

بررسی کارایی نانوجندسازهای $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ و MoO_3/Clin در فرایند جذب/اکسایش کاتالیستی تیوفن

معصومه خاتمیان^{۱*}، زهرا چناری^۲، آذین یآوری^۳، بهارک دیوبند^۳، زیبا کریمی^۴، ساسان محمدزاده^۴، بهارک مردانگاهی^۴ و سارا فضلی شکوهی^۵

۱. استاد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۲. کارشناسی ارشد شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۳. دکتری شیمی معدنی، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران.
۴. کارشناسی ارشد مهندسی شیمی، شرکت گاز استان آذربایجان شرقی، تبریز، ایران.
۵. کارشناسی ارشد مهندسی نانومواد، دانشکده مواد، دانشگاه صنعتی سهند، تبریز، ایران.

دریافت: دی ۱۴۰۱ بازنگری: فروردین ۱۴۰۲ پذیرش: اردیبهشت ۱۴۰۲



10.30495/JACR.2023.1976957.2083



20.1001.1.27835324.1402.17.2.4.0

چکیده

در این پژوهش از کلینوپتیلولیت (Clin) معدن منطقه میانه در استان آذربایجان شرقی برای تهیه نانوجندسازها استفاده شد. اکسیدهای Mn_2O_3 و MoO_3 با روش تلقیح بر زئولیت اسیدشویی شده، بارگذاری و نانوجندسازهای $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ و MoO_3/Clin با ۱۸٪ وزنی از اکسیدهای مربوط تهیه شدند. جندسازهای تهیه شده با روش‌های XRD، FT-IR، SEM و EDS مطالعه و شناسایی شدند. حضور الگوهای مربوط به اکسیدهای Mn_2O_3 و MoO_3 در الگوی XRD جندسازها و وجود نانوذره‌های به تقریب کروی با اندازه کمتر از ۱۰۰ نانومتر در تصاویر SEM مربوط، سنتز جندسازهای یادشده را تأیید کرد. فعالیت کاتالیستی نانوجندسازها در حذف تیوفن با روش جذب/اکسایش و تأثیر نوع حلال، دما و اکسیدکننده بر بازده حذف بررسی شدند. نتیجه‌ها نشان دادند که جندساز $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ عملکرد بهتری نسبت به MoO_3/Clin در حذف کاتالیستی تیوفن دارد. افزون‌براین، افزایش دما و استفاده از NaClO به عنوان اکسیدکننده، عملکرد آن را در حذف تیوفن بهبود بخشید. بیشترین بازده حذف تیوفن برای جندساز $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ در دمای ۲۹۸ کلین در حلال آب و اتانول و در حضور اکسنده به دست آمد که برابر با ۶۶٪ بود. با تغییر حلال از یک حلال قطبی (آب و اتانول) به حلال غیر قطبی (نرمال هگزان) بازده حذف، کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: MoO_3 ، تیوفن، کلینوپتیلولیت، کامپوزیت.

مقدمه

ترکیب‌های گوگردی آلوده‌کننده شامل SO_2 ، COS ، H_2S و مرکاپتان‌ها موجب سمیت و مشکل‌های فراوان خوردگی در تجهیزات صنعتی می‌شوند. مرکاپتان‌ها با فرمول عمومی RSH به صورت ترکیب‌های با جرم مولکولی کم (C1-C4) و بیشتر راست‌زنجیر در گاز حضور دارند، در حالی که بنزین و ستون‌های میانی تقطیر، شامل مرکاپتان‌های شاخه‌دار و سنگین هستند. [۱ تا ۳]. یکی از راه‌های اساسی در صنعت گاز برای رعایت ایمنی و تشخیص سریع و به موقع نشت گاز، بودار کردن آن با مرکاپتان‌ها است. بودارکننده‌ها از سه گروه ترکیب‌های سولفیدی شامل آلکیل مرکاپتان‌ها، آلکیل سولفیدها و سولفیدهای حلقوی تشکیل شده‌اند. به طور کلی در ایران از دو نوع بودارکننده استفاده می‌شود که با توجه به ویژگی‌های گاز طبیعی و سایر شرایط انتخاب شده‌اند. این بودارکننده‌ها تیوفن ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$) و مشتق‌های آن و مخلوطی از مرکاپتان‌ها که حدود ۸۰٪ آن ایزوپروپیل مرکاپتان است، هستند.

