บทความวิจัย

การดูดซับแอมโมเนียบนโครงสร้างซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 โดยระเบียบวิธี ONIOM

The Adsorption of Ammonia on The H-ZSM-5 Zeolite: An ONIOM Study

ยะโก๊ะ ขาเร็มดาแบะ[1*] และอุษา อ้นทอง[2]

Yako Karemdabeh[1*] and Usa Onthong

บทคัดย่อ

การศึกษาการดูดซับแอมโมเนียบนโครงสร้างซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 เป็นตัวดูดซับด้วยวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ โดยใช้ระเบียบวิธี ONIOM คำนวณแบบ Hartree-Fock (HF) และ Density Functional Theory (DFT) ที่ระดับการคำนวณ HF/6-31G(d,p) และ B3LYP/6-31G(d,p) มีค่าพลังงานการดูดซับ (adsorption energy) เท่ากับ -16.18, -17.06 kcal/mol สำหรับแบบจำลอง 5T-quantum cluster และ 12T ONIOM2 model (T= tetrahedron) มีค่าพลังงานการดูดซับ (adsorption energy) เท่ากับ -23.59, -24.41 kcal/mol ตามลำดับ โดยแอมโมเนียจะถูก H-ZSM-5 โปรโตเนตที่อะตอมไนโตรเจนของแอมโมเนีย ส่งผลให้อะตอมไนโตรเจนมีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนลดลง จากการคำนวณสนับสนุนว่าซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 สามารถดูดแอมโมเนียได้ ซึ่งผลการคำนวณที่ได้มีความสอดคล้องกับผลการทดลอง

คำสำคัญ : การดูดซับ เคมีคอมพิวเตอร์ ซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5

[1] อาจารย์ สาขาวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยอิสลามยะลา ปัตตานี 94160

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Islamic Yala University, Phattani, 94160

* Corresponding author : โทรศัพท์/โทรสาร 0-7341-8651 E-mail: yakotsu088@hotmail.com

[2] ผศ. ดร. หน่วยวิจัยเคมีคอมพิวเตอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ พัทลุง 93110

Asst. Prof. Dr., Computational Chemistry Research Unit, Faculty of Science, Thaksin University, Phatthalung, 93110

Abstract

An ONIOM (Our-own-N-layered Integrated molecular Orbital + molecular Mechanics) method has been employed to investigate the interaction of ammonia on H-ZSM-5 zeolite using Hartree-Fock (HF) and density functional theory (DFT) approaches. Full optimization of all clusters and their complexes were optimized at HF/6 -31G(d,p) and B3LYP/6-31G(d,p) theoretical levels. The adsorption energy of NH_3 on H-ZSM-5 calculated by the 5T quantum cluster is -16.18, -17.06 kcal/mol, whereas, the 12T ONIOM2 model gives the adsorption energy of -23.59, -24.41 kcal/mol, respectively. The reaction mechanism of ammonia on H-ZSM-5 is found to bound to the Bronsted acid site of H-ZSM-5. The result of adsorption process indicates that the ammonia is preferentially bonded to the Bronsted acid site of H-ZSM-5. Our findings are in agreement with experimental data.

Keywords : Adsorption, Computational Chemistry, H-ZSM-5 Zeolite, ONIOM

คำนำ

ปัญหาทางด้านสิ่งแวดล้อมในปัจจุบันโดยเฉพาะในพื้นที่ภาคใต้ที่ประชากรส่วนใหญ่ประกอบอาชีพทำสวนยางพารา ซึ่งถือได้ว่ากระบวนการผลิตยางพาราเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดน้ำเน่าเสีย เนื่องจากน้ำเสียที่ได้จากกระบวนการผลิตยางแผ่นในโรงงานอุตสาหกรรมมีสารประกอบแอมโมเนีย และซัลไฟด์ ในปริมาณที่สูง ซึ่งจะส่งผลทำให้เกิดกลิ่นเหม็นในบริเวณใกล้เคียง และทำให้ดินเปรี้ยว เสื่อมคุณภาพจนไม่สามารถนำไปใช้ประโยชน์เพื่อการเพาะปลูกได้ จนกลายเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมอย่างรุนแรงในปัจจุบัน ดังนั้นน้ำเสียจากกระบวนการผลิตยางแผ่น ที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการบำบัดมาก่อน จะส่งผลเสียต่อเนื่องมาสู่คนและสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ทั้งทางตรงและทางอ้อม อย่างไรก็ตามสารประกอบแอมโมเนียในน้ำเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิตยางแผ่นนั้นมีวิธีการบำบัดด้วยกันหลายวิธี เช่น การใช้วัสดุดูดซับที่มีราคาถูก มาเป็นตัวดูดซับสารประกอบแอมโมเนียในน้ำเสียจากการผลิตยางแผ่น จึงมีแนวคิดในการบำบัดน้ำเสียที่มีสารประกอบแอมโมเนียปนเปื้อน โดยใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติเป็นตัวดูดซับ [1] ซึ่งเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่อาจจะนำมาใช้แก้ปัญหาในส่วนของน้ำเสียได้

