零吸附參考重量，再將其置入真空腔體中，以恆溫水槽調控吸附床及蒸發器溫度，分別在不同吸附床及蒸發器溫度情況下量測其重量，減去其初始重量，即為所吸附水汽重量。

矽膠在不同吸附床溫度以及蒸發器溫度的吸附性能如圖 12 所示，換算成吸附率後如圖 13 所示。當吸附床溫度高時，水汽脫附壓力高，而蒸發器溫度高時飽和蒸汽壓高，以至於脫附阻力大。因此整體而言，矽膠對水的吸附率隨蒸發器溫度上升而增加，但隨吸附床溫度上升而減少，此結果和圖 2 所示工研院測試結果一致。

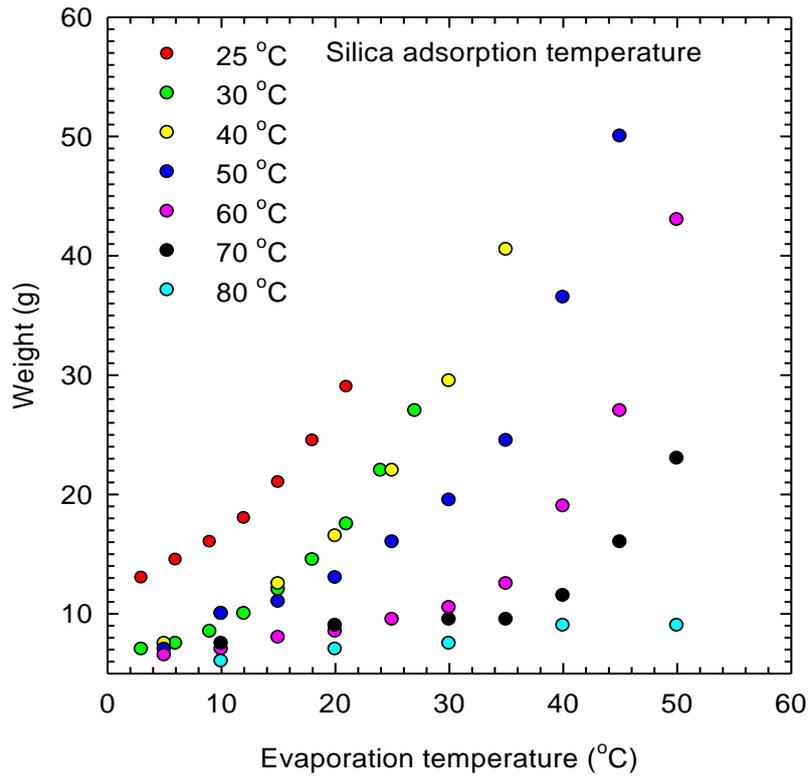


圖 12.矽膠在不同吸附床溫度以及蒸發器溫度的吸附水汽重量

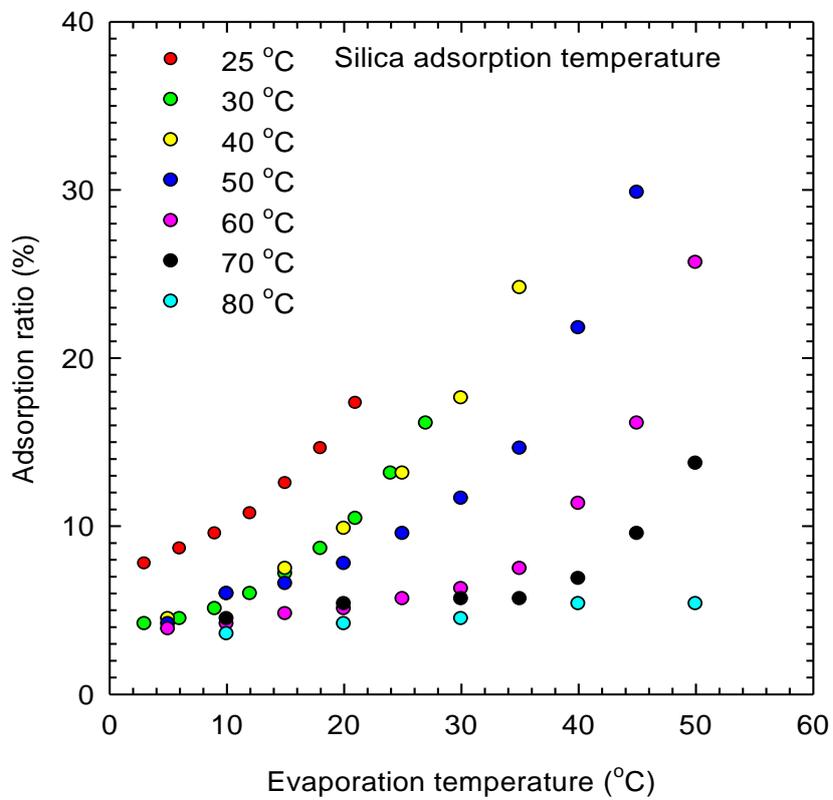
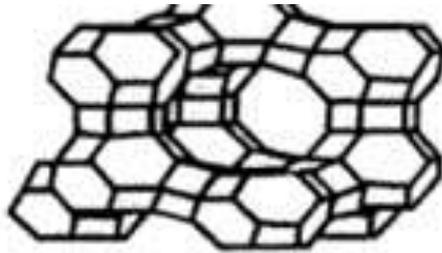


