ซีโอไลท์ (Zeolite)

สุนี ลาวัณยากุล

ซีโอไลท์เป็น crystalline hydrous aluminiumsilicate ของ alkali และ alkali earth metals ได้แก่ โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม สตรอนเทียม และแบเรี่ยม ได้มีการค้นพบซีโอไลท์ครั้งแรกเมื่อ พ.ศ. 2299 โดย Cronstedt เขาพบว่าเมื่อให้ความร้อนกับสารที่เป็นผลึกชนิดหนึ่ง เมื่อนำไปใส่ในน้ำจะให้ฟองคล้ายน้ำเดือดจึงให้ชื่อว่า Zeolite ซึ่งมาจากภาษากรีก 2 คำคือ Zeo = boil และ lite = stone

ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลท์ ประกอบด้วยโมเลกุลที่เชื่อมต่อกันเป็น three dimentional net work ของ SiO_4 และ AlO_4 tetrahedra มีสูตรโมเลกุลดังนี้ $M_{x/n}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]\ WH_2O$ (M เป็น alkali หรือ alkali earth แคทอิออน n เป็นวาเลนซีของแคทอิออน อัตราส่วน y/x เป็นจำนวนตัวเลขตั้งแต่ 1-5 W เป็นจำนวนโมเลกุลของน้ำ)

โครงสร้างของซีโอไลท์เป็นแบบเปิด ประกอบไปด้วย channels และ interconnected void จำนวนมาก ซึ่งมีแคทอิออน และโมเลกุลของน้ำเกาะเชื่อมอยู่ภายใน แคทอิออนนี้สามารถแลกเปลี่ยนกับแคทอิออนอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น ion exchanger เมื่อโมเลกุลของน้ำผ่านเข้ามาในช่องว่างทำให้อิออนที่อยู่ในสารละลายสามารถแลกเปลี่ยนกับอิออนที่อยู่ในโครงสร้างได้ คุณสมบัติดังกล่าวนำไปใช้ในขบวนการ water softening และ water treatment ปฏิกิริยานี้ซีโอไลท์จะแลกเปลี่ยน Na^+ กับ Ca^{++} ที่มีอยู่ในน้ำกระด้าง ในขณะที่ปล่อยให้น้ำกระด้างไหลผ่านเม็ดของซีโอไลท์ ดังนั้นน้ำที่ผ่านออกมาจะมีปริมาณ Na^+ เพิ่มขึ้น ก็จะเป็นการป้องกันการเกิดตะกรันขึ้น นอกจากนี้โลหะหนักอื่น ๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ อิออน ก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน

ซีโอไลท์เมื่อได้รับความร้อน โมเลกุลของน้ำภายในช่องว่างจะหลุดออกมาและน้ำจะระเหยออกมาอย่างต่อเนื่อง โดยโครงสร้างของโมเลกุล (dehydrated structure) ไม่เปลี่ยนแปลง หรือบุบสลาย และหลังจากการ dehydration แล้ว ช่องว่างในโครงสร้างโมเลกุลสามารถถูกเติมด้วยน้ำได้เช่นเดิม ซึ่งเรียกว่า reversible dehydration

ซีโอไลท์ได้ชื่อว่าเป็น Molecular sieve เนื่องจากโมเลกุลมีช่องว่างที่สม่ำเสมอจำนวนมาก ซึ่งสามารถแสดงคุณสมบัติคล้าย sieve บนโมเลกุล มีขนาดของช่องว่างที่สม่ำเสมอ 3A - 10A ซึ่งต่างจากสารดูดซับอื่น เช่น activated carbon, activated alumina, silica gel ซึ่งไม่มีโครงสร้างเป็น crystal structure และช่องว่างระหว่างโมเลกุลไม่สม่ำเสมอ อาจมีขนาดตั้งแต่ 20A - 50A หรือ 20 - 1000A