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตโครงสร้างของซีโอไลต์มีลักษณะเป็นรูพรุนสม่ำเสมอจำนวนมาก จึงมีคุณสมบัติในการดูดซับ ตลอดจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและแลกเปลี่ยนไอออน อาจจะมีโซเดียมและแคลเซียมเป็นส่วนประกอบ (Na_2O,AlO_3,$nSiO_2$,xH_2O) เป็นโครงสร้างที่มีรูพรุนและช่องว่างหรือโพรงที่ต่อเชื่อมกันอย่างเป็นระเบียบในสามมิติ จึงมีคุณสมบัติในการดูดซับตลอดจนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและแลกเปลี่ยนไอออน [2] ซึ่งการศึกษาความสามารถในการดูดซับแอมโมเนียด้วยวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ เป็นการทำนายความเป็นไปได้ในการเกิดอันตรกิริยาระหว่างสารประกอบแอมโมเนียกับซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 โดยระเบียบวิธี ONIOM เพื่อสร้างความเชื่อมั่นและเป็นข้อมูลเชิงทฤษฎี [3] ในการศึกษาความสามารถในการ ดูดซับแอมโมเนีย ในน้ำตัวอย่างและน้ำเสียจากกระบวนการผลิตยางแผ่น โดยการนำเอาศาสตร์ทางด้านเคมีคอมพิวเตอร์มาใช้ศึกษา ทำนาย ตรวจสอบประสิทธิภาพ และความเป็นไปได้ของการใช้ซีโอไลต์บำบัดแอมโมเนียก่อนที่จะทำการทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อเป็นแนวทางในการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการกำจัดแอมโมเนียที่ปนเปื้อนในน้ำทิ้งและประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียที่มีแอมโมเนียปนเปื้อนอยู่ เพื่อช่วยลดปัญหาการปนเปื้อนของแอมโมเนียที่ปล่อยลงสู่แหล่งน้ำธรรมชาติให้มีคุณภาพดีขึ้น ลดปัญหามลพิษและรักษาสิ่งแวดล้อม

อุปกรณ์และวิธีการ

วิธีดำเนินการวิจัย

ตอนที่ 1 ระเบียบวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ โดยมีวิธีการดังนี้

1. เลือกโปรแกรม ระเบียบวิธีการคำนวณและ basis set ที่เหมาะสม ซึ่งในการคำนวณครั้งนี้เลือกใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Gaussian (g03) ใช้ระเบียบวิธีการคำนวณ 2 แบบ คือ HF กับ DFT และ basis set คือ 6-31G(d,p) :UFF

2. สร้าง Input file ตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับ โดยตัวดูดซับเป็นซีโอไลต์ ชนิด H-ZSM-5 จำนวน 2 โครงสร้าง คือ 5T และ 12T ซึ่งสามารถเป็นตัวแทนของซีโอไลต์ธรรมชาติได้ และตัวถูกดูดซับเป็นแอมโมเนีย (NH3) ซึ่งเป็นตัวแทนของแอมโมเนียน้ำเสียได้ โดยการคำนวณใช้ระเบียบวิธีการคำนวณแบบ ONIOM2(HF/6-3G(d,p) :UFF) และ ONIOM2 (B3LYP/6-31G(d,p) :UFF) ประกอบด้วย 4 Input file [2] คือ

2.1 NH_3

2.2 H-ZSM-5; 5T, 12T

2.3 [NH_3]/[H-ZSM-5]; 5T-quantum cluster

2.4 [NH_3]/[H-ZSM-5]; 12T ONIOM2

3. คำนวณโครงสร้างและพลังงานการดูดซับของระบบการดูดซับแอมโมเนียด้วยซีโอไลต์ ชนิด H-ZSM-5 [4]

