

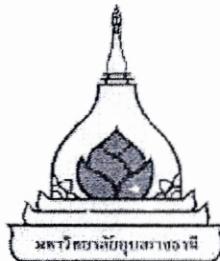
รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของชีโอลีเตอร์มาร์ยาที่
ที่ใช้เป็นตัวคุดซับในกระบวนการกำจัดน้ำเสีย

โดย

ผศ.ดร.ศิริพร จึงสุทธิวงศ์ และคณะ

ธันวาคม 2552



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของซีโอลายต์ธรรมชาติ
ที่ใช้เป็นตัวดูดซับในกระบวนการกำจัดน้ำเสีย

A Theoretical Study of Structural and Energetic Properties of Natural Zeolite
Used as an Adsorbent in Wastewater Treatment

คณะผู้วิจัย

1. ผศ.ดร.ศิริพร จึงสุทธิวงศ์ คณะวิทยาศาสตร์
2. ดร.ชาญ อินทร์เต็ม คณะวิทยาศาสตร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากสำนักงบประมาณแผ่นดิน
ประจำปีงบประมาณ 2550

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย มหาวิทยาลัยอุบลราชธานีไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)



ແບນສຽງປັບປຸງ

1. ชื่อโครงการวิจัย

(ภาษาไทย) การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของชีวอิเล็กทรอนิกส์ที่ใช้เป็นตัวคุณชันในกระบวนการผลิตน้ำเสีย

(ភាសាខ្មែរ) A Theoretical Study of Structural and Energetic Properties of Natural Zeolite Used as an Adsorbent in Wastewater Treatment

2. ได้รับอนุมัติจัดสรรงบประมาณ ประจำปีงบประมาณ 2550 จำนวนเงิน 100,000 บาท

3. ระยะเวลาการดำเนินงาน 1 ปี เริ่มทำการวิจัยเมื่อ ธันวาคม 2549 ถึง พฤศจิกายน 2550

4. รายนามหัวหน้าโครงการวิจัยและผู้ร่วมดำเนินการวิจัย

- 1)พศ.คร. ศิริพร จึงสุทธิวงศ์..... หัวหน้าโครงการวิจัย
 2)ดร. ชาญ อินทร์ແຕ່ມ..... ผู้ร่วมดำเนินการวิจัย

5. วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. เพื่อผลิตนักวิจัยหน้าใหม่ที่มีศักยภาพในการทำงานวิจัยในมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี
 2. เพื่อศึกษาสมบัติที่สำคัญของซีโอไฮด์ธรรมชาติซึ่งมีอิทธิพลต่อสมบัติทางเคมีและการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ เช่นการนำบัดน้ำเสียที่เกิดจากอุตสาหกรรมในท้องถิ่นหรือจากการกระบวนการผลิตยางพารา
 3. เพื่อเป็นองค์ความรู้พื้นฐานและเป็นข้อมูลในการปรับปรุง พัฒนาหรือสังเคราะห์สารขึ้นมาใหม่ให้มีประสิทธิภาพมากกว่าเดิมในอนาคต
 4. เพื่อสร้างงานวิจัยและพัฒนาจากองค์ความรู้เบื้องต้นของวิทยาศาสตร์
 5. เพื่อเป็นการเสริมทักษะการวิจัยของบุคลากร และเพื่อขยายต่อยอดองค์ความรู้ในศาสตร์ต่างๆ ที่สัมพันธ์กันอันจะเป็นฐานในการนำไปสู่การวิจัยแบบบูรณาการ

6. ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำการวิจัย

ทรัพยากรน้ำเป็นทรัพยากรที่มีความสำคัญต่อประชาชนของประเทศไทยและกัมพูชา เวียดนาม เนื่องจากกรรมเป็นอาชีพหลักของประชาชนส่วนใหญ่ในประเทศไทยนี้ แต่ปัจจุบัน

ด้านสิ่งแวดล้อมถูกยกย่องเป็นปัญหาสำคัญอันดับต้นๆ ของหลายประเทศ โดยเฉพาะปัญหาทรัพยากรน้ำ โดยในแต่ละปี ประเทศต้องสูญเสียงบประมาณ บุคลากรและเวลาเป็นจำนวนมากในการป้องกันและบำบัดแหล่งน้ำให้อยู่ในสภาพที่เหมาะสมต่อการทำการประมง อุตสาหกรรม การอุปโภคและบริโภคของประชาชน ดังนั้น ปัญหาเกี่ยวกับทรัพยากรน้ำควรได้รับการเอาใจใส่อย่างเร่งด่วน โดยเฉพาะปัญหาที่เกิดจากน้ำเสียและน้ำทิ้งอุตสาหกรรมที่ไม่ได้คุณภาพมีการปนเปื้อนของสารเคมีและโลหะหนักหลายชนิดที่เป็นอันตรายต่อร่างกายของมนุษย์ เช่น แอมโมเนียม แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟฟ์ ตะกั่ว นิกเกิล สังกะสี เป็นต้น ซึ่งในปัจจุบันพบว่าปัญหาเหล่านี้ไม่ได้เกิดขึ้นเฉพาะในเมืองใหญ่เท่านั้น แต่ลุกลามไปตามเมืองที่เป็นแหล่งอุตสาหกรรมต่างๆ ที่ได้รับการสนับสนุนทางด้านเศรษฐกิจ เช่น โรงงานขนาดย่อย กลุ่มงานฝีมือหรือผลิตภัณฑ์พื้นบ้าน และกลุ่มของหนึ่งตำบลหนึ่งผลิตภัณฑ์ เป็นต้น ซึ่งกลุ่มเหล่านี้มีงบประมาณในการบำบัดน้ำที่จำกัด กระบวนการต่างๆ น้อยหรือไม่มีเลย รวมทั้งวิธีการกำนัลน้ำที่ใช้ไม่มีประสิทธิภาพเพียงพอ ทำให้น้ำทิ้งจากโรงงานหรืออุตสาหกรรมเหล่านี้ไม่ได้มาตรฐานและเป็นอันตราย และเมื่อปล่อยน้ำทิ้งเหล่านี้เข้าสู่แหล่งน้ำธรรมชาติโดยไม่มีการบำบัดให้เหมาะสมก่อนจะทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับคุณภาพชีวิตของชุมชนและคุณภาพของแหล่งน้ำตามมา วิธีการบำบัดน้ำที่เหล่านี้ที่เหมาะสมเนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงและประหยัดค่าใช้จ่ายในการดำเนินการบำบัดคือ การบำบัดน้ำเสียด้วยซีโอไฮต์ธรรมชาติ โดยอาศัยสมบัติในการดูดซับและแลกเปลี่ยนสารภายในโครงสร้างของซีโอไฮต์ ซึ่งเป็นลักษณะโดดเด่นเฉพาะของซีโอไฮต์

อย่างไรก็ตามความรู้ ความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและพลังงานซีโอไฮต์ธรรมชาตินี้ยังไม่ได้มีการศึกษากันมากนัก ดังนั้นเพื่อให้เข้าใจสมบัติเหล่านี้ดียิ่งขึ้น ซึ่งจะนำไปสู่การพัฒนาและปรับปรุงซีโอไฮต์ให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับความต้องการ จึงต้องมีการทำการวิจัยเกี่ยวกับซีโอไฮต์ชนิดนี้โดยมุ่งเป้าหมายไปที่สมบัติทางโครงสร้างและพลังงานในระดับเริ่มแรกแล้วก่ออิฐฯ ของเบต้าการวิจัยสมบัติด้านอื่นๆ ต่อไป แต่เนื่องจากการศึกษาสมบัติดังกล่าวด้วยการทดลองในห้องปฏิบัติการมีความยุ่งยากซับซ้อนในการอธิบายกลไกของปฏิกิริยาในระดับโมเลกุล ได้ ดังนั้นเพื่อลดความยุ่งยากซับซ้อนดังกล่าว จึงต้องทำการศึกษาในห้องปฏิบัติการควบคู่ไปกับการศึกษาโครงสร้างของซีโอไฮต์ในระดับโมเลกุลโดยอาศัยทฤษฎีทางกลศาสตร์ควบคุมตัวอย่างอยู่ในรูปของโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Computer code) เช่น Gaussian03 Turbomol เป็นต้น ซึ่งจะช่วยให้เราสามารถวิเคราะห์และอ่านพื้นฐานความรู้และระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ควบคุมตัวอย่างได้แม่นยำและรวดเร็ว

7. งบประมาณที่ได้ใช้จ่ายไปแล้วนับตั้งแต่เริ่มทำการวิจัยเป็นเงินทั้งสิ้น 100,000 บาท

8. ผลงานที่ได้จากการวิจัย

- 1) Chan Inntam, Siriporn Jungsuttiwong and Nikorn Saengsuwan, An Adsorption of Metal Cations on a Natural Zeolite: A Density Functional Theory (DFT) Study, The 3rd UBU Research Conference, July

28 - 29, 2009, Sunee Grand Hotel & Convention Center, Ubon Ratchathani, Thailand, (Poster presentation).

- 2) Chan Inntam, Siriporn Jungsuttiwong, Nikorn Saengsuwan, "The Na^+ , K^+ and NH_4^+ Adsorptions on a Natural Zeolite-Clinolptilolite: A First-Principles Theoretical Study", German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, September 27-28, 2007, The Tide Resort, Bangsaen Beach, Chonburi, Thailand (Proceeding).

บทคัดย่อ

ศึกษาสมบัติทางโครงสร้างและทางพลังงานของชีโอลาย์ทาร์มชาติที่คุดซับโลหะแคตไออ่อนด้วยรัฐเปียงบาร์บาร์-ฟ็อกและทฤษฎีเดนจิติ ฟังก์ชันนัล ที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G(d) ในการศึกษานี้ โครงสร้างของชีโอลาย์ทาร์มชาติชนิดคลินอพทิล ไอไลต์จะถูกจำลองแบบขึ้นมาใช้ในการวิจัยทางเคมี ความอนตัมโดยแบบจำลองที่ใช้มีขนาด 20T โดยจะศึกษาการคุดซับโซเดียมและโพแทสเซียมแคตไออ่อนเพื่อหาประสิทธิภาพการคุดซับโลหะแคตไออ่อนของคลินอพทิล ไอไลต์ พบร่วมนั้นสมบัติทางโครงสร้างและทางพลังงานของสารประกอบที่เกิดขึ้นนี้จะสัมพันธ์กับประจุและขนาดของโลหะที่ถูกคุดซับ จากผลการศึกษา พลังงานการคุดซับของโลหะโซเดียมแคตไออ่อนและโพแทสเซียมแคตไออ่อนของคลินอพทิล ไอไลต์ ที่คำนวณได้นั้นมีค่าเท่ากับ 142.3 และ 128.1 กิโลแคลอรีต่้อมคตามลำดับโดยโซเดียมแคตไออ่อนซึ่งมีขนาดเล็กกว่าจะเกิดอันตรรศริยากับคลินอพทิล ไอไลต์ได้กว่าซึ่งจะเห็นได้จากพลังงานและระยะระหว่างโลหะแต่ ไออ่อนกับคลินอพทิล ไอไลต์ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการคุดซับโนเรกุลของแอมโมเนียและการถ่ายโอน proton ซึ่งทำให้เกิดคู่ไออ่อนด้วย โดยกระบวนการถ่ายโอน proton จากชีโอลาย์ทาร์มไปยังโนเรกุลของแอมโมเนียที่เกิดขึ้นนั้นเป็นกระบวนการรายพลังงานซึ่งมีค่าเท่ากับ 13.5 กิโลแคลอรีต่้อมค

Abstract

The structural and energetic properties of metal cations adsorbed on Clinoptilolite has been theoretically studied by means of the Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G(d) level of calculation. The structure of Clinoptilolite (HEU) had been represented by 20 Γ quantum cluster model. The adsorptions of Na⁺ and K⁺ were considered for inspecting the efficiency of cation adsorption in the framework of natural zeolite. We found that the structural and energetic properties of adsorption complexes depend strongly on the atomic charges and size. The adsorption energies of Na⁺ and K⁺ ions were calculated to be 142.3 and 128.1 kcal mol⁻¹, respectively. Moreover, the distances between Na⁺ ion and oxygen atoms of zeolite framework are closer than those of K⁺ ion due to the smaller ionic radii. The adsorption of NH₃ was also investigated as well as the transfer of acidic proton from zeolite to ammonia molecule, yielding the ion-paired complex. This proton transfer process is an exothermic process corresponding to the energy of 13.5 kcal mol⁻¹.

รายงานการวิจัย

การศึกษาเชิงทฤษฎีเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของชีวอิเลค์ธรรมชาติที่ใช้เป็นตัว crud
ชับในกระบวนการกำนัน้ำเสีย

1. ບ່ອນ?