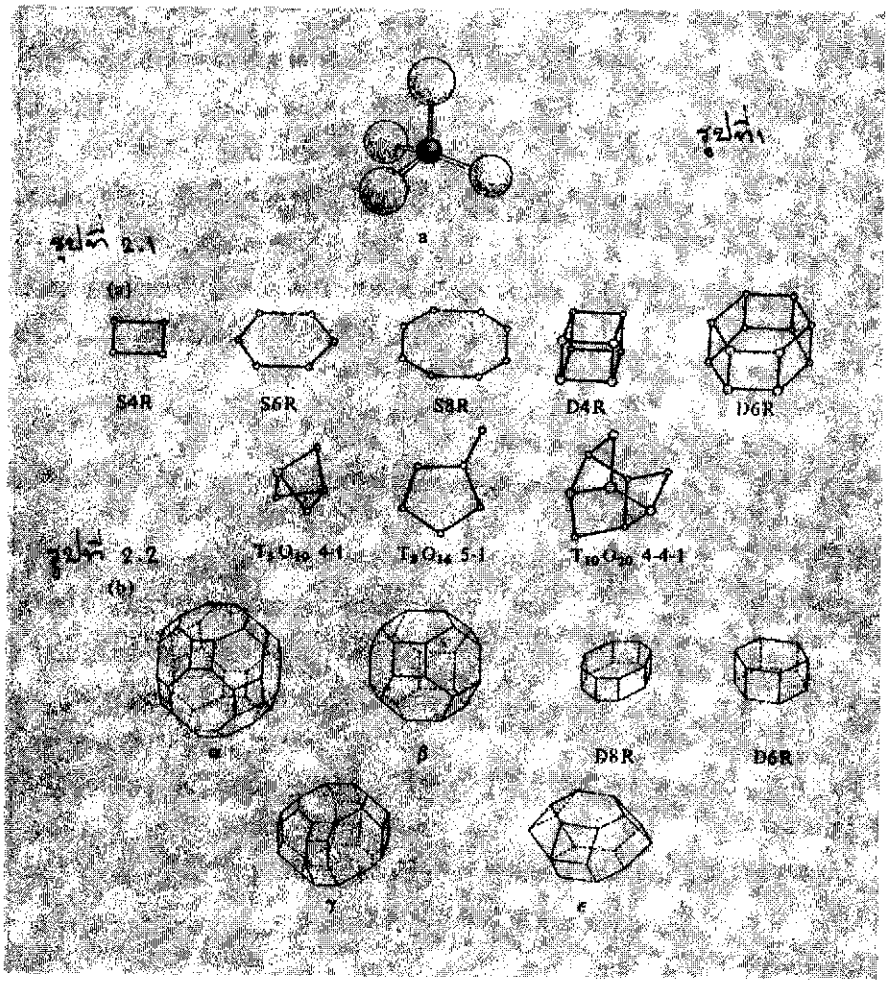
ซีโอไลท์แสดงคุณสมบัติเป็นสารดูดซับ (adsorbent) ที่ดี สามารถแยกก๊าซ และไอของผสม เช่น แอมโมเนีย ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นต้น ขบวนการ adsorption จะขึ้นอยู่กับโครงสร้างของซีโอไลท์ และขนาดโมเลกุลของ adsorbent

โครงสร้างของซีโอไลท์

ซีโอไลท์มีโครงสร้างพื้นฐาน (sub unit หรือ primary unit) เป็น tetrahedra ของ SiO_4 และ AlO_4 (รูปที่ 1) แต่ละ sub unit จะเชื่อมต่อกันเป็น frame work เรียกว่า secondary building unit (SBU) ในแบบต่าง ๆ เช่น single 4-ring (S4R), single 6-ring (S6R), double 4-ring (D4R), double 6-ring (D6R), complex 4-1 (T_5O_{10} unit), complex 5-1 (T_8O_{16} unit), complex 4-4-1 ($T_{10}O_{20}$ unit) (รูปที่ 2.1)

ในบางกรณีจะเชื่อมต่อเป็น frame work แบบ polyhydral เช่น octahedral ที่มี configuration α, β, γ, ε (รูปที่ 2.2)

ซีโอไลท์มีทั้งที่พบตามธรรมชาติ (natural หรือ mineral zeolite) และที่สังเคราะห์ขึ้น (synthetic zeolite) แต่ละชนิดจะมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ที่พบตามธรรมชาติมีมากกว่า 35 ชนิด ส่วนซีโอไลท์สังเคราะห์มีถึงประมาณ 100 ชนิด เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน ดังนั้นจะมีคุณสมบัติทางเคมีและฟิสิกส์แตกต่างกัน โครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลท์จะมีความสัมพันธ์กับคุณสมบัติต่าง ๆ ดังนี้



1. High degree of hydration
2. Low density and large void volume when dehydrated
3. Stability of crystal structure
4. Cation exchange properties
5. Uniform molecular sized channels
6. Various physical properties
7. Adsorption of gas and vapour
8. Catalytic properties

ซีโอไลท์ธรรมชาติ (Natural zeolite)

ซีโอไลท์ธรรมชาติพบทั้งที่อยู่บนผิวโลกและใต้มหาสมุทร จะพบมากในโพรงของหินบาซอลท์ และหินภูเขาไฟ (Volcanic rock)