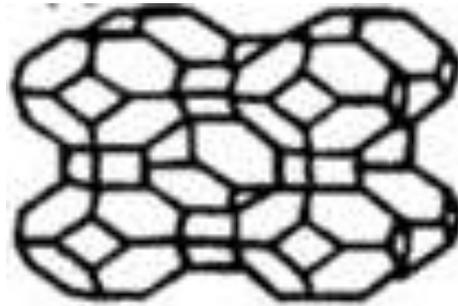
圖 13.矽膠在不同吸附床溫度以及蒸發器溫度的水汽吸附率

二、沸石在常壓下的吸附性能測試

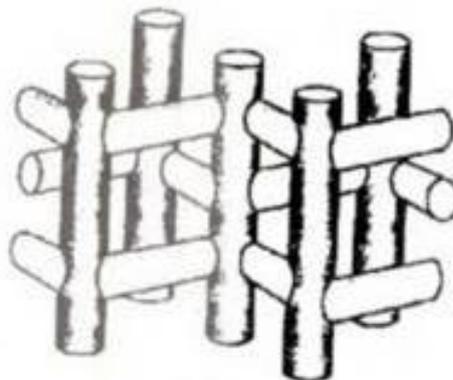
本研究共測試 13X、Y、SAPO、ZSM-5 和日本 Mitsubishi Aqsoaz05 等五種沸石，其中 13X 及 Y 皆為中孔洞八面沸石結構如圖 14(a)所示，SAPO 及日本 Mitsubishi Aqsoaz05 沸石皆為中偏小孔洞的 A 型沸石結構如圖 14(b)所示，ZSM-5 為中偏小孔洞的二維立體結構型沸石如圖 14(c)所示。



(a) 13X 及 Y 型



(b) SAPO 及 Aqsoaz05



(c) ZSM-5

圖 14.各型沸石結構

由於各型沸石在低溫(低於 80 °C)時吸附性能受吸附床溫度影響差異較小，而本研究所建立測試系統使用恆溫水槽調控吸附床溫度，最高只能到 80 °C。因此本研究另使用恆溫加熱台加熱吸附床，在開放系統中將其逐漸降低溫度，量測其重量而換算成吸附率，分別測試其吸附速率及吸附能力。

在吸附速率測試部分，本試驗先將各沸石吸附材料在大氣下加熱至 210 °C，量測其重量，並設此時之吸附率為零吸附率參考基準，然後於冷卻時量測其重量並換算成各時間之吸附率。吸附率隨時間變化曲線如圖 15 所示，隨時間溫度變化沸石降低，Y 型沸石吸附率上升速度最快，約 3 分半後到達飽和。SAPO 沸石初期吸附速率低於 Y 型沸石，但則最終吸附性能最佳，至 8 分鐘時已達 27% 而仍未達飽和，持續吸附中。13X 沸石冷卻初期吸附速率快，但經過約 4 分鐘後即達飽和，最終吸附率最低。日本 Mitsubishi Aqsoaz05 沸石初期吸附速率最慢，但經過 8 分鐘後仍未達飽和，最終吸附率應高於 13X 及 Y 型沸石。由此測試結果可看出，若應用這些類型於吸附試空調系統，其最佳運轉循環時間應隨不同類型沸石而異。Y 型沸石在 3 分鐘內即可吸附約 20% 水汽，適合應用於較短循環時間之吸附試系統。SAPO 型沸石最終吸附率可超過 27%，但所需時間長，適用於常循環時間之吸附試系統。