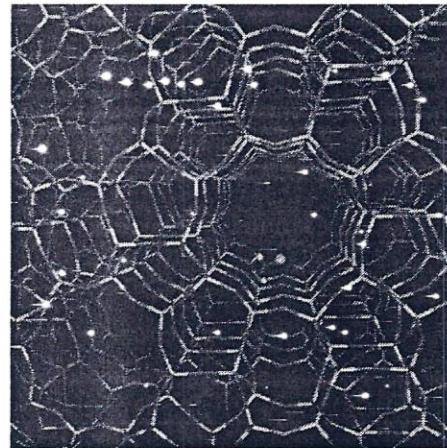
เนื่องจากปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมเป็นปัญหาสำคัญของประเทศไทย เนื่องจากมีภูมิประเทศที่เป็นแหล่งอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ เช่น โรงงานแปรรูปผลิตภัณฑ์การเกษตร โรงงานผลิตเครื่องอุปโภคและสินค้ารายปี โภคต่างๆ หรือแม้แต่อุตสาหกรรมหรือกิจกรรมในครัวเรือน เช่น นำ้เสียงจากการบวนการแปรรูปยางพาราซึ่งกำลังเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วในภาคตะวันออกเฉียงเหนือ ซึ่งถ้าปล่อยของเสียเหล่านี้เข้าสู่แหล่งน้ำธรรมชาติโดยไม่มีการบำบัดก่อนจะทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับคุณภาพชีวิตของชุมชนที่อาศัยแหล่งน้ำนี้ในการดำรงชีวิตตามมาอีก โดยการบำบัดน้ำเสียนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ด้วยกันวิธีหนึ่งที่นิยมใช้กันคือการคัดชั้นของเสียด้วยชีโวไอล์ต์ธรรมชาติ เนื่องจากเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพและประหยัดเนื่องจากชีโวไอล์ต์ธรรมชาติ มีราคาถูกและหากนำไปใช้แล้วก็สามารถนำไปใช้ประโยชน์ในประเทศไทยได้ เช่น การนำไปใช้ในภาคใต้

ค่าย่างไรก็ตามความรู้ ความเข้าใจพื้นฐานเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและพลังงานซึ่งโอล์ด์รัมชาตินี้ ยังไม่ได้มีการศึกษากันมากนัก ดังนั้นเพื่อให้เข้าใจสมบัติเหล่านี้ดียิ่งขึ้นซึ่งจะนำไปสู่การพัฒนาและปรับปรุงซึ่งโอล์ด์ให้มีสมบัติที่เหมาะสมกับความต้องการ จึงต้องมีการทำวิจัยเกี่ยวกับซึ่งโอล์ด์ชนิดนี้โดยมุ่งเป้าหมายไปที่สมบัติทางโครงสร้างและพลังงานในระดับเริ่มแรกแล้วค่อยขยายขอบเขตการวิจัยสมบัติด้านอื่นๆต่อไป แต่เนื่องจากการศึกษาสมบัติตั้งกล่าวด้วยการทดลองในห้องปฏิบัติการมีความยุ่งยากซับซ้อนในการอธิบายกลไกของปฏิกิริยาในระดับโมเลกุล ได้ ดังนั้นเพื่อลดความยุ่งยากซับซ้อนดังกล่าวจึงต้องทำการศึกษาในห้องปฏิบัติการควบคู่ไปกับการศึกษาโครงสร้างของซึ่งโอล์ด์ในระดับโมเลกุล โดยอาศัยทฤษฎีทางกลศาสตร์ควบคุมตัวชี้งอยู่ในรูปของโปรแกรมคอมพิวเตอร์ (Computer code) เช่น Gaussian03 Turbomol เป็นต้น ซึ่งจะเป็นเครื่องมือที่ช่วยให้เราสามารถคำนวณและวิเคราะห์ผลลัพธ์ทางเคมีอย่างแม่นยำ

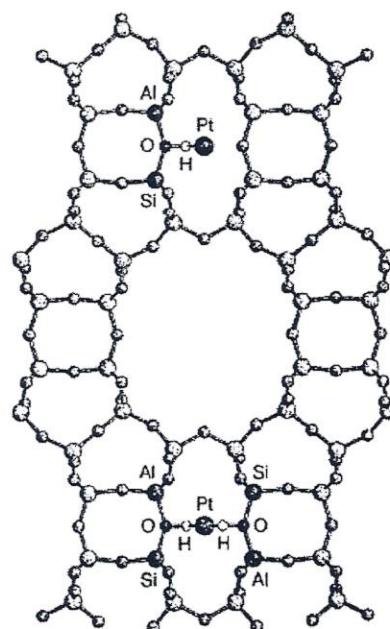
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

โดยซีโอໄල์เป็นสารประกอบของลูมิโนซิลิกेटที่มีรูปรุนภายในโครงสร้างจำนวนมากจึงทำให้สามารถดูดซับสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กได้ รวมไปถึงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ซึ่งจะเกิดขึ้นภายในรูปรุนนี้ทำให้ซีโอໄල์มีความสามารถจำเพาะต่อปฏิกิริยาสูงขึ้นอยู่กับขนาดของรูปรุน ขนาดของโมเลกุลหรือสารตั้งต้น โดยสมบัติที่สำคัญนี้จะสัมพันธ์กับจำนวนและตำแหน่งของอะตอมในโครงสร้าง (Framework structure) และนอกโครงสร้างของซีโอໄල์ (extra-framework structure) ซึ่งจำนวนและตำแหน่งในโครงสร้างคือลูมิเนียมที่แทนที่อะตอมซิลิกอนและจำนวนกับตำแหน่งนอกโครงสร้างคือไอออนบวกที่อยู่

ในรูปrun ดังนั้นการศึกษาเกี่ยวกับจำนวนและตำแหน่งของอะตอมหรือไอออนเหล่านี้จะทำให้ทราบถึงสมบัติทางเคมีของซีโอลิตซึ่งจะทำให้ทราบกลไกการคุกคัมและการเร่งปฏิกิริยาของซีโอลิตได้ดียิ่งขึ้น



(ก)



(ข)

รูปที่ 1 (ก) โครงสร้างของซีโอลิต (ข) แบบจำลองที่ใช้ศึกษาทางทฤษฎี

สมบัติค้านต่างๆของระบบที่สนใจ เช่น สมบัติทางพลังงาน สมบัติทางโครงสร้าง สมบัติทางเทอร์โมไดนามิกส์ สามารถทำนายได้จากฟังก์ชันหนึ่งที่ใช้ธิบายพฤติกรรมของอิเล็กตรอนในระบบ เรยก์ฟังก์ชันนี้ว่า ฟังก์ชันคลื่น (wave function) ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติที่กล่าวมากับฟังก์ชันคลื่นนี้ เป็นไปตามทฤษฎีทางกลศาสตร์ควอนตัม (quantum mechanics) และสามารถคำนวณสมบัติต่างๆได้ผ่านสมการทางคณิตศาสตร์คือ “สมการชุดดิงเจอร์”

$$\hat{H}\Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) = E_i \Psi_i(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N, \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_M) \quad (1)$$

Ψ คือ สัญลักษณ์ของฟังก์ชันคลื่น (wave function) เป็นฟังก์ชันทางคณิตศาสตร์ที่อธิบายพฤติกรรมของ อิเล็กตรอนต่างๆ ในระบบ

\hat{H} คือแฮมิลโตเนียน (Hamiltonian) ของระบบ เป็นตัวดำเนินการทางคณิตศาสตร์ที่สัมพันธ์กับสมบัติ ที่ต้องการวัดในที่นี่คือตัวดำเนินการทางพลังงาน ความหมายอย่างง่ายๆ คือ เป็นตัวบ่งถึงลักษณะเวคเตอร์ สมบัติทางพลังงานของพลังงานศักย์ของอิเล็กตรอน เช่น ถ้าระบบเป็น He^+ ในระบบประกอบด้วย นิวเคลียสซึ่งมีโปรตอน 2 ตัว และนิวตรอน 2 ตัว โดยมีอิเล็กตรอน 1 ตัว เคลื่อนที่อยู่รอบๆ นิวเคลียส และ มิลโตเนียนของอิเล็กตรอนตัวนี้จะเป็นเทอมซึ่งบ่งถึงพลังงานของพลังงานศักย์ทั้งหมดในระบบ โดย ที่ \hat{H} Hamiltonian ของระบบอธิบายได้ดังสมการ

$$\hat{H} = \sum_i^{electrons} \frac{-\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \sum_A^{nuclei} \frac{-\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 + \sum_i^{electrons} \sum_A^{nuclei} \frac{-e^2 Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i>j}^{electrons} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{A>B}^{nuclei} \frac{e^2 Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (2)$$

เทอมต่างๆ ของ Hamiltonian	
$-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2$	พลังงานของอิเล็กตรอน (Kinetic energy of the electrons)
$-\frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2$	พลังงานของนิวเคลียส (Kinetic energy of the nucleis)
$-\sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}}$	พลังงานศักย์ที่เกิดจากแรงดึงดูดระหว่างอิเล็กตรอนและ นิวเคลียส (the columbic attraction of i^{th} electron to A^{th} nucleus)
$+\sum_{i=1}^N \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$	แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน (Inter-electron repulsion energy)
$+\sum_{A=1}^M \sum_{B>A} \frac{Z_A Z_B}{R_B}$	แรงผลักระหว่างนิวเคลียส (Inter-nuclear repulsion energy)

สำหรับระบบที่ประกอบด้วย M นิวเคลียส และ N อิเล็กตรอน สมการที่ 1 เป็น eigen-value equation ซึ่งค้านข่าวของสมการมี operator \hat{H} กระทำกับ Ψ จะได้ค่าน้ำซึ่งของสมการเป็น Ψ กลับมาอีกครั้งซึ่งคุณ กับพลังงานรวมของระบบ (E) ดังนั้น การหาคำตอบของ “สมการชุดเดียว” จะทำให้เราสามารถ ฟังก์ชันคลื่นของระบบ และสามารถทำนายลักษณะโครงสร้าง และสมบัติของระบบที่สนใจได้

ในกระบวนการแก้สมการ Hartree-Fock ต้องอาศัยกระบวนการที่เรียกว่า Self Consistent Field (SCF) ดังแสดงในตาราง

: The SCF procedure

1. เลือกโมเดลกูลที่สนใจ และ basis set ที่จะใช้ในการคำนวณ
2. คำนวณ one and two electron integral ($S_{\mu\nu}, H_{\mu\nu}^{core}, \text{and } \langle \mu\nu | \nu\sigma \rangle$)
3. คำนวณค่า S (overlap matrix).
4. คำนวณค่า P (density matrix) จากวิธีของ Huckel or semiempirical
5. คำนวณค่า Fock matrix จากค่า G และ P ที่ได้พร้อมทั้งคำนวณ two electron integrals $\langle \mu\nu | \nu\sigma \rangle$
6. คำนวณค่า C และ ϵ จาก Fock matrix
7. สร้างเมทริกซ์ P (density matrix) - ขึ้นมาใหม่จากค่า C ที่ได้
8. คำนวณและเปรียบเทียบค่าพลังงานและ โครงสร้างที่ได้ใหม่กับรับได้หรือไม่ ถ้าไม่ได้กลับไปคำนวณหาค่า C และ ϵ ในขั้นตอนที่ 5 และ 6 อีกครั้ง
9. เมื่อได้ค่า C และ ϵ ที่ยอมรับได้ ก็คำนวณสมบูรณ์ที่ต้องการ

การศึกษาสมบูรณ์ต่างๆ และการประยุกต์ใช้ซีโอลีเตอร์รرمชาติในด้านอื่นๆ ได้รับความสนใจจากนักวิจัยชั้นนำของต่างประเทศหลายกลุ่ม ด้วยหัวข้อที่สำคัญซึ่งได้รับความสนใจในการทำการวิจัย มีดังนี้

ในปี 2006 G. Cao และคณะ ได้ศึกษาประสิทธิภาพในการขัดโลหะหนักคือ ตะกั่ว แคนเดเมียม ทองแดง สังกะสี ด้วยซีโอลีเตอร์รرمชาติ โดยการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของโซเดียมโซโนนิก (Sodium homoionic) หรือคุดซับไว้ภายในโครงสร้างของซีโอลีเตอร์เอง พบร่วมกับสมคุตในการคุดซับของโลหะหนักขึ้น โดยที่สามารถสร้างความสัมพันธ์เป็นไฮโซเทอมการคุดซับได้ และมีความจำเพาะในการคุดซับของโลหะหนักแต่ละชนิดต่างกัน โดยเรียงลำดับจากมากไปน้อยได้เป็น ตะกั่ว ทองแดง แคนเดเมียมและสังกะสี ตามลำดับ

ปี 2005 A.I. Gonzalez และคณะ ศึกษาการคุดซับเบนเซ่น โทลูอินและพารา-ไชลีน (Benzene, Toluene, p-Xylene; BTX) ของซีโอลีเตอร์รرمชาติที่ไม่มีอะลูมิเนียมอยู่ในโครงสร้าง (dealuminated clinoptilolite) ในช่วงอุณหภูมิ 398-498 K โดยวิธีแก๊สโครงมาตราฟี พบร่วมกับการคุดซับ BTX ของซีโอลีเตอร์สามารถอธิบายได้ด้วยไฮโซเทอมการคุดซับแบบ ฟรอยด์ลิช (Freundlich), แลงเมียร์ (Langmuir) และ ดูบินิน-แอสตากอฟ (Dubinin-Astakhov) โดยการคุดซับของสารประกอบอะโรมาติกเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสามารถหาอันตรกิริยะระหว่างสารประกอบเหล่านี้กับซีโอลีเตอร์ซึ่งจะอยู่ในรูปของความร้อนในการคุดซับและสามารถคำนวณได้จากสมการของ เคลาเซียส-เครเปร์ยอง (Clausius-Clapeyron) ซึ่งมีค่าเท่ากับ 73, 65 และ 61 กิโลจูลต่อโมลสำหรับ เบนเซ่น โทลูอินและพารา-ไชลีน ตามลำดับ