4. การวิเคราะห์ข้อมูลและคุณสมบัติต่างๆ โครงสร้างที่ได้จากการคำนวณ จะนำมาวิเคราะห์ถึงความเป็นไปได้ในการเกิดการดูดซับระหว่างโครงสร้างของตัวดูดซับ (สารประกอบแอมโมเนีย) โดยใช้หลักการของการคำนวณแบบ ONNIOM2 คือเป็นการคำนวณใน 2 ระดับชั้น กล่าวคือชั้นในหรือบริเวณที่สามารถเกิดอันตรกิริยาได้สูงกว่าจะใช้วิธีการคำนวณแบบสูงกว่าบริเวณชั้นนอกซึ่งเป็นบริเวณที่เกิดอันตรกิริยาได้น้อยกว่า โดยพิจารณาความยาวพันธะ และมุม ที่เปลี่ยนแปลงไปร่วมกับการพิจารณาพลังงานของระบบได้โดยใช้สมการ

$$E_{ONNIOM2} = E_{LOW}^{Real} - (E_{High}^{Cluster} + E_{Low}^{Cluster}) \quad [5]$$

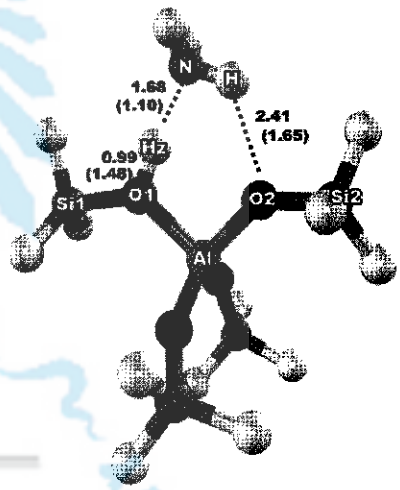
ผลการวิจัยและอภิปรายผล

ผลการคำนวณ และการวิเคราะห์ข้อมูล

การเกิดอันตรกิริยาของแอมโมเนียบนโครงสร้างซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 โดยเปรียบเทียบผลของระเบียบวิธีการ HF กับ DFT(B3LYP) โดยใช้ basis set 6-31G(d,p)

การดูดซับสารประกอบแอมโมเนียบน HZSM-5 ซีโอไลต์

1.อันตรกิริยาระหว่าง [NH_3]/[H-ZSM-5], 5T -quantum cluster : HF/6-31G(d,p) และ B3LYP/6-31G (d,p) (ภาพที่ 1)



HF/6-31g(d,p

Total energy = -1761.17 a.u.

Binding energy = -16.18 kcal/mol

B3LYP/6-31g(d,p)

Total energy = -1766.04 a.u.

Binding energy = -17.06 kcal/mol

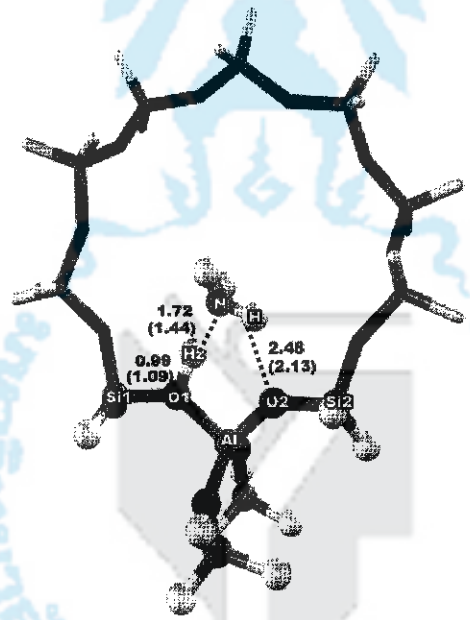
ภาพที่ 1 แสดงโครงสร้างแสดงอันตรกิริยาระหว่าง NH3 กับ H-ZSM-5 zeolite; 5T cluster พลังงานที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p)

จากโครงสร้างแสดงอันตรกิริยาระหว่าง NH_3 กับ H-ZSM-5 zeolite; 5T cluster พลังงานที่ได้จากการคำนวณ

ด้วยระเบียบวิธี HF/6-31G(d,p), B3LYP/6-31G(d,p) มีค่าพลังงานของระบบ $[NH_3]$/[H-ZSM-5];5T cluster เท่ากับ -1761.17 a.u., -1766.04 a.u. พลังงานการดูดซับ (adsorption energy) เท่ากับ -16.18 kcal/mol, -17.06 kcal/mol ตามลำดับ และบริเวณที่เกิดปฏิกิริยาคือบริเวณอะตอมไนโตรเจน (N) ของแอมโมเนียกับอะตอมไฮโดรเจน (Hz) ของซีโอไลต์มีความยาวพันธะ N-Hz เท่ากับ 1.68 Å, 1.10 Å และอะตอมออกซิเจนที่ 2 (O2) ของซีโอไลต์กับอะตอมไฮโดรเจน (H) ของแอมโมเนียมีความยาวพันธะ O2-H เท่ากับ 2.41 Å, 1.65 Å ตามลำดับ