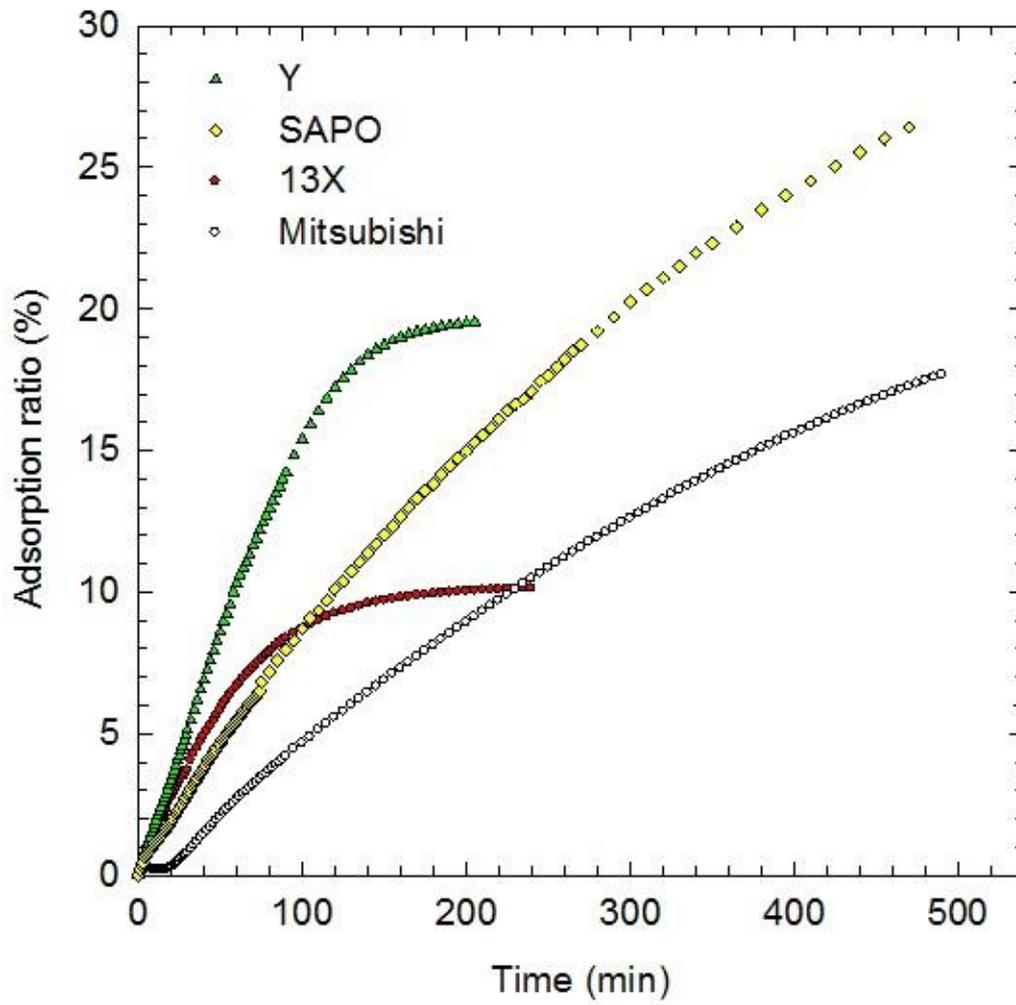


圖 15.各沸石吸附材料在大氣下之吸附速率曲線

圖 16 為初始重量 81.35 g 之各型沸石，在不同吸附床溫度情況下，所量得之吸附水汽之重量。從圖中可看出，ZSM-5 型沸石在從 30 °C 到 210 °C 溫度變化過程中，水汽吸附量僅 4.16 g，但同樣溫度變化範圍，SAPO 型沸石水汽吸附量高達 15.74 g，約為 ZSM-5 型沸石之 3.8 倍。尤其是在 130 °C 之低溫廢熱範圍內，SAPO 型沸石水汽吸附量為 14.26 g，而 ZSM-5 型沸石僅 3.26 g，差了 4.4 倍。其他 Y 型以及 13X 型沸石之吸附性能，亦皆遠低於 SAPO 型沸石。