R. Stephenson และคณะ (2003) ได้ศึกษาการขัดน้ำ (dehydration) และการเคลื่อนที่ของไฮอนบวก (cation mobility) ในซีโอลีเตอร์รرمชาติ 3 ชนิดที่มีโลหะ Cs-, K- และ Na อยู่ด้วย (Cs-, K- และ Na-Clinoptilolite) โดยใช้พลังงานซิน โครงตระอนและการหักเหแสงของผลึกขนาดเล็ก ซึ่งพบว่าซีโอลีเตอร์จะแปร

สภาพโดยสมมูลนั้นที่ 200°C โดยที่วงแบบ 8 เหลี่ยมจะเปลี่ยนเป็นวงรีและวงที่ใหญ่กว่าแบบ 10 เหลี่ยมจะเป็นกลาวยเป็นโครงสร้างที่แบบราบตามแนวแกน 020

Th. Armbruster และคณะ (2003) ได้ศึกษาการปรับปรุงสมบัติของซีโอไอล์ต์โดยมีการเติมโลหะแทรนซิชันในกลุ่ม d และ f-orbital ลงไปในโครงสร้าง ซึ่งซีโอไอล์ตที่มีการดัดแปลงนี้จะเพิ่มศักยภาพในการร่วงปฏิกิริยาและการลดสารมลพิษโดยพบว่าการแยกเปลี่ยนไอออนของ Ag^+ , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , and Cu^{2+} . Cd^{2+} , Cu^{2+} และ Mn^{2+} จะเกิดขึ้นที่ตำแหน่งภายนอกโครงสร้าง (extra-framework) 2 ตำแหน่งคือ ที่ตำแหน่งตรงกลางของวงแบบ 10 เหลี่ยม โดยมีน้ำม้าล้อมรอบ 6 โนเมกุลเป็นออกไซด์ออกไซด์ และอีกตำแหน่งคือที่บริเวณวงแบบ 8 เหลี่ยม โดยมีการสร้างพันธะกับออกไซเจนและน้ำ นอกจากนี้ยังพบว่าไอออน Ag^+ และ Pb^{2+} จะเคลื่อนที่ไปยังบริเวณขอบของโครงสร้างไม่อยู่ที่ตรงกลางของวง 10 เหลี่ยม

ในปี 2001 L. Kevan และคณะ ได้ศึกษาความสามารถในการร่วงปฏิกิริยาของซีโอไอล์ตธรรมชาติที่มีการดัดแปลงโครงสร้างโดยเติมโลหะทรานซิชันบางชนิด เช่น พัลเลเดียม (Pd) และนิกเกิล (Ni) โดยปฏิกิริยาที่ศึกษาคือปฏิกิริยาการเกิดไคเมอร์ของเอทิลีน (ethylene dimerization) โดยใช้เทคนิค Electro spin resonance (ESR) พบว่าเมื่อทำการเปลี่ยนตัวถูกคูคูซับเป็นสารอินทรีย์ชนิดต่างๆ ตำแหน่งของ Pd(I) จะอยู่บริเวณวงแบบ 12 เหลี่ยมและแบบ 10 เหลี่ยมซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยากับ เมทานอลและพิริดินได้ จากผลจากการร่วงปฏิกิริยาและจาก ESR พบว่า Pd(I) สามารถร่วงปฏิกิริยาการเกิดไคเมอร์ของเอทิลีนในซีโอไอล์ตธรรมชาติชนิดต่างๆ คือ PdH -คลินอฟิลิโอไอล์ต PdH -มอร์คานิต PdH -เฟอร์ไรต์ และ PdHK-SUZ-4 ได้ ซึ่งความสามารถในการร่วงปฏิกิริยาของซีโอไอล์ต์ที่มีอยู่กับ ตำแหน่งและการเข้าถึงของ Pd(I) รวมถึงอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาด้วย

3. ระเบียบวิธีวิจัย

เนื่องจากการวิจัยนี้ เป็นการศึกษาเชิงทดลองโดยอาศัยสมบัติพื้นฐานของซีโอไอล์ตมาประยุกต์ใช้ร่วมกับระเบียบวิธีทางเคมีความต้มซึ่งเป็นระบบที่สามารถใช้ในการทำวิจัยให้มีประสิทธิภาพและลดค่าใช้จ่าย ซึ่งกระบวนการดำเนินการวิจัยสรุปได้ดังนี้

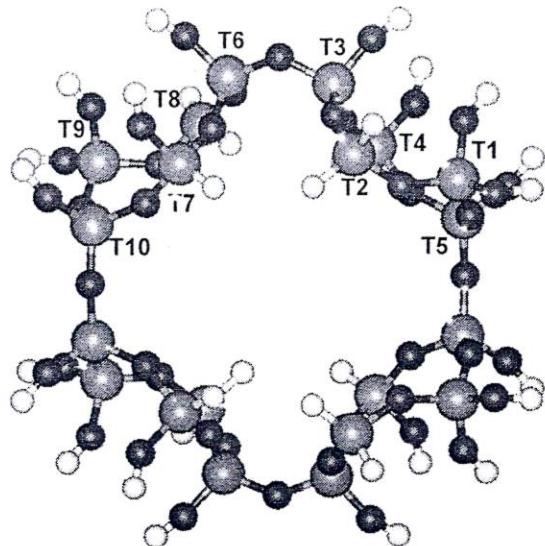
- ศึกษาปัญหา สมบัติพื้นฐาน ประโยชน์และการประยุกต์ใช้ซีโอไอล์ตชนิดคลินอฟิลิโอไอล์ต (Clinoptilolite , HEU) ในด้านต่างๆ เพื่อทางปัญหาและปรับปรุงประสิทธิภาพของซีโอไอล์ต โดยอาศัยการวิจัย
- สืบค้น โครงสร้างพื้นฐานของซีโอไอล์ตชนิดคลินอฟิลิโอไอล์ต (Clinoptilolite , HEU) จากฐานข้อมูลเพื่อเป็นข้อมูลเบื้องต้นในการศึกษา
- ศึกษาอิทธิพลของการแทนที่และความเสถียรของโครงสร้างซีโอไอล์ตเมื่อเกิดการแทนที่ของอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่งของอะตอมซิลิคอนในโครงสร้างด้วยระเบียบวิธีทางกลศาสตร์ ความต้มคือ Density Function Theory (DFT) ที่ระดับการคำนวณแบบ B3LYP

4. ศึกษาการคุณภาพของแคตไอกอนชนิดต่างๆ จากการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างและพลังงานที่คำนวณได้จากการเบี่ยบวิธีทางกลศาสตร์คุณต้มคือ Hartree-Fock (HF) และ Density Function Theory (DFT) ที่ระดับการคำนวณแบบ B3LYP
5. ศึกษาการคุณภาพของโมเลกุลแอมโมเนียมจากการเบี่ยบวิธีทางกลศาสตร์คุณต้มคือ Hartree-Fock (HF) และ Density Function Theory (DFT) ที่ระดับการคำนวณแบบ B3LYP
6. วิเคราะห์ผลที่ได้จากการศึกษาโดยอ้างอิงและเปรียบเทียบกับผลจากการศึกษาของนักวิจัยท่านอื่นที่ศึกษาทั้งจากการทดลองและทางทฤษฎีที่สอดคล้องหรือใกล้เคียงกัน
7. การถ่ายทอดผลจากการวิจัยสู่กลุ่มเป้าหมาย โดยสรุปผลที่ได้เพื่อย้ายความร่วมมือกับคณะวิจัยที่ทำการทดลองเพื่อสนับสนุนและทดสอบผลการวิจัยและนำผลการศึกษาที่ได้มาเป็นเครื่องฐานเพื่อนำไปสู่การศึกษาด้านอื่นๆ ที่ซับซ้อนมากกว่าเดิมหรือใช้ในการปรับปรุงและพัฒนาข้อสมมุติฐานเดิม

4. ตำแหน่งของอะลูมิเนียมในโครงสร้างชีโอลาย特

ชีโอลาย特จะมีสมบัติที่โดดเด่นในการคุณภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ต่อเมื่อภายในโครงสร้างมีอะตอมของอะลูมิเนียมอยู่ โดยอะลูมิเนียมจะเข้าไปอยู่ในตำแหน่งของอะตอมซิลิกอนซึ่งจะทำให้โครงสร้างของชีโอลายต์มีประจุลบและสามารถคุณภาพของอะลูมิเนียมที่อยู่ภายในโครงสร้างของชีโอลายต์ชนิดคลินอฟทิล โอลายต์นี้จะมีกล่าวไปแล้วได้ ตำแหน่งของอะลูมิเนียมที่อยู่ภายในโครงสร้างของชีโอลายต์ชนิดคลินอฟทิล โอลายต์นี้จะมีตำแหน่งที่เป็นไปได้ทั้งหมด 10 ตำแหน่งดังแสดงในแบบจำลอง 20T ในรูปที่ 2 โดยตำแหน่งอะลูมิเนียมภายในโครงสร้างของชีโอลายต์ที่แตกต่างกันนั้นจะทำให้สมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของชีโอลายต์แตกต่างกันไปด้วย โดยจากการศึกษาจะสามารถคำนวณหาตำแหน่งที่เหมาะสมของอะลูมิเนียมภายในโครงสร้างชีโอลายต์ได้ ซึ่งจะศึกษาด้วยระเบี่ยบวิธี HF/3-21G และผลที่ได้แสดงในตารางที่ 1 โดยในระหว่างการคำนวณนั้นตำแหน่งอะตอมไออกไซด์จะถูกตัดออกซิเจนที่อยู่ติดกับไออกไซด์จะอยู่ที่ตำแหน่งเดิมจะไม่เคลื่อนที่ไปมาเพื่อให้โครงสร้างของชีโอลายต์ยังคงรูปร่างเดิมไว้ซึ่งเสมือนกับโครงสร้างของชีโอลายต์ในธรรมชาติจริง

ในตารางที่ 1 แสดงพลังงานรวมของแต่ละระบบที่มีอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่งต่างๆ โดยพบว่าการเมื่ออะตอมอะลูมิเนียมแทนที่อะตอมซิลิกอนในตำแหน่งที่ 8 ระบบมีความเสถียรที่สุดคือมีพลังงานของระบบต่ำสุดนั่นเอง โดยตำแหน่งที่เสถียรรองลงมาคือที่ตำแหน่งที่ 10 ซึ่งมีพลังงานสูงกว่าตำแหน่งที่ 8 อยู่ 11 kcal mol^{-1} ส่วนการแทนที่ที่ตำแหน่งอื่นจะทำให้พลังงานของระบบสูงขึ้นประมาณ 13-20 kcal mol^{-1} อย่างไรก็ตามจากโครงสร้างดังรูปที่ 2 นั้นอะตอมของอะลูมิเนียมที่แทนที่นั้นอยู่ติดกับอะตอมไออกไซด์ 2 อะตอม ซึ่งโครงสร้างดังกล่าวอาจจะไม่ดีพอในการอธิบายโครงสร้างและสมบัติของชีโอลายต์ซึ่งอาจส่งผลให้พลังงานรวมของระบบที่คำนวณได้มีความผิดพลาดเกิดขึ้นได้



รูปที่ 2 ตำแหน่ง T1 ถึง T10 ของซีโอลีต์: อะตอมสีเทา คือ ซิลิกอน อะตอมสีแดง คือ ออกซิเจน
อะตอมสีขาว คือ ไฮโดรเจน

ตารางที่ 1 ค่าพลังงานรวมของระบบซีโอลีต์ 20T ที่มีอะตอมอะลูมิเนียม อยู่ที่ตำแหน่งต่างๆ

ตำแหน่ง Al	พลังงานรวม (kcal/mol)	พลังงานสัมพัทธ์ (kcal /mol)
T1	-5,647,243.98	13.23
T2	-5,647,243.35	13.86
T3	-5,647,236.45	20.77
T4	-5,647,237.08	20.16
T5	-5,647,228.92	28.36
T6	-5,647,241.47	15.76
T7	-5,647,235.82	21.43
T8	-5,647,257.16	0.00
T9	-5,647,243.35	13.86
T10	-5,647,245.86	11.34

ดังนั้นเพื่อให้โครงสร้างมีความยืดหยุ่นมากขึ้นกว่าเดิม จึงมีการปรับปรุงแบบจำลอง B ขึ้นมาเพื่อทำการศึกษาตำแหน่ง T6-T10 อีกครั้ง โดยที่แบบจำลองชนิด B นี้จะปรับปรุงเฉพาะที่ตำแหน่ง T8 เท่านั้นโดย

จะเติมหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) แทนที่อะตอมไฮดروเจน แล้วทำการศึกษาเหมือนเดิม โดยผลที่ได้จากการศึกษาแสดงดังตารางที่ 2 จะเห็นว่าพลังงานรวมของซีโอໄไลต์เมื่อแทนตำแหน่งของซิลิกอนด้วยอะลูมิเนียมที่ตำแหน่ง T6-T10 ของแบบจำลอง B ที่มีการปรับปรุงแบบจำลองแล้วมีการเปลี่ยนแปลงไป โดยจากการคำนวณพบว่าโครงสร้างของซีโอໄไลต์ที่เสถียรที่สุดเกิดขึ้นเมื่ออะตอมอะลูมิเนียมเข้าไปแทนตำแหน่งซิลิกอนที่ตำแหน่ง T10 ซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าการแทนที่ที่ตำแหน่งเดิมคือที่ T8 ประมาณ 8 kcal mol^{-1} นอกจากนี้การแทนที่ของอะลูมิเนียมที่ T6 และ T7 ก็อาจจะเป็นไปได้เช่นกันเนื่องจากพลังงานรวมของระบบไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งผลที่คำนวณได้นี้สอดคล้องกับผลการศึกษาของ A.R.R.-Salvador และคณะที่ศึกษามาก่อนหน้านี้ซึ่งผลจากตารางที่ 1 และตารางที่ 2 สรุปได้ว่าที่ตำแหน่ง T1-T5 อะลูมิเนียมจะเข้าไปแทนซิลิกอนที่ตำแหน่ง T1 ได้ดีที่สุด ส่วนที่ตำแหน่ง T6-T10 อะลูมิเนียมจะเข้าไปแทนซิลิกอนที่ตำแหน่ง T10 โดยตัวแปรทางโครงสร้างของสารประกอบทั้งสองชนิดแสดงในตารางที่ 3

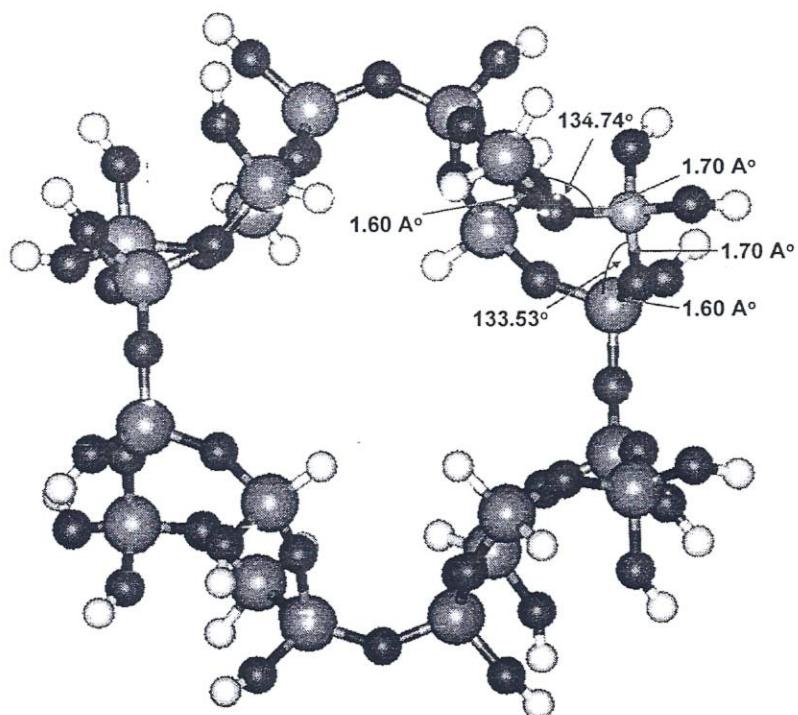
ตารางที่ 2 ค่าพลังงานรวมของซีโอໄไลต์เมื่อแทนตำแหน่งของซิลิกอนด้วยอะลูมิเนียมที่ตำแหน่ง T6-T10 ของแบบจำลอง B

ตำแหน่ง	พลังงานรวม (kcal/mol)	พลังงานสัมพัทธ์ (kcal /mol)
T6	-5,694,034.14	3.78
T7	-5,694,036.65	1.26
T8	-5,694,030.38	7.56
T9	-5,694,029.75	8.19
T10	-5,694,037.91	0.00

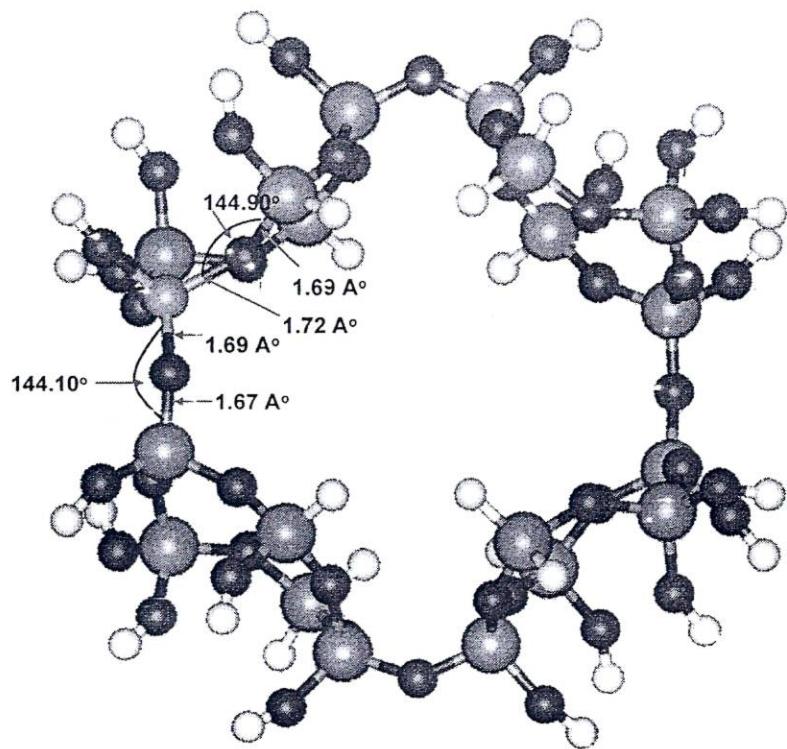
ตัวแปรทางโครงสร้างของสารประกอบซีโอໄไลต์ที่สัมพันธ์กับอะตอมอะลูมิเนียมที่ตำแหน่ง T1 และ T10 ในสภาวะที่เสถียรแสดงในตารางที่ 3 และรูปที่ 6 และรูปที่ 7 โดยเมื่อมีการแทนที่ด้วยอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่ง T10 พันธะของ Si-O มีค่า 1.67-169 Å ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลจากการทดลอง ส่วนพันธะของ Al-O มีค่าใกล้เคียงกันคือ 1.69-1.72 Å ขณะที่มุนระบุว่าง Si-O-Al มีค่าประมาณ 144° ดังแสดงในรูปที่ 7 สำหรับโครงสร้างเมื่อมีการแทนที่ด้วยอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่ง T1 นั้นโครงสร้างที่ได้นั้นจะมีลักษณะใกล้เคียงกับตำแหน่งที่ 10 แต่มุนระบุว่าง Si-O-Al จะแคบกว่าเล็กน้อยคือมีค่าประมาณ 134°

ตารางที่ 3 สมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบ $\text{AlSi}_{19}\text{O}_{44}\text{H}_{32}$ ที่ตำแหน่งอะลูมิเนียม T1 และ T10

ตัวแปร	ตำแหน่งของ Al	
	T1	T10
$r_{\text{Si-O}} / (\text{\AA})$	1.60	1.67
$r_{\text{Si-O}} / (\text{\AA})$	1.60	1.69
$r_{\text{Al-O}} / (\text{\AA})$	1.70	1.69
$r_{\text{Al-O}} / (\text{\AA})$	1.70	1.72
$\angle \text{Si-O-Al (1)} / (^{\circ})$	133.53	144.10
$\angle \text{Si-O-Al (2)} / (^{\circ})$	134.74	144.90



รูปที่ 3 การแทนที่ซิลิกอนด้วยอะลูมิเนียมที่ตำแหน่ง T1



รูปที่ 4 การแทนที่ซิลิกอนด้วยอะลูมิเนียมที่ตำแหน่ง T10

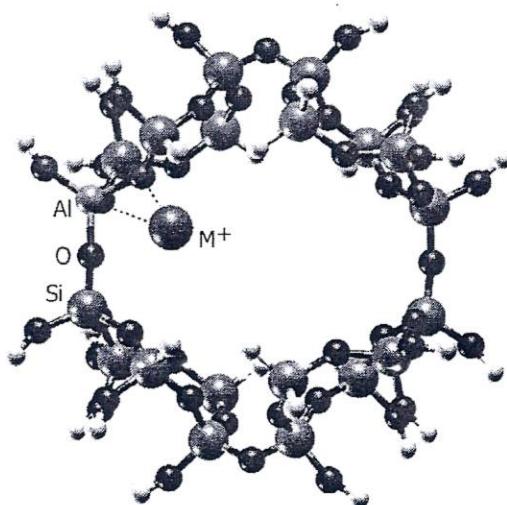
5. การดูดซับแคตไออ่อน (metal cation adsorption)

เมื่ออะลูมิเนียมเข้าแทนที่อะตอมซิลิกอนจะทำให้ซีโอลাইตมีสมบัติในการเป็นตัวดูดซับหรือเป็นตัวเร่งเนื่องจำนวนเวลน์อิเล็กตรอนของอะลูมิเนียมน้อยกว่าซิลิกอนจึงจะทำให้ซีโอลাইตมีประจุเป็นลบซึ่งมีศักยภาพในการดูดซับแคตไออ่อนได้ เพื่อศึกษาประสิทธิภาพดังกล่าวจึงได้ศึกษาการดูดซับโซเดียมและโพแทสเซียมแคตไออ่อน (Na^+ และ K^+) ด้วยซีโอลাইตที่ได้จากการหัวข้อที่กล่าวมา ซึ่งในการศึกษานี้ตำแหน่งของแคตไออ่อนเข้าไปในโครงสร้างของแบบจำลองแล้วทำการปรับโครงสร้างให้เสถียรซึ่งระบุโดยวิธีที่ใช้ในการปรับโครงสร้างคือ HF/3-21G//B3LYP/6-31G* เมื่อได้โครงสร้างที่เสถียรแล้วบันทึกค่าพลังงานรวมเพื่อนำไปคำนวณหาประสิทธิภาพการดูดซับโดยผลจากการศึกษาการดูดซับของแคตไออ่อนของทั้งสองชนิดที่ตำแหน่ง T1 และตำแหน่ง T10 ของซีโอลাইตเป็นดังตาราง 4 โดยพบว่าการดูดซับโซเดียมแคตไออ่อนและโพแทสเซียมแคตไออ่อนของคลินอพทิลโซโลไลต์นั้นยังคงรักษาที่เกิดขึ้นระหว่างโลหะแคตไออ่อนทั้งสองกับโครงสร้างซีโอลাইตจะเป็นแรงดึงดูดทางทางไฟฟ้าสถิตคือระหว่างประจุบวกของโลหะที่ถูกดูดซับไว้ภายในโครงสร้างของซีโอล่าไลต์ด้วยกับประจุลบของซีโอล่าไลต์เอง โครงสร้างของสารประกอบที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 5



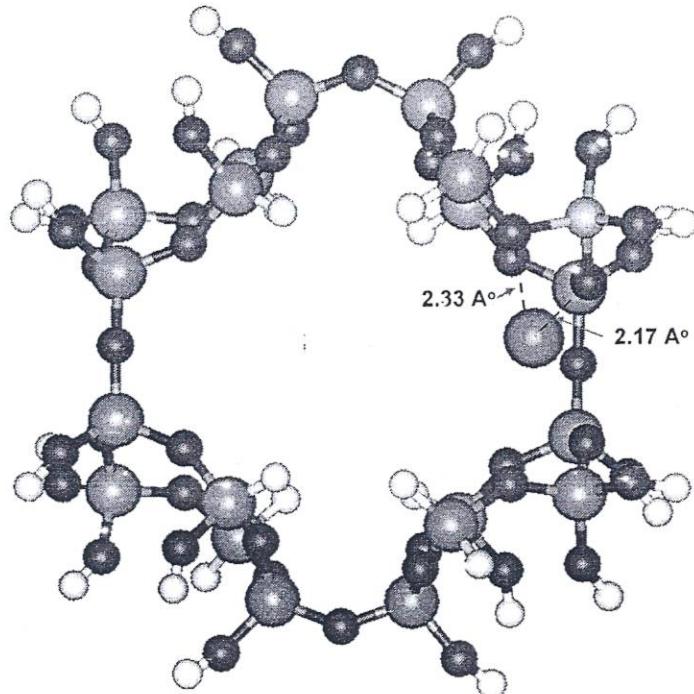
ตารางที่ 4 ค่าพลังงานการคูดซับ (kcal/mol) แคตไออ่อนของคลินอฟิลโลไอล์