تیوفن یک ناجورحلقه آروماتیک پنج عضوی شامل گوگرد است که در برخی فرآورده‌های طبیعی یافت می‌شود. واکنش‌پذیری شیمیایی آن از حضور ابر الکترونی π در ساختار و انرژی رزونانس آن که حدود 20 kcal/mol است، ناشی می‌شود. تیوفن و مشتق‌های آن مانند بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن که به طور گسترده در ترکیب‌های زیستی و دارویی، آفت‌کش‌ها و ... وجود دارد، توانایی تشکیل پیوند کوئوردیناسیونی بین گوگرد و فلزهای واسطه را دارند که با الکترون‌دهندگی استخلاف‌های تیوفن قدرت پیوند افزایش می‌یابد [۴ و ۵]. برای فرایند جذب تیوفن به وسیله ترکیب‌های فلزهای واسطه می‌توان سازوکاری همانند برهم‌کنش π -کمپلکس در نظر گرفت. در این برهم‌کنش، جزء σ پیوند از همپوشانی بین اوربیتال‌های مولکولی اولفین‌ها یا آروماتیک‌ها با بیرونی‌ترین اوربیتال s خالی فلز تشکیل می‌شود. از طرف دیگر جزء π پیوند همزمان از طریق پیوند π برگشتی یعنی

برهم‌کنش الکترون‌های اوربیتال d فلز به اوربیتال‌های ضد پیوندی π^* خالی ماده جذب‌شونده تشکیل می‌شود [۶]. روش‌های بسیاری برای حذف ترکیب‌های گوگردی مانند جذب، تخریب زیستی، سوزاندن در دمای بالا، تخریب فوتوکاتالیستی، جذب/اکسایش کاتالیستی و ... به کار می‌رود [۷ تا ۹]. از میان این روش‌ها، جذب به همراه اکسایش کاتالیستی به سبب هزینه پایین، شرایط ملایم و تأثیرگذاری بالا بیشتر مورد توجه قرار گرفته است. در روش جذب توام با اکسایش کاتالیستی از یک جاذب متخلخل با مساحت سطح وسیع (مانند زئولیت‌ها و کربن فعال) به همراه گونه‌های اکسند مانند اکسید فلزهای واسطه برای حذف مواد سمی استفاده می‌شود.

زئولیت‌ها آلومینوسیلیکات‌های بلوری با منافذ و کانال‌های منظم هستند که در صنعت به عنوان کاتالیست، جاذب و مبادله‌کننده یون استفاده می‌شوند. آن‌ها به سبب تخلخل زیاد، مساحت سطح بالا و خواص سطحی قابل تنظیم به طور گسترده در فرایند جذب/اکسایش استفاده می‌شوند [۴، ۷ و ۱۰]. چارچوب زئولیت با بار منفی که با جایگزینی هم‌ریختی Al به جای Si شکل گرفته، مستلزم حضور یون‌های مثبت برای ایجاد تعادل است. سطح این چارچوب حاوی اتم‌های اکسیژن قابل قطبش است و برهم‌کنش‌های واندروالسی را با مولکول‌های جذب شونده ارائه می‌کند [۱۱].

از میان اکسیدهای عناصر واسطه که به عنوان اکسیدکننده بر بستر نشانده شده و موجب بهبود بازده حذف کاتالیستی می‌شوند، اکسیدهای آهن، مولیبدن، تیتانیوم و منگنز مورد توجه قرار گرفته‌اند. از واکنش‌های کاتالیستی انجام‌شده با اکسیدهای فلزهای واسطه می‌توان به اکسایش کربن مونواکسید با کاتالیست‌های MnO_x و FeO_x بر بستر $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ اشاره کرد. نتیجه‌ها نشان داده‌اند که افزایش مقدار آهن یا منگنز بارگذاری شده موجب بهبود کارایی کاتالیست‌ها در فرایند اکسایش می‌شود [۱۲]. پژوهش دیگری در سال ۲۰۱۱ بر