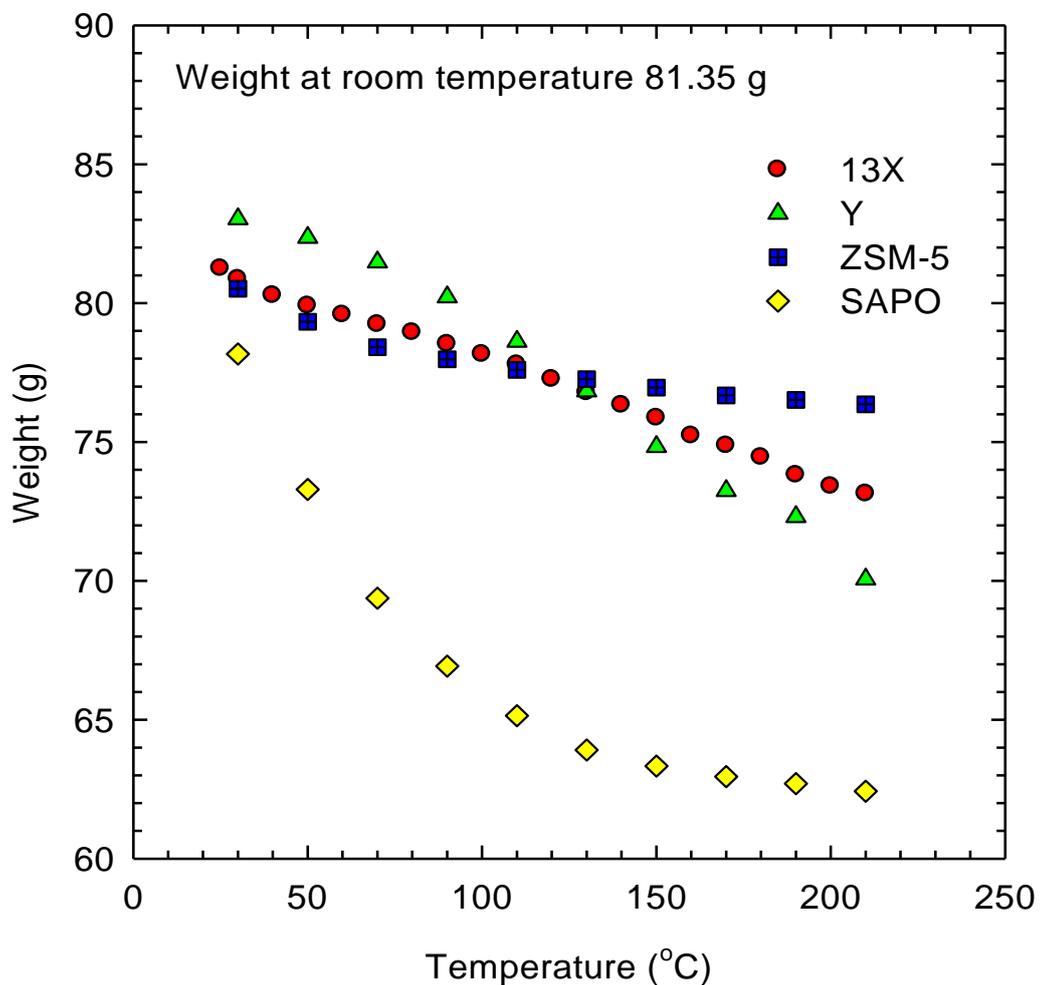


圖 16.在不同吸附床溫度情況下各型沸石之吸附水汽重量

圖 17 為將前述各型沸石吸附水汽重量，以吸附床溫度在 210 °C 為參考基準零吸附率，轉換為不同溫度吸附率之結果。和圖 16 同樣趨勢，SAPO 型沸石之吸附性能最高達 ZSM-5 型沸石之 5 倍，亦為其他各型沸石之 1.6~2.5 倍，明顯優於其他各型沸石。