ตำแหน่ง ของ Al	แคตไออ่อน	พลังงานการคูดซับ		r_{M-O} (Å)	
		HF/3-21G	B3LYP/6-31G*	HF/3-21G	B3LYP/6-31G*
T1	Na^+	-173.49	-151.83	2.17, 2.33	2.17, 2.33
	K^+	-145.71	-134.87	2.66, 2.71	2.66, 2.71
T10	Na^+	-164.85	-142.34	2.27, 2.30, 2.30	2.27, 2.30, 2.30
	K^+	-138.32	-128.13	2.79, 2.82, 2.90	2.79, 2.82, 2.90

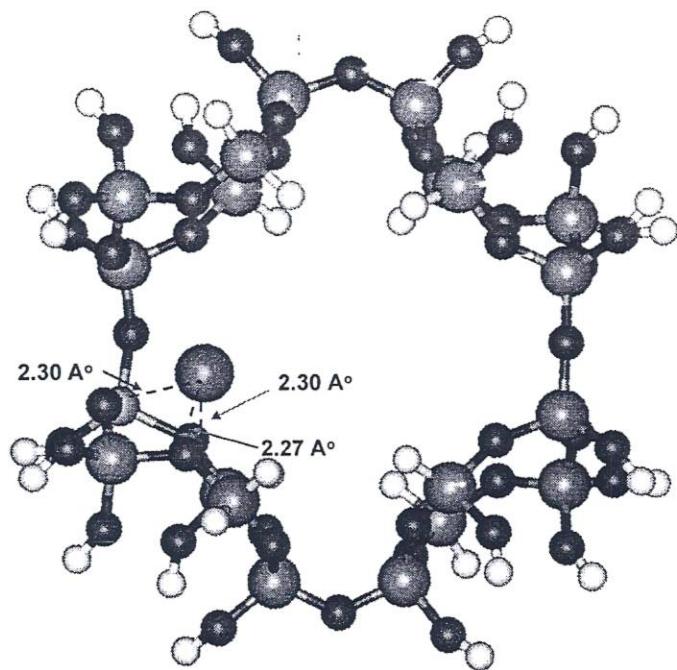


รูปที่ 5 แสดงตำแหน่งของโลหะแคตไออ่อนที่ถูกคูดซับอยู่ภายในโครงสร้างของคลินอฟิลโลไอล์

จากตารางที่ 4 แสดงให้เห็นว่าการคูดซับแคตไออ่อนหากในกรณีที่มีประจุเท่ากันนั้น ประสิทธิภาพในการคูดซับจะขึ้นกับขนาดของแคตไออ่อนนั้นๆ โดยแคตไออ่อนที่มีขนาดเล็กจะเกิดอันตราริริยา กับซีโลไอล์ได้ดีกว่าและถูกคูดซับอยู่ภายในโครงสร้างของซีโลไอล์ได้แข็งแรงกว่าไออ่อนที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งจะสังเกตได้จากค่าพลังงานการคูดซับของแคตไออ่อนพบว่าการคูดซับโลหะแคตไออ่อนที่ตำแหน่ง T1 และ T10 นั้นจะได้ค่าพลังงานการคูดซับของโซเดียมแคตไออ่อน (Na^+) มีมากกว่าพลังงานการคูดซับของโปแทสเซียมแคตไออ่อน (K^+) เนื่องจากระยะห่างระหว่างแคตไออ่อนที่มีขนาดเล็กกับซีโลไอล์ ณ ตำแหน่งที่เป็นประจุลบมีระยะทางต้นกว่าระยะของไออ่อนขนาดใหญ่นั่นเอง โดยรัศมีของตอนของโซเดียมแคตไออ่อนและโปแทสเซียมแคตไออ่อนมีค่าเท่ากับ 1.90 Å และ 2.35 Å ตามลำดับ

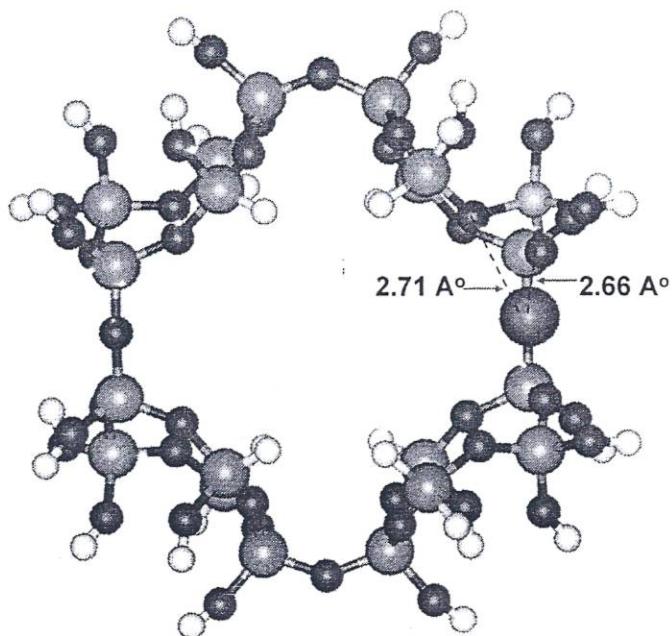


(a)

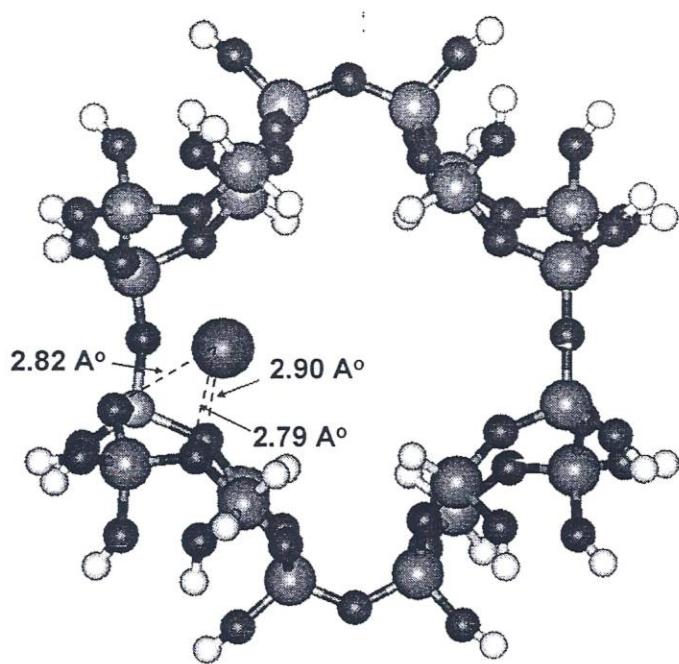


(b)

รูปที่ 6 การคูดซับโซเดียมแแคตไอออน (Na^+) ในโครงสร้างของซีโอลิตเมื่ออะลูมิเนียมอยู่ที่ตำแหน่ง[†]
(a) T1 และ (b) T10



(a)



(b)

รูปที่ 7 การคุณซับโปแทสเซียมแอดต์ไอออน (K^+) ในโครงสร้างของซีโอลิตเมื่ออัลูมิเนียมอยู่ที่ตำแหน่ง (a) T1 และ (b) T10

6. การดูดซับโปรตอน (Proton adsorption)

นอกเหนือจากการดูดซับโลหะแแคติโอลอนแล้วคลินอฟทิลโซไอล์ยังสามารถดูดซับโปรตอนได้ด้วยช่องจ่องผลทำให้โซไอล์มีสมบัติเป็นกรดและใช้เป็นตัวเป็นเร่งปฏิกิริยาเคมีได้ในขณะเดียวกัน โดยตำแหน่งที่มีโปรตอนเกาะอยู่ช่องเป็นบริเวณที่จะว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยานั้นจะอยู่ใกล้กับอะตอมอะลูมิเนียมและจะรักษาตำแหน่ง active site โดยเมื่อกำนัลนาโครงสร้างที่เหมาะสมสำหรับตัวเร่งชนิดนี้ด้วยระบบที่ HF/3-21G จะได้สมบัติทางพลังงานและทางโครงสร้างของสารประกอบนี้ดังแสดงในตารางที่ 5 ข้างต้น จะเห็นว่าตำแหน่งที่มีค่าพลังงานในการเสียโปรตอน (Deprotonation Energy, E_{DP}) ต่ำที่สุดนั้นก็คือที่ตำแหน่ง T6 และ T10 ซึ่งแสดงว่าโปรตอนที่ตำแหน่งนี้สามารถถ่ายโอนให้โนเลกูลอื่นได้ซึ่งจะเป็นผลดีต่อการเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อพิจารณาโครงสร้างโซไอล์ที่พบว่าโปรตอนที่ตำแหน่ง T6 นั้นตำแหน่งของโปรตอนนั้นไม่อยู่ภายในโพรงซึ่งเป็นอุปสรรคในการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นตำแหน่งที่เหมาะสมที่จะเป็นตำแหน่ง active site ในศึกษาในครั้งนี้จึงเป็นโปรตอนที่ตำแหน่ง T10

นอกจากค่าพลังงานของโปรตอนแล้วปัจจัยอื่นๆ ที่สามารถบอกได้ว่าตำแหน่งนั้นสามารถเร่งปฏิกิริยาได้มากน้อยแค่ไหนคือมุมภายในระหว่างอะตอมของ Si-O-Al ที่โปรตอนไปเกาะอยู่และความยาวพันธะหรือระยะห่างระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับโปรตอน ซึ่งเมื่อมุมของ Si-O-Al มีขนาดเล็กซิลิกอนและอะลูมิเนียมซึ่งมีประจุบวกนั้นจะไปหนีบวนทำให้อะตอมของออกซิเจนนั้นมีความเป็นลบมากขึ้นซึ่งความเป็นลบมากนั้นจะทำให้พันธะระหว่างออกซิเจนและโปรตอนแข็งแรงมากขึ้นและโปรตอนจะหลุดได้ยากขึ้น ในทางตรงกันข้ามถ้ามุมของ Si-O-Al มีค่ามากแสดงว่าจะเกิดการเสียโปรตอนได้ง่ายเป็นตัวเร่งที่ดี นอกจานี้เมื่อระยะห่างระหว่างอะตอมของออกซิเจนกับโปรตอนมีค่ามากนั้นแสดงว่าโปรตอนเกิดอันตรกิริยากับออกซิเจนได้ไม่ดีและทำให้เกิดการเสียโปรตอนนั้นได้ง่ายอีกด้วย

ตารางที่ 5 สมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบการดูดซับระหว่างโปรตอนและคลินอฟทิลโซไอล์ ($ZO^- \cdot H^+$)

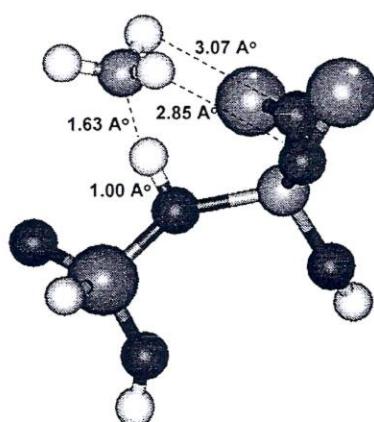
ตำแหน่ง	$r(Si-O)(\text{\AA})$	$r(Al-O)(\text{\AA})$	$r(O-H)(\text{\AA})$	$\angle(Si-O-Al) (\text{ }^\circ)$	E_{DP} (kcal/mol)
T1	1.71	1.82	0.97	128.53	333.29
T2	1.72	1.87	0.97	140.78	326.25
T3	1.59	1.72	0.96	149.08	329.70
T4	1.60	1.71	0.96	148.33	331.23
T5	1.58	1.37	0.96	143.60	335.04
T6	1.58	1.69	0.96	146.08	321.94
T7	1.58	1.70	0.96	146.17	326.69
T8	1.58	1.73	0.96	129.01	333.36
T9	1.60	1.70	0.96	125.16	331.32
T10	1.70	1.86	1.00	137.33	324.88

7. การดูดซับของแอมโมเนียม (NH_3 adsorption)

ในการศึกษาการดูดซับแอมโมเนียมของคลินอพทิลโซไอลต์เป็นตัวอย่างการประยุกต์ใช้ซีโซไอลต์ในการดำเนินต่างๆ โดยเมื่อเกิดการดูดซับแอมโมเนียมภายในโครงสร้างของซีโซไอลต์แล้วจะเกิดการการถ่ายโอน proton จากโครงสร้างของซีโซไอลต์ไปยังโมเลกุลของแอมโมเนียมและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์คือแอมโมเนียมไอออนต่อไป ซึ่งการศึกษานี้จะใช้ระเบียบวิธีในการศึกษาคือ HF/3-21G และ B3LYP/6-31G* โดยได้ผลเป็นดังนี้