ซีโอไลท์ที่พบตามธรรมชาติมีอยู่ประมาณ 34 ชนิด ได้มีการให้ชื่อของซีโอไลท์ที่ค้นพบแต่ละชนิดตามคุณสมบัติ เช่น โครงสร้าง และองค์ประกอบ Stibite เป็นซีโอไลท์ที่พบครั้งแรกโดย Cronstedt ในปี พ.ศ. 2299

ซีโอไลท์ธรรมชาติเดิมนำมาใช้ประโยชน์ในการก่อสร้าง ในทางอุตสาหกรรมใช้เป็น filler ในอุตสาหกรรมกระดาษ หลังจากได้ค้นพบคุณสมบัติการเป็น molecular sieve และ ion exchanger จึงได้นำมาใช้เป็น molecular sieves adsorbent ในอุตสาหกรรมแยกก๊าซธรรมชาติ และแยกแอมโมเนียในขบวนการกำจัดน้ำเสีย เป็นต้น

ชื่อซีโอไลท์ธรรมชาติที่ได้ค้นพบ 34 ชนิด และสูตรเคมีแสดงในตารางที่ 1

ซีโอไลท์สังเคราะห์ (Synthetic zeolite)

ซีโอไลท์สังเคราะห์เป็นซีโอไลท์ที่เตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีโดยมีการควบคุมสภาวะเพื่อให้เกิดผลึกจำนวนมากขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ได้แก่ Zeolite A, Zeolite X, Zeolite Y, Zeolite L, Zeolite F, Zeolite M เป็นต้น

สภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยามีดังนี้

1. สารเริ่มต้น ได้แก่ Coprecipitated gel หรือ amorphous solids เช่น silica gel, metakaolin, silicic acid

2. สารที่ให้ความเป็นด่างในปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในรูปของ alkali metal hydroxide หรือด่างแก่อื่น ๆ เช่น NaOH, LiOH, KOH, $Ca(OH)_2$, $Ba(OH)_2$ เป็นต้น การที่จะใช้สารใดขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลท์ที่จะเตรียม

3. การควบคุมอุณหภูมิและความดันที่มีสภาวะอิ่มตัวด้วยไอน้ำ ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 175°ซ. หรือ 300°ซ.

4. มีประสิทธิภาพในการทำให้อิ่มตัวสูงจนสามารถเกิดผลึกได้จำนวนมาก ซึ่งอาจใช้เวลาตั้งแต่ 2-3 ชั่วโมงจนถึงหลายวัน

ปฏิกิริยาการเตรียม zeolite crystal เป็นดังนี้

$$NaOH\,(aq) + NaAl(OH)_4(aq) + Na_2SiO_3(aq)$$
$$\downarrow \quad T_1 \cong 25°C$$
$$[Na_a(AlO_2)_b(SiO_2)_c.NaOH.H_2O]\ gel$$
$$\downarrow \quad T_2 \cong 25 - 175°C$$
$$Na_x\,[(AlO_2)_x(SiO_2)y]\,.\,mH_2O + Solution$$

(zeolite crystal)

ประโยชน์ของซีโอไลท์

ซีโอไลท์สังเคราะห์มีประโยชน์และถูกนำมาใช้มากกว่าซีโอไลท์ธรรมชาติ เนื่องจากมีองค์ประกอบที่สม่ำเสมอ มีโครงสร้างแน่นอนและค่อนข้างบริสุทธิ์ มีสารปนเปื้อนน้อย เช่น เหล็ก ซีโอไลท์ธรรมชาติจะมีเหล็กปนเปื้อนอยู่มากกว่า ปัจจุบันซีโอไลท์มีประโยชน์และมีบทบาทในอุตสาหกรรมหลายด้านดังนี้

1. ใช้เป็นสาร Adsorbent ในการแยกและทำให้บริสุทธิ์ในขบวนการอุตสาหกรรมทางเคมี เช่น ใช้ในขบวนการ drying ของ natural gas แยก CO_2 และสารประกอบ sulphur จาก natural gas แยกสารที่ทำให้เกิดมลภาวะ เช่น SO_2, NO_2, แยก O_2 จากอากาศ เป็นต้น

2. ใช้เป็นสาร Catalyst ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ เช่น ใช้เป็น cracking catalyst

ในอุตสาหกรรมน้ำมัน ใช้เป็น catalyst ในปฏิกริยาการเปลี่ยน methanol เป็น gasoline

3. ใช้เป็น Ion exchange เช่น แยกสาร radioisotope จากกากของเสีย กำจัดแอมโมเนียในน้ำทิ้ง กำจัดสารโลหะหนัก เช่น ตะกั่ว เหล็ก ปรอท แมงกานีส ใช้เป็น detergent builder เป็นต้น