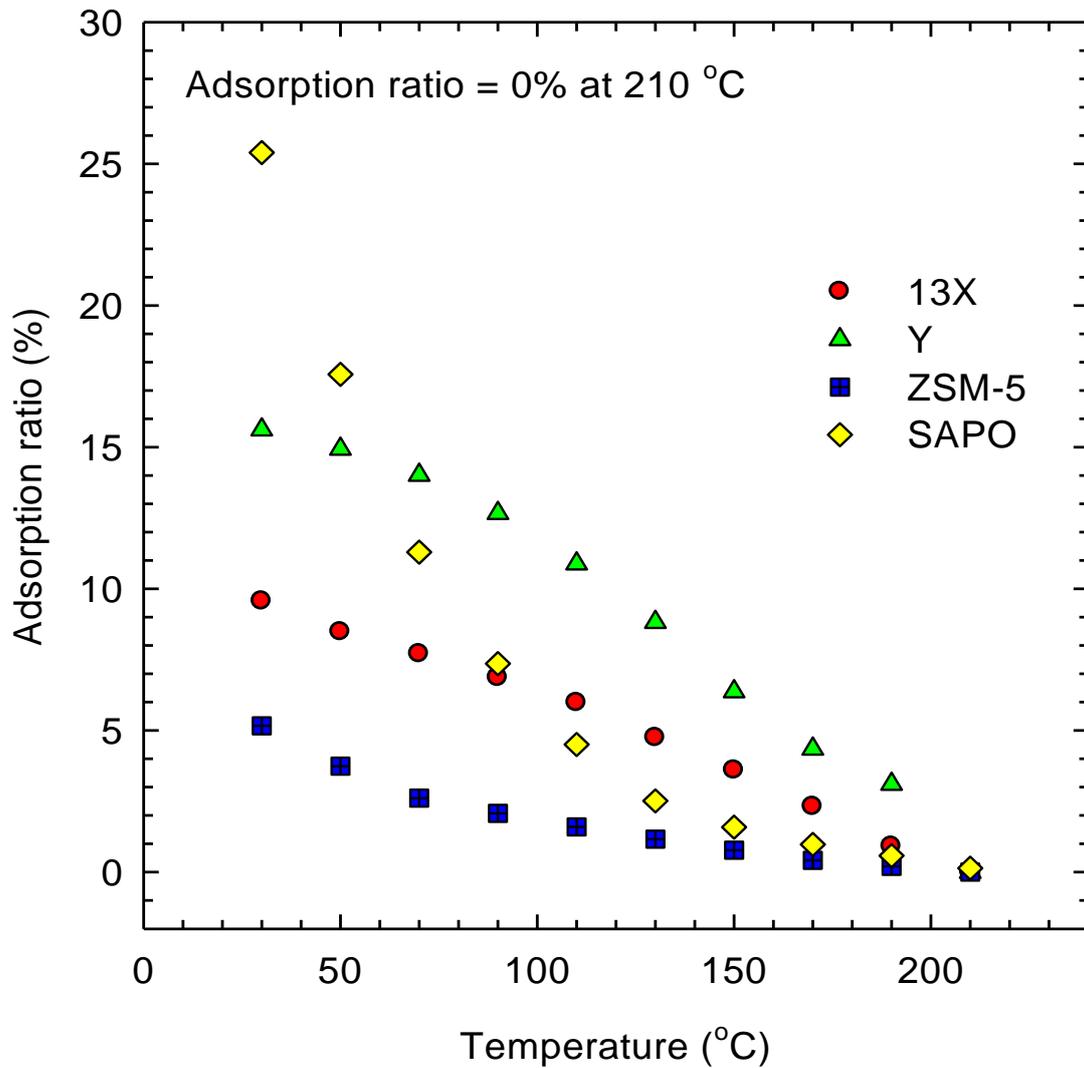


圖 17.各型沸石在不同溫度下之吸附率

肆、結論及未來工作

從前述各項實驗結果得知，在各型沸石中，以 SAPO 型沸石吸附性能最佳，而 ZSM-5 型沸石性能最差，兩者差異高達近五倍。和矽膠比較，在相同溫度變化範圍內（30~80 °C），SAPO 型沸石吸附率差異為 16.1%，約為矽膠 7.75% 之兩倍，但其他型沸石水汽吸附性能則皆較矽膠差。

本研究已完成本年度大部分工作項目，預訂未來一個月中，接續完成日本 Mitsubishi Aqsoaz05 之吸附性能測試。但從圖 15 之吸附速率曲線可預期，Aqsoaz05 型沸石之吸附性能應低於 SAPO 型沸石，但可能高於其他各型沸石。另外本研究亦將考慮修改實驗系統，採用直接電熱方式，測試高脫附溫度之各型沸石吸附性能。

伍、參考文獻

1. 王智正、謝鎮州、張文師、唐震宸，2004，「熱能驅動之固體吸附式製冷實驗研究」，中國機械工程學會第二十一屆全國學術研討會。
2. 楊建裕、黃威智、陳又維、蔣政栓，2008，「小型太陽能吸附式空調系統研究期末報告」，國科會專題研究計畫（NSC 96-ET-7-008-001-ET）。
3. Boelman, E. C., Saha, B. B., and Kashiwagi, T., 1995, "Experimental investigation of a silica gel-water adsorption refrigeration cycle-The influence of operating conditions on cooling output and COP", ASHRAE Transactions, Vol. 101, NO. 2, pp. 358-366.
4. Zhang, L. Z., 2000, "Design and testing of an automobile waste heat adsorption cooling system", Applied Thermal Engineering, Vol. 20, pp. 103-114.
5. Liu, Y. L., Wang, R. Z., Xia, Z. Z., 2005, "Experimental study on a continuous adsorption water chiller with novel design", International Journal of Refrigeration, Vol. 28, pp. 218-230.