(1) การดูดซับแอมโมเนียม

กระบวนการนี้เมื่อเกิดการดูดซับแอมโมเนียมภายในโครงสร้างซีโซไอลต์ซึ่งเกิดจากแรงดึงดูดทางเคมีระหว่างไนโตรเจนอะตอนของแอมโมเนียกับไนโตรเจนอะตอนของซีโซไอลต์และอันตรกิริยาระหว่างไนโตรเจนอะตอนของแอมโมเนียกับส่วนของอะตอมออกซิเจนของซีโซไอลต์ที่ตำแหน่งข้างเคียงซึ่งจะทำให้โครงสร้างที่ได้เสถียรมากยิ่งขึ้นและการศึกษาสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบนี้พบว่าระยะห่างระหว่าง proton กับออกซิเจนภายในโครงสร้างซีโซไอลต์เท่ากับ 1.00 \AA ระยะห่างระหว่าง proton กับไนโตรเจนมีค่าเท่ากับ 1.63 \AA ระยะห่างระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจนเท่ากับ 1.80 \AA ระยะห่างระหว่างซิลิกอนกับออกซิเจนเท่ากับ 1.66 \AA และมีมุมระหว่าง Si-O-Al เท่ากับ 146.9° ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับโครงสร้างของซีโซไอลต์ก่อนที่จะมีการดูดซับแอมโมเนียมพบว่าเมื่อซีโซไอลต์มีการดูดซับแอมโมเนียมแล้ว พบร่วมๆ ระยะห่างระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจนและระยะห่างระหว่างซิลิกอนกับออกซิเจนตื้นลง ส่วนมุมระหว่าง Si-O-Al จะมีขนาดกว้างขึ้น โดยค่าพลังงานการดูดซับแอมโมเนียมเท่ากับ 30.6 kcal/mol และ 25.15 kcal/mol เมื่อศึกษาด้วยระเบียบวิธี HF/3-21G และระเบียบวิธี B3LYP/6-31G* ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 8 และตารางที่ 6

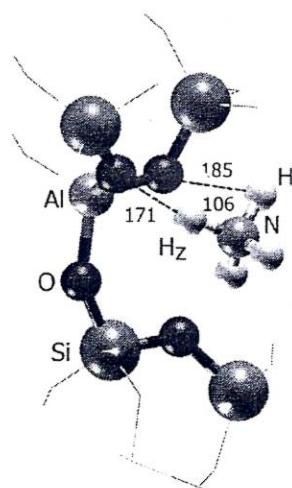


รูปที่ 8 โครงสร้างของสารประกอบ $\text{ZO-H} - \text{NH}_3$

(2) การถ่ายโอน proton

เมื่อเกิดการดูดซับแอมโมเลกุลแอมโมเนียมแล้วจะเกิดการถ่ายโอน proton จากซีโซไอลต์ไปยังโมเลกุลของแอมโมเนียมเกิดเป็นแอมโมเนียมไอออน ซึ่งแอมโมเนียมไอออนนี้จะถูกดูดซับไว้ภายในโครงสร้าง

ของซีโอลิตด้วยแรงทางไฟฟ้าสถิตจึงทำให้ซีโอลิตคุดซับแอมโมเนียมไอออนได้ดีกว่าโนเมเลกุลแอมโมเนียมเนี่ย และจากการศึกษาคุณสมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบนี้พบว่าระยะห่างระหว่างproto-on กับอะลูมิเนียมเท่ากับ 2.47 Å ระยะห่างระหว่างproto-on กับไตรเจนมีค่าเท่ากับ 1.06 Å ระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจนเท่ากับ 1.74 Å ระยะห่างระหว่างชิลิกอนกับออกซิเจนเท่ากับ 1.62 Å และมีมุมระหว่าง Si-O-Al เท่ากับ 139.3° (ดังตารางที่ 6) ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับระยะห่างโครงสร้างที่เป็นคู่ไอออนกับโครงสร้างที่เป็นกลางจะพบว่าโครงสร้างที่เป็นคู่ไอออนจะมีระยะห่างระหว่างอะลูมิเนียมกับออกซิเจนและระยะห่างระหว่างชิลิกอนกับออกซิเจนรวมทั้งหมด Si-O-Al มีขนาดเล็กกว่าด้วยเมื่อเทียบกับโดยค่าพลังงานที่เกิดจากการถ่ายโอนproto-on จากซีโอลิตไปยังโนเมเลกุลแอมโมเนียมมีค่า 43.2 kcal/mol และ 39.0 kcal/mol เมื่อศึกษาด้วยระเบียบวิธี HF/3-21G และ B3LYP/6-31G* ตามลำดับ



รูปที่ 9 โครงสร้างของสารประกอบ $ZO^- \cdots NH_4^+$

ตารางที่ 6 สมบัติทางโครงสร้างของสารประกอบต่างๆ ในแต่ละขั้นตอนการคุดซับแอมโมเนียม

	$r(O-H)$ (Å)	$r(N-H)$ (Å)	$r(Al-O)$ (Å)	$r(Si-O)$ (Å)	$\angle(Al-O-Si)$ (°)
$ZO-H + NH_3$	1.00	-	1.86	1.70	137.33
$ZO-H \cdots NH_3$	1.00*	1.63	1.80	1.66	146.91
$ZO^- \cdots NH_4^+$	1.67	1.06	1.74	1.62	139.33

จากตารางที่ 6 เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานรวมแล้วจะพบว่าระบบที่เป็นการคุดซับแอมโมเนียมไอออนมีความเสถียรมากกว่าระบบที่เป็นการคุดซับแอมโมเนียมและที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการคุดซับแอมโมเนียนนี้เป็นแรงดึงดูดทางเคมีภาระระหว่างอะตอมในไตรเจนของแอมโมเนียมกับproto-onของซีโอลิต ส่วนการคุดซับแอมโมเนียมไอออนเกิดจากแรงดึงดูดทางค้านไฟฟ้าสถิตระหว่างแอมโมเนียมไอออนซึ่งเป็น

ประจุบวกกับออกซิเจนของซีโร่ไอล์ตซึ่งเป็นประจุลบและเมื่อเป็นเช่นนี้จะทำให้พลังงานการคูดซับของเอนมโนเนียมไอออนมีค่าสูงมากกว่าพลังงานการคูดซับของเอนมโนเนียมดังรูปที่ 8 และจากตารางที่ 6 พบว่า ระยะห่างระหว่าง Al-O, Si-O และ Al-O-Si ของสารประกอบการคูดซับเอนมโนเนียมไอออน มีค่าน้อยกว่าของสารประกอบที่เป็นการคูดซับเอนมโนเนียม เพราะว่าเมื่อ proton ของซีโร่ไอล์ตหลุดออกไป ความหนาแน่นของอิเล็กตรอนรอบออกซิเจนจะมีค่ามากขึ้นจึงทำให้เกิดอันตรกิริยากับชิลิกอนและอะลูมิเนียมซึ่งเป็นประจุบวกได้แข็งแรงกว่าเดิมจึงทำให้ระยะห่างของ Al-O และ Si-O ของสารประกอบการคูดซับของเอนมโนเนียมไอออนมีค่าน้อยกว่าท่าที่ได้จากการประกอบการคูดซับของเอนมโนเนียม

สรุปผล

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาเชิงทดลองเกี่ยวกับสมบัติทางโครงสร้างและสมบัติทางพลังงานของซีโอลาร์ต์ธรรมชาติชนิดคลินอฟทิลโล่ໄලต์และสมบัติในการเป็นตัวคูดซับโลหะแคติโอ่อนของซีโอลาร์ต์ด้วยระเบียบวิธีทางเคมีความตัน การศึกษาสมบัติทางโครงสร้างจะศึกษาที่ระดับการคำนวณแบบ HF/3-21G และโครงสร้างของซีโอลาร์ต์จะแทนด้วยแบบจำลองทางเคมีความตันขนาด 20T ซึ่งมีสมบัติเหมือนกับซีโอลาร์ต์ชนิดคลินอฟทิลโล่ໄලต์ที่มีขนาดใหญ่ซึ่งให้ผลการคำนวณที่ถูกต้อง น่าเชื่อถือ ส่วนในการศึกษาสมบัติทางพลังงานนั้นจะทำการศึกษาที่ระดับการคำนวณ B3LYP/6-31G(d)

จากผลการศึกษาโดยอาศัยข้อมูลของสมบัติทางพลังงานพบว่าอะตอมอะลูมิเนียมจะแทนตำแหน่งของซิลิกอนได้ดีที่สุดสองตำแหน่งคือ ตำแหน่ง T1 และ T10 โครงสร้างของซีโอลาร์ต์เมื่อมีการแทนที่ด้วยอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่ง T10 พบว่าพันธะของ Si-O รอบๆตำแหน่ง T10 นั้นมีค่าประมาณ 1.68 \AA ซึ่งใกล้เคียงกับข้อมูลจากการทดลอง ส่วนพันธะของ Al-O มีค่าใกล้เคียงกันคือ 1.71 \AA ขณะที่มุนระหว่าง Si-O-Al มีค่าประมาณ 144° สำหรับโครงสร้างเมื่อมีการแทนที่ด้วยอะตอมอะลูมิเนียมในตำแหน่ง T1 นั้น โครงสร้างที่ได้นั้นจะมีลักษณะใกล้เคียงกับ ตำแหน่งที่ 10 แต่ มุนระหว่าง Si-O-Al จะแคนกว่าเล็กน้อยคือ มีค่าประมาณ 134°

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการคูดซับ โอ่อนบวกโดยไออกอนบวกชั่งประกอบด้วย H^+ Na^+ และ K^+ ที่ระเบียบวิธีการคำนวณแบบ HF/3-21G และ B3LYP/6-31G* พบว่าจากสมบัติทางโครงสร้างและทางพลังงานของโลหะแคติโอ่อนที่ถูกคูดซับบนซีโอลาร์ต์ธรรมชาติชนิดคลินอฟทิลโล่ໄලต์นั้นสามารถอธิบายประสิทธิภาพการคูดซับโลหะแคติโอ่อนของโซเดียมและโพแทสเซียมแคติโอ่อนได้ พบว่า สมบัติทางโครงสร้างและทางพลังงานของสารประกอบที่เกิดขึ้นนี้จะสัมพันธ์กับประจุและขนาดของโลหะที่ถูกคูดซับ จากผลการศึกษาพลังงานการคูดซับของโลหะโซเดียมแคติโอ่อนและโพแทสเซียมแคติโอ่อนของคลินอฟทิลโล่ໄලต์ที่คำนวณได้นั้นมีค่าเท่ากับ 142.3 และ 128.1 กิโลแคลอรี่ต่ำโมลตามลำดับโดยโซเดียมแคติโอ่อนซึ่งมีขนาดเล็กกว่าจะเกิดอันตรายร้ายกับคลินอฟทิลโล่ໄලต์ได้กว่าซึ่งจะเห็นได้จากพลังงานและระยะระหว่างโลหะแคติโอ่อนกับคลินอฟทิลโล่ໄලต์ นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการคูดซับโนเลกุลของแอมโนเนียมและการถ่ายโอนโปรตอนซึ่งทำให้เกิดคู่ไออกอนด้วย โดยกระบวนการถ่ายโอนโปรตอนจากซีโอลาร์ต์ไปยังโนเลกุลของแอมโนเนียนนี้จะทำให้เกิดเป็นแอมโนเนียมแคติโอ่อนขึ้น ซึ่งแคติโอ่อนนี้จะถูกคูดซับไว้ภายในโครงสร้างของซีโอลาร์ต์ด้วยแรงดึงดูดทางไฟฟ้าสถิตและเป็นกระบวนการถ่ายพลังงานซึ่งมีค่าเท่ากับ 13.5 กิโลแคลอรี่ต่ำโมล นอกจากนี้ยังพบว่าการคูดซับโนเลกุลแอมโนเนียมจะทำให้โครงสร้างของคลินอฟทิลโล่ໄලต์เปลี่ยนแปลงไปเล็กน้อย

ເອກສານຂໍ້າງອີງ (Reference)

1. A. Cincotti, A. Mamelì, A.M. Locci, R. Orru' and G. Cao, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1074-1084.
2. M.A. Hernandez, L. Corona and A.I. Gonzalez, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 2908-2916.
3. M. Johnson, D. O'Connor, P. Barnes, C.R.A. Catlow, S.L. Owens, G. Sankar, R. Bell, S.J. Teat and R. Stephenson, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 942-951.
4. H. Choo, S. B. Hong and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 7730-7738.
5. H. Choo and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 6353-6360.
6. R. R.-Salvador, A. Gomez, D.W. Lewis, C.R.A. Catlow, L.M.R.-Albelo, L. Monterod and G.R.-Fuentes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 1803-1813.
7. H. Choo, A.M. Prakash, Z. Zhu and L. Kevan, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 3608-3615.
8. R. R.-Salvador, D.W. Lewis, J. R.-Soneira, G. R.-Fuentes, L.R. Sierra and C.R.A. Catlow, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 8417-8425.
9. A. Lam and A. Rivera, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2006**, *49*, 181-186.
10. A. Lam, A. Rivera and G. R.-Fuentes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, *49*, 157-162.
11. R. R.-Salvador, A. Gomez, W. Lewis, C.R.A. Catlow, L. R.-Aibelo and G. R.-Fuentes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2000**, *2*, 1803-1813.
12. Ath. Godelitsas and Th. Armbruster, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2003**, *61*, 3-7.
13. C. Inntam, P. Pungpo, N. Saengsuwan, *The 32nd Congress on Science and Technology of Thailand*, October 12-16, 2006.
14. A.D. Becke. *Phys. Rev. A*, **1988**, *38*, 3098; *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
15. C. Lee, W. Yang and R.G. Parr. *Phys. Rev. B*, **1988**, *37*, 785.
16. Gaussian 03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M.