เนื่องจากซีโอไลท์มีมากมายหลายชนิด และมีโครงสร้างที่แตกต่างกับซีโอไลท์แต่ละชนิดจึงมีคุณสมบัติเหมาะในการใช้งานแตกต่างกัน ดังนั้นเมื่อจะนำไปใช้งานในด้านใด จึงควรศึกษาคุณสมบัติให้เหมาะสมก่อน เพื่อให้สามารถใช้งานได้ถูกต้อง และมีประสิทธิภาพสูงสุด

ตัวอย่างของชนิดซีโอไลท์กับการนำไปใช้งานที่เหมาะสม แสดงในตารางที่ 2

เอกสารอ้างอิง

1. Breck, Donald W. Zeolite Molecular sieves
2. F.Ramoa Ribeiro, Zeolite : Science & Technology

ตารางที่ 1

ซีอซีโอไลท์	ปีค.ศ.ที่ค้นพบ	สูตรทางเคมี
Analcime	1784	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{32}] \cdot 16H_2O$
Bikitaite	1957	$Li_2[(AlO_2)_2(SiO_2)_4] \cdot 2H_2O$
Brewsterite	1822	$(Sr, Ba, Ca)_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 10H_2O$
Chabazite	1772	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$
Clinoptilolite	1890	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{30}] \cdot 24H_2O$
Dachiardite	1905	$Na_5[(AlO_2)_5(SiO_2)_{19}] \cdot 12H_2O$
Edingtonite	1825	$Ba_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_6] \cdot 8H_2O$
Epistilbite	1823	$Ca_3[(AlO_2)_6(Sio_2)_{18}] \cdot 18H_2O$
Erionite	1890	$(Ca, Mg, K_2, Na_2)_{4.5}[(AlO_2)_9(SiO_2)_{27}] \cdot 27H_2O$
Faujasite	1842	$(Na_2, K_2, Ca, Mg)_{29.5}[(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}] \cdot 235H_2O$
Ferrierite	1918	$Na_{1.5}Mg_2[(AlO_2)_{5.5}(SiO_2)_{30.5}] \cdot 18H_2O$
Garronite	1962	—
Gismondine	1816	$Ca_4[(AlO_2)_8(Sio_2)_8] \cdot 16H_2O$
Gmelinite	1807	$Na_8[(AlO_2)_8(Sio_2)_{16}] \cdot 24H_2O$
Gonnardite	1896	$Na_4Ca_2[(Alo_2)_8(Sio_2)_{12}] \cdot 14H_2O$
Harmotome	1775	$Ba_2[(Alo_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 12H_2O$
Herschelite	1925	—
Heulandite	1801	—
Kehoeite	1893	—
Laumontite	1785	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{46}] \cdot 16H_2O$
Levynite	1825	$Ca_3[(AlO_2)_6(Sio_2)_{12}] \cdot 18H_2O$
Mesolite	1813	$Na_{16}Ca_{16}[(AlO_2)_{48}(Sio_2)_{72}] \cdot 64H_2O$
Mordenite	1864	$Na_8[(AlO_2)_8(SiO_2)_{40}] \cdot 24H_2O$
Natrolite	1758	$Na_{16}[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}] \cdot 16H_2O$
Offrenite	1890	$(K_2, Ca)_{2.7}[(AlO_2)_{5.4}(SiO_2)_{12.6}] \cdot 14H_2O$
Paulingite	1960	$(K_2, Na, Ca, Ba)_{76}[(AlO_2)_{152}(SiO_2)_{520}] \cdot 700H_2O$
Phillepsite	1824	$(K, Na)_{10}[(AlO_2)_{10}(SiO_2)_{22}] \cdot 20H_2O$
Scolecite	1801	$Ca_6[(AlO_2)_{16}(SiO_2)_{24}] \cdot 24H_2O$
Stellerite	1909	—
Stilbite	1756	$Ca_4[(AlO_2)_8(SiO_2)_{36}] \cdot 28H_2O$
Thomsonite	1801	$Na_4Ca_8[(AlO_2)_{20}(SiO_2)_{20}] \cdot 24H_2O$
Viseite	1942	—
Wairakite	1955	—
Yugawaralite	1952	$Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_{12}] \cdot 8H_2O$

ตารางที่ 2

คุณสมบัติการใช้งาน	ชนิดของซีโอไลท์
แยกสาร Radioisotope Cs^{++}, Sr^{++}	Linde AW - 500
	mordenite
	Clinoptilolite
แยกแอมโมเนียจากน้ำเสีย	Linde F, Linde W
	Clinoptilolite
Detergent builder	Zeolite A, Zeolite X