در حضور اکسنده NaClO تمام دی‌بنزوتیوفن را از محلول ۲۰۰۰ ppm آن در نرمال هپتان حذف کند [۱۶]. در یک کار پژوهشی دیگر، کاتالیست $15\%(\text{MoO}_3-\text{WO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$ تهیه شده با روش تلقیح توانست تیوفن، بنزوتیوفن و دی‌بنزوتیوفن را در حضور H_2O_2 به‌عنوان اکسنده با بازده بالای ۹۰٪ حذف کند. این چندسازه عملکرد بهتری نسبت به $15\%\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $15\%\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ در شرایط مشابه نشان داد [۱۷]. از دیگر پژوهش‌های انجام یافته می‌توان به فرایند سولفورزدایی اکسایشی با کاتالیست اکسیدهای Mn و Co بر بستر آلومینا [۱۸]، استفاده از Mn به همراه TiO_2 و کربن فعال با کارایی زیاد [۱۹] و نیز به‌کارگیری مایع‌های یونی حاوی منگنز برای استخراج ترکیب‌های گوگردی [۲۰]، اشاره کرد. این گزارش‌ها نشان از کارایی بالای منگنز به‌عنوان ارتقادهنده برای جذب ترکیب‌های گوگردی دارد [۱۶]. اکسیدهای MnO_2 و Mn_2O_3 به موجب ویژگی‌های بی‌همتای خود مانند سنتز آسان، ارزان بودن، ساختارهای بلوری متنوع با ویژگی فیزیکی و شیمیایی متفاوت و غیرسمی و دوست‌دار محیط‌زیست بودن توجه زیادی را به خود جلب کرده‌اند [۲۱] و [۲۲].

با در نظر گرفتن مطالب یادشده، در این پژوهش سعی شد از جفت کردن دو اکسید فلزی مؤثر در حذف ترکیب‌های گوگردی (یعنی MoO_3 و Mn_2O_3) برای افزایش کارایی حذف تیوفن بهره گرفته شود. برای این منظور نانچندسازه‌های MoO_3/Clin و $\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3/\text{Clin}$ تهیه و عملکرد آن‌ها در فرایند حذف تیوفن بررسی شد.

بخش تجربی

مواد و دستگاه‌ها

در این کار پژوهشی از نمک آمونیم هپتامولیبdat (C₄H₄S)، تیوفن ((NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O)، پتاسیم پرمنگنات (KMnO₄) و اسید اگزالیک اسید (H₂C₂O₄) شرکت مرک

سولفورزدایی اکسایشی مشتق‌های تیوفن با H_2O_2 (به‌عنوان اکسنده) در حضور $\text{MoO}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ و در شرایط ملایم انجام گرفت. MoO_3 یک نیم‌رسانای نوع n با کاف نوار عریض (۳/۱۵ الکترون ولت) است که به‌عنوان یک فوتوکاتالیست و کاتالیست پرکاربرد شناخته شده است. در این بررسی دو ترکیب دی‌بنزوتیوفن و ۴-دی‌متیل دی‌بنزوتیوفن توانستند به‌طور کامل در مدت ۱۵ دقیقه با کاتالیست 14 wt.% $\text{MoO}_3/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ به ترکیب‌های سولفونی مرتبطشان اکسید شوند [۱۳]. نتیجه‌های این بررسی‌ها نشان می‌دهد که تثبیت MoO_3 بر یک بستر مناسب می‌تواند عملکرد آن را در حذف ترکیب‌های تیوفنی تا حدود زیادی بهبود بخشد. استفاده از SAPO-11 مزوحفره به‌عنوان بستر برای فازهای متفاوت MoO_3 گزارش شده است [۱۴].

چندسازه‌های به‌دست آمده که حاوی درصد‌های وزنی متفاوت از MoO_3 بودند، در سولفورزدایی اکسایشی دی‌بنزوتیوفن مورد استفاده قرار گرفتند. برپایه نتیجه‌ها، فاز اورتومیک MoO_3 قابلیت بیشتری برای حذف اکسایشی مشتق‌های تیوفن نسبت به فاز هگزگونالی آن دارد. یانگ^۱ و همکارانش شبکه‌های نانوکروی $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ را برای حذف کاتالیستی دی‌بنزوتیوفن مورد استفاده قرار دادند. این نانو ساختارها که از راه سنتز نانوذره‌های MoO_3 بر SiO_2 مزوحفره تهیه شده بودند توانستند بیش از ۹۹٪ دی‌بنزوتیوفن را در حضور H_2O_2 اکسید کنند [۱۵].