2. อันตรกิริยาระหว่าง $[NH_3]$/[H-ZSM-5],12T -ONIOM model : ONIOM2(HF/6-31g(d,p):UFF) และ ONIOM2(B3LYP/6-31g(d,p):UFF) (ภาพที่ 2)

จากโครงสร้างแสดงอันตรกิริยาของระบบ $[NH_3]$ /[H-ZSM-5], 12T-ONIOM model พลังงานที่ได้จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี ONIOM2(HF/6-31g(d,p):UFF), ONIOM2(B3LYP/6-31g(d,p):UFF) มีค่าพลังงานของระบบเท่ากับ -1760.43 a.u., -1765.29 a.u. พลังงานการดูดซับ (adsorption energy) เท่ากับ -23.59 kcal/mol, -24.41 kcal/mol บริเวณที่เกิดปฏิกิริยาคือบริเวณอะตอมไนโตรเจน (N) ของแอมโมเนียกับอะตอมไฮโดรเจน (Hz) ของซีโอไลต์มีความยาวพันธะ N-Hz เท่ากับ 1.72 Å, 1.44 Å และอะตอมออกซิเจนที่ 2 (O2) ของซีโอไลต์กับอะตอมไฮโดรเจน (H) ของแอมโมเนียมีความยาวพันธะ O2-H เท่ากับ 2.48 Å, 2.13 Å ตามลำดับ



ONIOM2(HF/6-31g(d,p):UFF)
Total energy = -1760.43 a.u.
Binding energy = -23.59 kcal/mol

ONIOM2(B3LYP/6-31g(d,p):UFF)
Total energy = -1765.29 a.u.
Binding energy = -24.41 kcal/mol

ภาพที่ 2 แสดงโครงสร้างที่เสถียรที่สุดของอันตรกิริยาระหว่าง กับ H-ZSM-5 zeolite, 12T-ONIOM model (a) ภาพด้านหน้า NH_3/H-ZSM-5 (b) ภาพด้านข้าง NH_3/H-ZSM-5 จากการคำนวณด้วยระเบียบวิธี ONIOM2(HF/6-31g(d,p):UFF) และคำนวณด้วยระเบียบวิธี ONIOM2(B3LYP/6-31g(d,p):UFF)

ตารางที่ 1 แสดงผลของขนาดโครงสร้าง (framework) เปรียบเทียบระเบียบวิธีการแบบ HF กับ B3LYP โดยใช้ basis set 6-31G(d,p) ระเบียบต่อพลังงานการดูดซับ ระหว่าง NH_3 กับ H-ZSM-5 zeolite

Framework	Adsorption energies (kcal/mol)	
	5T	12T
Full HF/6-31G(d,p)	-16.18	-
Full B3LYP/6-31G(d,p)	-17.06	-
ONIOM2(HF/6-31G(d,p):UFF)	-	-23.59
ONIOM2(B3LYP/6-31G(d,p):UFF)	-	-24.41

ตารางที่ 2 แสดงความยาวพันธะและมุมที่ได้จากการคำนวณในระบบ NH3 กับ H-ZSM-5 zeolite คำนวณด้วยระเบียบวิธี ONIOM2(HF/6-31g(d,p):UFF) และ ONIOM2(B3LYP/6-31g(d,p):UFF)

Parameters	**5T**				**12T**			
	HF/6-31G(d,p)		**B3LYP/6-31G(d,p)**		**HF/6-31G(d,p):UFF**		**B3LYP/6-31G(d,p):UFF**	
(Å)	**Isolated**	**Complex**	**Isolated**	**Complex**	**Isolated**	**Complex**	**Isolated**	**Complex**
Distances								
O1-Hz	0.995	0.994	0.963	1.481	1.007	0.991	0.969	1.096
Al-O1	1.817	1.817	1.855	1.758	1.835	1.792	1.834	1.780
Si1-O1	1.665	1.665	1.691	1.635	1.666	1.666	1.675	1.661
Al-O2	1.691	1.691	1.692	1.747	1.695	1.676	1.688	1.697
Si2-O2	1.593	1.593	1.616	1.621	1.603	1.593	1.597	1.612
N-Hz	1.681	1.682	1.311	1.059	1.458	1.713	1.416	1.443
O2-H	2.411	2.397	1.178	1.655	1.492	2.460	1.369	2.130
N-H	1.003	1.003	1.000	1.059	1.028	1.002	1.000	1.021
Angles								
∠ Si1-O1-Al	130.627	130.749	131.338	127.745	131.821	136.707	130.885	136.060
∠ Si2-O2-Al	137.141	136.972	132.548	133.624	135.282	143.394	134.474	140.795
∠ O1-Al-O2	94.690	94.668	90.263	94.531	91.595	97.833	90.448	96.139
∠ Hz-N-H	96.808	96.250	110.916	95.174	109.644	97.341	116.317	96.437
∠ O2-H-N	120.487	121.217	132.704	145.496	125.795	120.057	121.417	126.597