- A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
17. K. Koyama, and Y. Takeuchi, *Z. Kristallogr.*, 1977, **145**, 216-239.
18. A. Galarnau, F. Di Renzo, F. Faujula and J. Vedrine (Editors), *Studies in Surface Science and Catalysis 135: Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsvier Science, 2001, 13-27.
19. X. S.-Monfort, M. Sodupe, V. Branchadell, J. Sauer, R. Orlando and P. Ugliengo, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3539-3545.
20. H.K. Beyer, P.A. Jacobs and J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1976, **73**, 1111.

ภาคผนวก

1. บทความที่เผยแพร่แล้ว

- 1) Chan Inntam, **Siriporn Jungsuttiwong** and Nikorn Saengsuwan, An Adsorption of Metal Cations on a Natural Zeolite: A Density Functional Theory (DFT) Study, The 3rd UBU Research Conference, July 28 - 29, 2009, Sunee Grand Hotel & Convention Center, Ubon Ratchathani, Thailand, (Poster presentation).
- 2) Chan Inntam, **Siriporn Jungsuttiwong**, Nikorn Saengsuwan, "The Na⁺, K⁺ and NH₄⁺ Adsorptions on a Natural Zeolite-Clinoltilolite: A First-Principles Theoretical Study", German-Thai Symposium on Nanoscience and Nanotechnology, September 27-28, 2007, The Tide Resort, Bangsaen Beach, Chonburi, Thailand (Proceeding).

2. ตารางเปรียบเทียบกิจกรรมและการดำเนินงานที่วางแผนงานวิจัย ไว้กับผลการดำเนินการงาน

กิจกรรม (ตามแผน)	ผลที่คาดว่าจะได้รับ (ตามแผน)	ผลการดำเนินงาน	หมายเหตุ*
1. สืบค้นโครงสร้างพื้นฐานของซีโอไอล์ต์ ชนิดคลินอฟทิลโอลิเต (Clinoptilolite, HEU) เพื่อเป็นข้อมูลในการศึกษา	1. ข้อมูลทาง X-ray ของโครงสร้างของซีโอไอล์ต์ชนิดคลินอฟทิลโอลิเต	1. เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงาน	
2. ศึกษาความเสถียรของโครงสร้างซีโอไอล์ต์ชนิดคลินอฟทิลโอลิเตเมื่อเกิดการแทนที่ของอะตอนอะลูมิเนียมในตำแหน่งของอะตอนชิลิกอนในโครงสร้าง	1. แบบจำลองโครงสร้างของคลินอฟทิลโอลิเตที่สามารถใช้แทนซีโอไอล์ต์จริงได้	1. เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงาน	
3. ศึกษาการแทนที่ของโครงสร้างซีโอไอล์ต์เมื่อเกิดการแทนที่ของอะตอนอะลูมิเนียมในตำแหน่งของอะตอนชิลิกอนในโครงสร้าง	1. ตำแหน่งที่เหมาะสมของอะตอนอะลูมิเนียมในโครงสร้างของคลินอฟทิลโอลิเต 2. สมบัติทางโครงสร้างของคลินอฟทิลโอลิเตที่มีอะตอนอะลูมิเนียมอยู่ 3. สมบัติทางโครงสร้างของคลินอฟทิลโอลิเตที่มีอะตอนอะลูมิเนียมอยู่	1. เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงาน 2. เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงาน 3. เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงาน	
4. ศึกษาการดูดซับของไอออนบวก คือ H ⁺ Na ⁺ และ K ⁺ โดยใช้การคำนวนแบบ Density Function Theory (DFT)	1. สมบัติทางโครงสร้างและพลังงานของสารประกอบการดูดซับ 2. โครงสร้างที่เหมาะสมของสารประกอบการดูดซับ	1. เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงาน	
5. ศึกษาการดูดซับของโมเลกุลของ	1. โครงสร้างที่เหมาะสมและสมบัติ	1. เป็นไปตามวัตถุ	

แอมโนมเนีย โดยใช้การคำนวณแบบ Density Function Theory (DFT)	ทางโครงสร้างและทางพลังงานของสารประกอบการคุณชั้บ	ประสงค์ของงาน	
5. วิเคราะห์ผลที่ได้จากการศึกษารวมรวมและเขียนรายงาน	รายงานฉบับสมบูรณ์	1. เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของงาน	

3. รายงานการเงิน

รายการ	ปีงบประมาณ 2550
ก. หมวดครุภัณฑ์	
เครื่องคอมพิวเตอร์ PCs (Pentium 4 3.0 MHz) จำนวน 2 เครื่อง	53,500
รวม	53,500
ข. หมวดค่าใช้สอย	
ค่าจ้างเหมาพิมพ์รายงานและทำรูปเล่มงานวิจัย	2,000
ค่าเดินทางเพื่อสืบค้นข้อมูลในการทำการวิจัยที่กรุงเทพ	13,404
ค่าติดต่อสื่อสาร	1,000
รวม	16,404
ค. หมวดค่าตอบแทน	
ค่าตอบแทนนักวิจัย	20,000
รวม	20,000
ง. หมวดค่าวัสดุ	
ค่าวัสดุคอมพิวเตอร์และวัสดุสำนักงาน	10,000
ค่าถ่ายเอกสาร	96
รวม	10,096
รวมทั้งสิ้น	100,000

An Adsorption of Metal Cations on a Natural Zeolite: A Density Functional Theory (DFT) Study

Chan Inntam,^{1,*} Siriporn Jungsuttiwong,¹ and Nikorn Saengsuwan¹

¹Computational Chemistry Research Unit (CCRU), Chemistry Department, Faculty of Science
Ubon Ratchathani University, Warinchamrap, Ubon Ratchathani, THAILAND
E-mail: ichan@sci ubu.ac.th

Introduction

Clinoptilolite(HEU) type zeolites have been widely used in many applications such as catalysis, soil amendment, contaminant remediation, and nuclear waste treatment. To understand chemical processes involving clinoptilolites in both nature and applied technologies, their thermodynamic data are indispensable. In this work, we focus on the structural and energetic properties of adsorption complex between NH_3 molecule and clinoptilolite. Also, the adsorption of cations, Na^+ and K^+ , are investigated for exploring the adsorption efficiency.

Computational Details

The calculations were carried out by the density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G(d) level of calculation. A 20T cluster model ($\text{Si}_{10}\text{AlO}_{45}\text{H}_{32}$) was used to represent the structural framework of clinoptilolite. The 20T cluster model used in this study has already taken into account the essential short-range effects of the electrostatic potential from zeolite framework. For the geometry optimization and the adsorption studies, the terminated H atoms were kept fixing throughout the studies for retaining the zeolite framework.

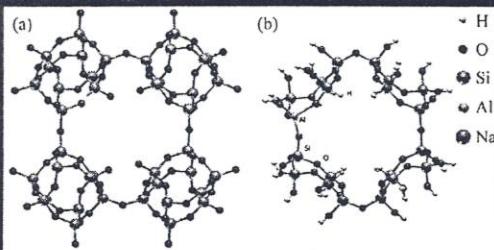


Figure 1. Cluster model representing the clinoptilolite structures: (a) a unit cell of clinoptilolite; (b) a 20T cluster model with substituted Al atom.

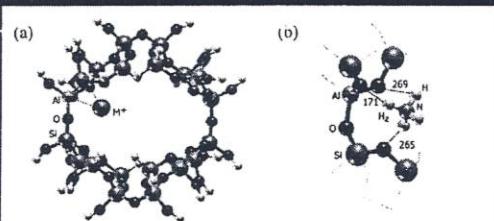


Figure 2. (a) Adsorption complex presenting the location of cation in the zeolite framework; (b) Optimized geometry of ion-paired complex.

Results and Discussion

The adsorption energies of Na^+ and K^+ ions are calculated to be 142.3 kcal mol⁻¹ and 128.1 kcal mol⁻¹ at B3LYP/6-31G(d) level for Na^+ and K^+ , respectively. The adsorption of Na^+ ion is stronger than that of K^+ because of the smaller of ionic radii. These results agree with the distance between cation and O atoms. The distances between Na^+ and the closest oxygen atoms obtained from an adsorption complex are 227, 230 and 230 pm. While such cation distances observed from the adsorption complex of K^+ ion are longer.

For ammonia adsorption complex, we found that the nitrogen atom of ammonia interacts with acidic proton of zeolite with 163 pm of N-H distance. The calculated adsorption energy of NH_3 is 252 kcal mol⁻¹ at B3LYP/6-31G(d) level. The acidic proton from zeolite transfers to ammonia molecule and forms the ion-paired complex. The ammonium ion (NH_4^+) locates in zeolite framework with the distance of 171 and 185 pm from oxygen atoms of zeolite framework. These hydrogen bonds and the electrostatic interaction between two species play an important role for stabilizing the ion-paired complex in zeolite framework.

Table 1. Selected parameters of the cations-zeolite adsorption complexes, ZOH-M⁺ (M = Na and K).

	Na ⁺	K ⁺
r(Al-O), pm	174	172
r(M ⁺ -O), pm	227, 230, 230	273, 287, 287
q _{M⁺} , e	0.33	0.46
E _{ad} , kcal mol ⁻¹	142.3	128.1

Conclusion

The interaction of cation and zeolite depends on the size of cation. For the univalent cation, e.g. Na^+ and K^+ , the smaller cation interacts strongly with O atom of the zeolite framework. Consequently, the calculated adsorption energy of Na^+ ion is stronger than that of K^+ ion. For ammonia adsorption, the acidic proton of zeolite transfers to ammonia molecule and forms the ion-paired complex, e.g. ZO⁻ and NH₄⁺). The hydrogen bonds and the electrostatic interaction between the ammonium ion and zeolite play an important role for stabilizing the ion-paired complex in zeolite framework.

Acknowledgments

This work was supported by the Division of Research Promotion and RCHPC, Ubon Ratchathani University.

References

1. A. Lam and A. Rivera, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **49**, 181-186.
2. A. Cincotti, A. Mameli, A.M. Locci, R. Orru and G. Cao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 1074-1084.
3. X. S.-Monfort, M. Sodupe, V. Branchadell, J. Sauer, R. Orlando and P. Ugliengo, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3539-3545.

Ref No. F006

The Na^+ , K^+ and NH_4^+ Adsorptions on a Natural Zeolite – Clinoptilolite: A First-Principles Theoretical Study

CHAN INNTAM,^{1,c} SIRIPORN JUNGSUUTTIWONG,¹ NIKORN SAENGSUWAN,¹

¹Computational Chemistry Research Unit, Chemistry Department, Faculty of Science, Ubon Ratchathani University, Warinchamrap, Ubon Ratchathani 34190 THAILAND

^cTo whom correspondence should be addressed. E-mail:inntam@gmail.com; Fax: 045-288379; Tel. 045-288379

Summary

A theoretical investigation on structural and energetic properties of ammonia adsorption on Clinoptilolite has been studied by using density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G(d) level of calculation. A Clinoptilolite structure is represented by 20T quantum cluster model throughout the study. The adsorptions of metal cations, Na^+ and K^+ , are also considered to elucidate the efficiency of cation adsorption in the framework of natural zeolite. The adsorption energies of Na^+ and K^+ ions are calculated to be 142.3 and 128.1 kcal mol⁻¹, respectively. The distances between Na^+ ion and oxygen atoms of zeolite framework are closer than those of K^+ ion due to the smaller size of ionic radii. For NH_3 adsorption, the nitrogen atom of ammonia interacts with acidic proton of zeolite by the distance of 163 pm. The calculated adsorption energy of NH_3 on zeolite is 25.2 kcal mol⁻¹. The acidic proton from zeolite transfers to ammonia molecule and forms the ion-paired complex. This proton transfer process is an exothermic process corresponding to the energy of 13.5 kcal mol⁻¹. Our results are in good agreement with the periodic calculation and experimental TPD data.

Keywords : Clinoptilolite, Density Functional Theory (DFT), ammonia adsorption, computational nanotechnology.

INTRODUCTION

Clinoptilolite (HEU) is a natural zeolite comprising a microporous arrangement of silica and alumina tetrahedral. It has the complex formula: $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca})_{2-3}\text{Al}_3(\text{Al}, \text{Si})_2\text{Si}_{13}\text{O}_{36} \cdot 12(\text{H}_2\text{O})$. Use of clinoptilolite in industry and academia focuses on its ion exchange properties having a strong exchange affinity for ammonia (NH_3).¹⁻³ It increases the flow ability of feeds. It allows better performance of the intestinal micro flora. It improves faces consistency and reduces diarrhea. Also, it binds mycotoxins and aflatoxins in the feed and the digestive system.⁴⁻⁶ However, these applications require a detailed knowledge of both the framework and the extra-framework structure of such material. Indeed, most of the chemical properties strongly depend on the incorporation of Al atoms and the charge-compensating extra-framework cations. Nowadays, first-principles electronic structure calculations enable one to explore separately governing factors and to provide complementary knowledge for improving our understanding of any properties of zeolite.⁷ In previous study,⁸ the location of substituted Al atom were found to be the T10 site of the 20T cluster model. However, the efficiency of cation adsorption is not yet reported in the system of such cluster.