از طرف دیگر استفاده از مخلوط عناصر واسطه و یا اکسیدهای آن‌ها برای فرایند سولفورزدایی اکسایشی ترکیب‌های گوگردی در راستای بهبود بازده حذف در سال‌های اخیر رواج پیدا کرده است. در پژوهشی که در سال ۲۰۱۹ انجام شد، سولفورزدایی سریع دی‌بنزوتیوفن با کاتالیست‌های Mn-Co- $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ و $\text{Mn-Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ در دمای محیط گزارش شد. کاتالیست $\text{Co-Mn-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ توانست در مدت ۵ دقیقه

1. Yang

جذب نوری تیوفن در فاز محلول با دستگاه طیف‌سنج UV-Vis در طول موج ۲۳۲ نانومتر اندازه‌گیری شد. در نهایت پس از ۶ ساعت مقدار حذف تیوفن برای هر یک از چندسازها اندازه‌گیری و مقایسه شد. برای بررسی تأثیر نوع حلال، واکنش حذف کاتالیستی در حلال نرمال هگزان تکرار شد. درصد حذف تیوفن از رابطه زیر به دست آمد:

$$\left(\frac{C_m - C_n}{C_m} \right) \times 100$$

که در آن C_m ، غلظت نمونه مادر و C_n ، غلظت نمونه پس از واکنش حذف است.

نتیجه‌ها و بحث

شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های سنتز شده MoO_3 ، $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ و چندسازهای آن‌ها را نشان می‌دهد. الگوی XRD نمونه MoO_3 خالص نشان می‌دهد که نمونه سنتز شده تک فازی (α) و دارای سامانه اورتورومبیک است. قله‌های اصلی این نمونه در 2θ برابر با 23.37° ، 25.78° ، 27.34° و 36.84° پدیدار شده‌اند که هم‌خوانی خوبی با نمونه مرجع ($01-0706$ ، JCPDS¹) دارد. برای نانوذره‌های MoO_3 اندازه بلورک‌ها برپایه رابطه شرر برابر 23.2 نانومتر محاسبه شد.

در الگوی XRD نمونه مخلوط اکسیدهای مولیبدن و منگنز با نسبت مولی $(\text{Mo}:\text{Mn}) 0.95:0.05$ قله‌های مربوط به هر دو اکسید MoO_3 و Mn_2O_3 قابل مشاهده هستند. افزون‌براین، قله‌های جدیدی نیز در الگوی XRD دیده می‌شود که مقایسه آن‌ها با الگوهای استاندارد نشان می‌دهد این قله‌ها می‌تواند مربوط به ترکیب MnMoO_4 (JCPDS ۲۷-۱۲۸۰) باشد.

برای محاسبه اندازه بلورک‌ها برای هر کدام از

آلمان، اتانول ۷۸٪ مجلی و زئولیت کلینوپتیلولیت (Clin) معدن میانه استان آذربایجان شرقی استفاده شد. زئولیت کلینوپتیلولیت که یک زئولیت طبیعی است، پیش از استفاده، با کلریدریک اسید ۰/۱ مولار به مدت ۲۴ ساعت اسیدشویی شده و پس از صاف کردن و شستشو با آب مقطر در آون با دمای K ۳۷۳ خشک شد.

نمونه‌های تهیه شده با روش پراش پرتو ایکس (XRD) با به کارگیری دستگاه پراش سنج مدل D500 Siemens شناسایی شدند. طیف‌های FTIR با کمک دستگاه طیف‌سنج Brucker Model Tensor 27 ثبت شدند. برای تهیه تصاویر SEM و تجزیه عنصری با روش طیف‌شناسی تفکیک انرژی (EDS) نمونه‌ها، میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی مدل MIRA3 Tescan و برای تهیه طیف UV-Vis، طیف‌سنج مدل Shimadzo 1700 به کار گرفته شدند.

تهیه نانوجندسازها

نانوجندساز MoO_3/Clin : این چندساز با ۱۸٪ وزنی از MoO_3 با سیرسازی زئولیت در محلول ۲ مولار اگزالیک اسید و نمک آمونیم هپتامولیدات تهیه شد. مخلوط در دمای ۳۳۳ کلوین تا تبخیر کامل حلال (آب) هم‌زده و نمونه پس از خشک شدن در آون، در دمای ۷۷۳ کلوین کلسینه شد [۱۴].

نانوجندساز $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$: این چندساز نیز مشابه روش یادشده با ۱۸٪ وزنی از $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ ($\text{Mo}:\text{Mn}$ برابر با $0.95:0.05$) تهیه و پس از خشک شدن در آون، در دمای ۷۷۳ کلوین کلسینه شد.