สรุปผลการวิจัย

การศึกษาการดูดแอมโมเนียบน H-ZSM-5 zeolite ด้วยวิธีการคำนวณทางเคมีคอมพิวเตอร์ โดยใช้ระเบียบวิธี ONIOM คำนวณแบบ HF และ DFT (B3LYP) ที่ระดับการคำนวณ HF/6-31G(d,p) และ B3LYP/6-31G(d,p) มีค่าพลังงานการดูดซับ (adsorption energy) เท่ากับ -16.18, -17.06 kcal/mol สำหรับแบบจำลอง 5T-quantum cluster และ 12T: ONIOM2 model มีค่าพลังงานการดูดซับ เท่ากับ -23.59, -24.41 kcal/mol ตามลำดับ โดยเกิดปฏิกิริยาบริเวณอะตอมออกซิเจนของซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 ซึ่งเป็นบริเวณที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอนสูง ประจุลบของแอมโมเนียจะดูดยึดอยู่กับประจุบวกของโปรตอนของซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 และเมื่อ extended structure ของซีโอไลต์จาก 5T เป็น 12T พบว่าความสามารถการดูดซับของแอมโมเนียบนโครงสร้างซีโอไลต์ 12T > 5T ซึ่งพลังงานการดูดซับจะขึ้นอยู่กับโครงสร้างที่จำเพาะเจาะจงของซีโอไลต์ [3] และเมื่อใช้ระเบียบวิธีคำนวณแบบ HF และ DFT พบว่าความสามารถในการดูดซับแบบ DFT > HF ผลที่ได้จากการคำนวณสนับสนุนว่าระบบมีการดูดซับแอมโมเนียบนโครงสร้างซีโอไลต์ชนิด H-ZSM-5 ได้ ซึ่งงานวิจัยนี้เป็นการคำนวณในระดับโครงสร้างหรือโมเลกุลของการดูดซับแอมโมเนียด้วยซีโอไลต์ ซึ่งสามารถทราบถึงพลังงานการดูดซับในระบบ ลักษณะโครงสร้างหรืออะตอมที่เกิดอันตรกิริยาระหว่างตัวดูดซับและตัวถูกดูดซับได้ และผลการคำนวณที่ได้มีความสอดคล้องกับผลการทดลอง [6]

คำขอบคุณ

หน่วยวิจัยเคมีคอมพิวเตอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยทักษิณ และศูนย์นาโนเทคโนโลยี แห่งมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

[1] Yasyerli, S., Ar, I., Dogu, G. and Dogu, T. (2002). **Chemical engineering and Processing: Removal of hydrogen sulfide by clinoptiolite in a fixed bed adsorber.** 28 January. Turkey: Ankara.

[2] Kokotailo, G.T., Lawton, S.L., Olson, D.H. and Meier, W.M. (1978). Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5. **Nature. 272,** 2-15.

[3] Namuangruk, S., Tantanak, D. and Limtrakul, J. (2006). Application of ONIOM calculations in the study of the effect of the zeolite framework on the adsorption of alkenes to ZSM-5. **Journal of Molecular Structure. 256,** 113-121.

[4] Ebner, C., Onthong, U. and Probst. M. (2005). Computational study of hydrated phosphate anions. **Journal of Molecular Liquids. 118,** 15–25.

[5] Dapprich, S., Komaromi, I., Byun, K.S., Morokuma, K. and Frisch, M. (1999). A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. **Journal of Molecular Structure. (Theochem).461-462,** 1-21.

[6] อุษา อ้นทอง นินนาท์ โชติบริบูรณ์ และธัญญา พันฤทธิ์ดำ. (2543). **การบำบัดแอมโมเนียจากน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมอาหารทะเลแช่แข็งในจังหวัดสงขลาด้วยซีโอไลต์.** งานวิจัยทางเคมีภาควิชาเคมี และภาควิชาชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์: มหาวิทยาลัยทักษิณ.