In this work, we focus on the structural and energetic properties of adsorption complex between NH_3 molecule and clinoptilolite. To elucidate the most stable geometry of adsorption complex, the location of substituted-Al atom within the framework has been studied. Also, the adsorption of cations, Na^+ and K^+ , are investigated for exploring the adsorption efficiency.

COMPUTATIONAL DETAILS

The calculations were carried out at the density functional theory (DFT) combined with hybrid exchange-correlation functional B3LYP⁹⁻¹⁰ implemented in Gaussian 03.¹¹ We employed the 6-31G(d) basis set which contained the polarized function for the heavy atoms. A 20T cluster model ($\text{Si}_{19}\text{AlO}_{45}\text{H}_{33}$) represented the structural framework of clinoptilolite (HEU) as shown in Figure 1. The 20T cluster is considered to be large enough for exploring the adsorption of cation within the zeolite framework rather than the previous 5T and 10T cluster. The oxygen atoms were terminated by H atoms in the same direction with Si atom presented in the zeolite from work. For the geometry optimization and the adsorption studies, the terminated H atoms were kept fixing throughout the studies for retaining the zeolite framework. The 20T cluster model used in this study has already taken into account the essential short-range effects of the electrostatic potential from zeolite framework. This electrostatic potential plays an important role in stabilizing the ionic complexes.

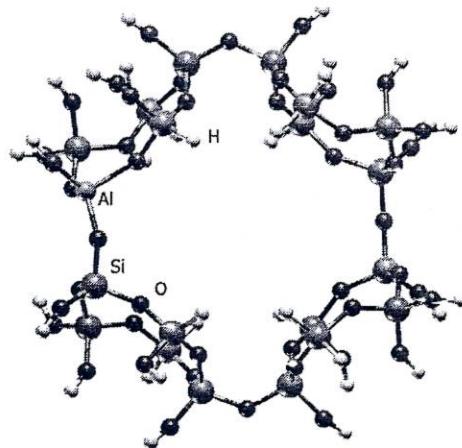


Figure 1. A 20T of quantum cluster model used for representing the clinoptilolite framework.

RESULTS and DISCUSSION

We present our results in three sections. First, the calculated structure of 20T cluster model of clinoptilolite is summarized. We then discuss the location and distribution of cations within the 20T cluster. Finally, we report the adsorption of ammonia in the clinoptilolite relevant to the structural and energetic properties.

1. The quantum cluster model of clinoptilolite

In the first section, we show the proper quantum cluster model for representing the clinoptilolite structure. Table 1 lists the optimized parameters of the different cluster models. We found that the calculated properties are in agreement with experimental data¹² and other groups.^{2,3} The changes of the optimized structures can be neglected for the Si-O and Al-O distances. In particularly, the structural properties of acidic proton which govern the efficiency of cationic exchange for all three systems are similar. The changes of the O-H distance and Si-O-Al angle are really small, only 1 pm and 1 degree for the O-H distance and Si-O-Al angle, respectively.

In spite of the optimized structures of these three different models are close together, the proper model should be fit with all systems in this study. As we focus on the study the location and the adsorption of NH₃ molecule in the framework of zeolite, therefore the 20T cluster model which is large enough for describing the pore and any event in the pore of clinoptilolite framework.

Table 1. Calculated structural parameters of different sizes of the quantum cluster model of clinoptilolite. All calculations were done at B3LYP/6-31G(d) level.

parameters	Cluster model			Experimental data ^{12,13}
	20T (Si ₁₉ AlO ₄₅ H ₃₃)	10T (Si ₉ AlO ₂₁ H ₁₉)	5T (Si ₄ AlO ₈ H ₁₃)	
r _{avg} (Si-O) ^a , pm	162	163	167	160-170
r(Si-O), ^b pm	171	171	170	-
r(Al-O), pm	194	193	194	-
r(O-H), pm	99	99	100	-
∠(Si-O-Al), °	140	140	139	-

^a the average o distances f Si-O distances.

^b the distances of Si and O atom which connects to acidic proton.

2. Adsorptions of Na⁺ and K⁺ ions

We devote this section to explore the efficiency of cations adsorptions on clinoptilolite. Both of Na⁺ and K⁺ cations were considered here. The extra-framework locations of Na⁺ and K⁺ ions were studied as well as the energetic properties. Figure 2 shows the adsorption complex of Na⁺ and K⁺ with 20T cluster. We found that the cations locate close to oxygen atom nearby the Al. From the Mulliken population analysis, the cation and Al atoms possess positive charges while the oxygen atom shows negative charges. It implies that there is electron transfer from Al atom to cause the negative oxygen atom. Therefore, the cationic species prefer to attack at the oxygen atom. Moreover, the charges of cation are less positive in the adsorption complex. However, there is no evidence concerning the electron

At the beginning of the reaction, the NH_3 interacts with the Brønstead acid site of zeolite. We found that the adsorption complex of NH_3 and zeolite presents the interaction of nitrogen with acidic proton of zeolite by 163 pm. By using the B3LYP/6-31G(d) level of calculation, the calculated adsorption energy of NH_3 is 25.2 kcal mol⁻¹. The nitrogen atom forms a bond with acidic proton by using the lone paired electron. From our study, the geometry of zeolite changes during the adsorption of NH_3 . The Al-O and Si-O distances shorten by 6 and 4 pm due to the increasing of electron density over Al atom. Consequently, the bonding of oxygen atom and the neighbor atoms, Al and Si, in zeolite framework is stronger. Not only the bonds shorten, but also the corresponding change of Si-O-Al angle is found. This angle is changed from 147 to 139 degrees after the deprotonation of zeolite.

The reaction energy of reaction 1, the formation of NH_4^+ ion, is 34.5 kcal mol⁻¹ with respect to the isolated species of NH_3 and 20T cluster. Then, the product was formed by the transfer of proton from zeolite to NH_3 molecule and lead to the formation of NH_4^+ ion. This process is an exothermic reaction corresponding to the energy of 13.5 kcal mol⁻¹. The NH_4^+ species presents within the framework by the interaction of two H atoms to oxygen atoms of zeolite. The acidic proton bonded with nitrogen by 106 pm and interacts with oxygen atom by 171 pm. Moreover, another H atom of NH_4^+ interacts with oxygen atom of zeolite by 185 pm. It is also worth to note that the H bonding between the NH_4^+ ion and zeolite play an important role for this complex as well as the electrostatic interaction. These effects stabilize and retain the ion-paired complex within zeolite framework.

Based on the thermodynamic observable, the most abundant form of the ammonia adsorption complex is the ion-paired form, $\text{ZO}^- \cdots \text{NH}_4^+$. This result agrees with the work of P. Ugliengo et al.¹⁴ using the ONIOM2 scheme. They found the adsorption of NH_3 in acidic chabazite takes place through an ion pair ($\text{NH}_4^+ \cdots \text{CHA}^-$) structure with the computed adsorption energy being -32 kcal mol⁻¹. Moreover, our estimated energy of 144 kJ mol⁻¹ is in good agreement with the values of -154 to -164 kJ mol⁻¹ based on Beyer et al.'s TPD data.¹⁵

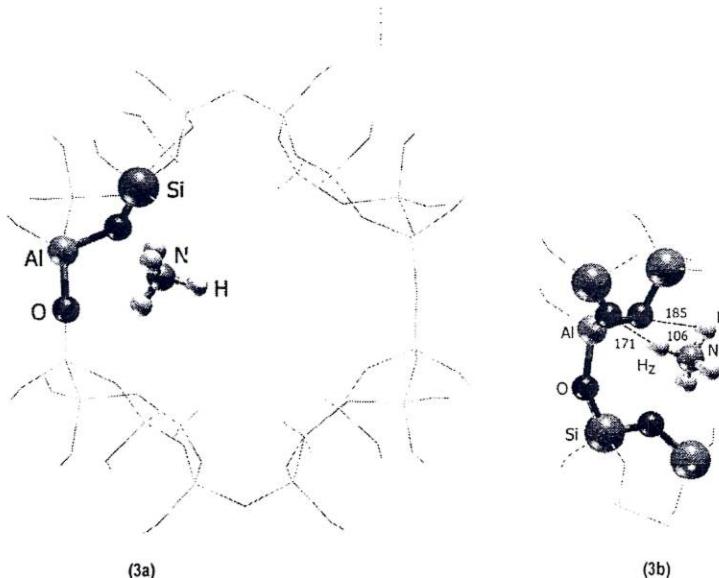


Figure 3. Illustration of NH_3 adsorption in zeolite framework; (3a) an adsorption complex of NH_4^+ -20T cluster model inside the framework, (b) selected structural geometry of adsorption complex.

CONCLUSION

A theoretical investigation on structural and energetic properties of ammonia adsorption on clinoptilolite (HEU) has been studied by using the density functional theory (DFT) at B3LYP/6-31G* level of calculations. A Clinoptilolite structure is represented by 20T quantum cluster model throughout the study. In this work we focus on the adsorption of ammonia in the clinoptilolite relevant to the structural and energetic properties. Also, the location and distribution of cations within the 20T cluster is studied as well as the optimized structure of 20T cluster model of clinoptilolite. We found that the substitution of Si atom by Al atom is favorable at the T10 sites within the framework of 20T cluster model. Consequently, the Brønstead acid site which is an active site of 20T cluster is formed at oxygen atom nearby such Al atom. This acid size shows the optimum structural properties with the OH distance of 99 pm and the angle between Si-O-Al of 137.3 degree. Moreover, the efficiency for the cations adsorption of clinoptilolite was studied by Na^+ and K^+ . We found that the adsorption energies of Na^+ and K^+ ions are strong. The calculated energies at

B3LYP/6-31G* level are 142.3 kcal mol⁻¹ and 128.1 kcal mol⁻¹, for Na⁺ and K⁺ respectively. The adsorption of Na⁺ ion is stronger than that of K⁺ because of the smaller of ionic radii. These results agree with the distance between cations and O atoms. The distances between Na⁺ and the closest oxygen atoms of adsorption complex are 227, 230 and 230 pm. While the distances between K⁺ and the closest oxygen atoms are larger than those of Na⁺ complex (273, 287 and 287 pm). For ammonia adsorption complex, we found that the nitrogen atom of ammonia interacts with acidic proton of zeolite by 163 pm. The calculated adsorption energy of NH₃ is 25.2 kcal mol⁻¹ at B3LYP/6-31G(d) level. The acidic proton from zeolite transfers to ammonia molecule and forms the ion-paired complex. This process is exothermic corresponding to the energy of 13.5 kcal mol⁻¹. The ammonium ion (NH₄⁺) locates in zeolite framework with the distance of 171 and 185 pm from oxygen atoms of zeolite. These hydrogen bonds and the electrostatic interaction between two species play an important role for stabilizing the ion-paired complex in zeolite framework. This ion-paired form of adsorption complex is also found by the periodic calculation and experimental TPD data.

LITERATURE CITED

- A. Lam and A. Rivera, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2006, **49**, 181-186.
 A. Lam, A. Rivera and G. R.-Fuentes, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2001, **49**, 157-162.
 A.R. R.-Salvador, A. Gomez, W. Lewis, C.R.A. Catlow, L. R.-Albelo and G. R.-Fuentes, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 1803-1813.
 A. Cincotti, A. Mameli, A.M. Locci, R. Orru and G. Cao, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2006, **45**, 1074-1084.
 Alh. Godelitasas and Th. Armbruster, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2003, **61**, 3-7.
 M. Johnson, D. O'Connor, P. Barnes, C.R.A. Catlow, S.L. Owens, G. Sankar, R. Bell, S.J. Teat and R. Stephenson, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 942-951.
 C. Inntam, P. Pungno, N. Saengsuwan, *The 32nd Congress on Science and Technology of Thailand*, October 12-16, 2006.
 N. Saengsuwan, Special Project for Graduate Student, Ubon Ratchathani, 2007.
 A.D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098; *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5648.
 C. Lee, W. Yang and R.G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785.
 Gaussian 03, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
 K. Koyama, and Y. Takeuchi, *Z. Kristallogr.*, 1977, **145**, 216-239.
 A. Galarraga, F. Di Renzo, F. Fajula and J. Vedrine (Editors), *Studies in Surface Science and Catalysis 135: Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century*, Elsvier Science, 2001, 13-27.
 X. S.-Monfort, M. Sodupe, V. Branchadell, J. Sauer, R. Orlando and P. Ugliengo, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3539-3545.
 H.K. Beyer, P.A. Jacobs and J.B. Uytterhoeven, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1976, **73**, 1111.

Acknowledgments

This work is supported by the Division of Research Promotion, Ubon Ratchathani University. The Office of Computer and Networking, Ubon Ratchathani University, is also acknowledged for providing software and computing facilities. C.I. thanks the Mekong Regional Studies Institute, Ubon Ratchathani University, for the support of a grant.