آزمون کاتالیستی چندسازها

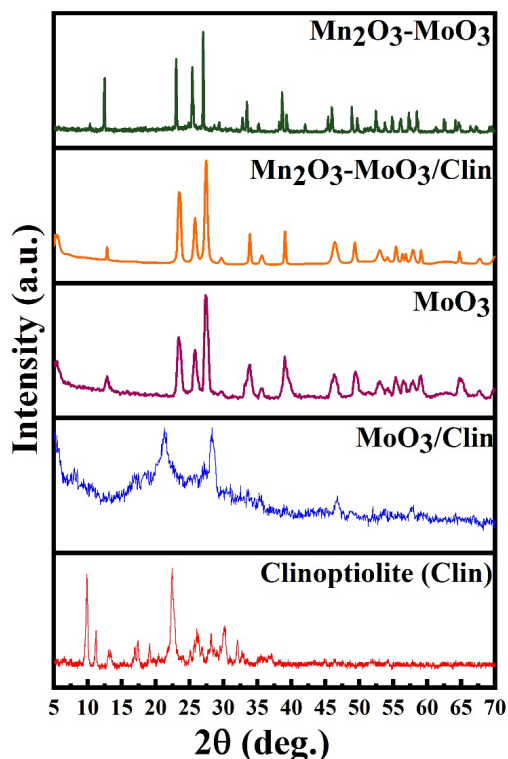
محلول استاندارد ۲۰۰ ppm تیوفن در حلال آب: اتانول (با نسبت حجمی ۴:۱) تهیه شد. سپس مقدار ۰/۰۵ گرم از هر یک از چندسازها به همراه ۱۰ میلی‌لیتر از محلول استاندارد ۲ میلی‌لیتر NaClO (۰/۱۳۸ مولار) در دماهای متفاوت تحت بازروانی بر گرم‌کن مجهز به همزن مغناطیسی قرار داده شد. در فواصل زمانی مشخص از محلول داخل بالن نمونه‌گیری شد و

1. Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS)

چندسازه، فاصله بین گروه صفحه‌های مربوط در اثر حضور نانوذرات بیشتر شده است. همچنین در الگوی XRD چندسازه $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ ، قله‌های MoO_3 با جابه‌جایی اندکی در موقعیت‌های 2θ برابر با $26/36^\circ$ ، $33/97^\circ$ و $53/34^\circ$ و قله‌های مربوط به Mn_2O_3 در 2θ برابر با $33/97^\circ$ و $49/01^\circ$ ($106/01^\circ$) (JPCDS No.: قابل مشاهده هستند.

طیف‌سنجی FTIR در مطالعه ساختار زئولیت‌ها، غالباً می‌تواند مکمل اطلاعات به‌دست آمده از الگوی XRD باشد. طیف‌های FTIR نمونه‌های سنتز شده در شکل ۲ آورده شده است. برپایه این شکل نوار موجود در ناحیه حدود 470 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های خمشی پیوندهای O-Si-O و O-Al-O است. نوار ناحیه 795 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی متقارن O-Si-O و O-Al-O و نوار با عدد موجی 1086 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی نامتقارن O-Si-O و O-Al-O در زئولیت‌ها است [۲۳]. نوار موجود در ناحیه حدود 3400 cm^{-1} ارتعاش کششی پیوند O-H مولکول‌های آب جذب شده و ارتعاش‌های مربوط به گروه‌های OH موجود در ساختار زئولیت را نشان می‌دهد. مقایسه شدت این نوار در طیف FTIR زئولیت خالص با چندسازه به‌روشنی نشان‌دهنده کاهش شدت آن در چندسازه است. این کاهش شدت نشان می‌دهد که تعداد گروه‌های هیدروکسیل در چندسازه کاهش یافته است. کاهش گروه‌های هیدروکسیل می‌تواند ناشی از درگیر شدن گروه‌های OH در برهم‌کنش بین اکسیدهای فلزی و بستر زئولیتی باشد. کاهش شدت یادشده برای سایر چندسازه‌ها نیز مشاهده شده است [۲۴ و ۲۵]. افزون‌براین، یک نوار در ناحیه حدود 1600 cm^{-1} مشاهده می‌شود که مربوط به ارتعاش خمشی مولکول‌های آب است. نوارهای مربوط به نانوذره‌های MoO_3 و Mn_2O_3 به دلیل همپوشانی با قله‌های زئولیت قابل مشاهده نیستند.

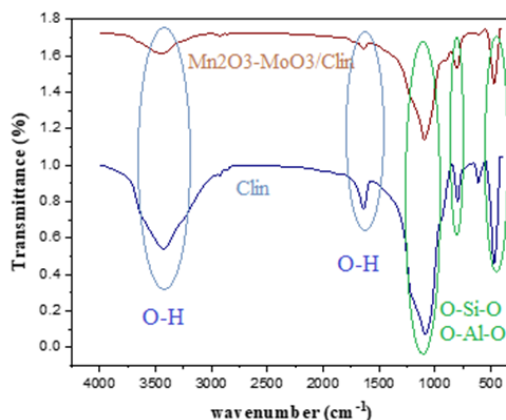
نانواکسیدها در مخلوط $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$ از یک قله شاخص هر اکسید برپایه رابطه شرر استفاده شد. برای هر کدام از نانواکسیدهای MoO_3 و Mn_2O_3 اندازه بلورک‌ها به ترتیب $92/8$ و $65/9$ نانومتر به‌دست آمد.



شکل ۱ الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه‌های Clin، $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ ، MoO_3/Clin ، MoO_3 و $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$

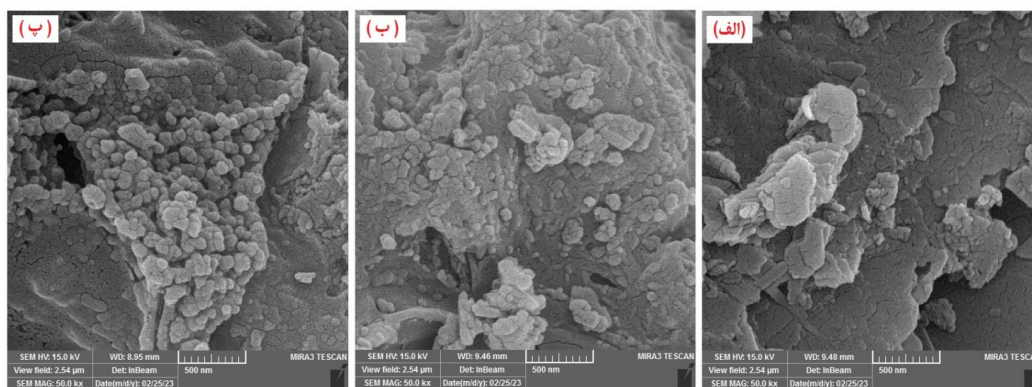
بررسی الگوهای XRD چندسازه‌ها نشان می‌دهد قله شاخص اصلی مربوط به الگوی MoO_3 با مقداری جابه‌جایی در 2θ برابر با $26/89^\circ$ در الگوی چندسازه MoO_3/Clin پدیدار شده است. همچنین قله دیگری در 2θ برابر با $46/69^\circ$ دیده می‌شود که آن را می‌توان به نانوذرات MoO_3 نسبت داد. یک قله مربوط به زئولیت کلینوپتیلولیت در این چندسازه در $21/34^\circ$ مشاهده می‌شود که نسبت به زئولیت خالص به زاویای کوچکتر جابه‌جا شده است. این جابه‌جایی نشان می‌دهد که در نمونه

و چندسازهای MoO_3/Clin و $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ را نشان می‌دهد. در تصویر SEM ژئولیت طبیعی کلینوپتیلولیت (شکل ۳-الف) ساختارهای صفحه‌مانندی قابل مشاهده هستند که در سطح آن‌ها ذره‌های کوچکتری با ریخت‌های نامنظم و با اندازه‌های متفاوت قرار گرفته‌اند. در تصاویر SEM چندسازهای $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ و MoO_3/Clin (شکل ۳-ب و پ)، افزون بر ذره‌های یادشده، ذره‌های به‌تقریب کروی کوچکتری نیز قابل مشاهده هستند. اندازه این ذره‌ها کمتر از ۱۰۰ نانومتر هستند و در برخی نقاط به صورت تجمع‌یافته حضور دارند. به‌نظر می‌رسد که این ذره‌های کوچکتر مربوط به نانوآکسیدهای Mn_2O_3 و MoO_3 باشند.



شکل ۲ طیف‌های FTIR نمونه‌های $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ و Clin

شکل ۳ تصاویر SEM ژئولیت کلینوپتیلولیت اسیدشویی شده



شکل ۳ تصاویر SEM نمونه‌های Clin (الف)، MoO_3/Clin (ب) و $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ (پ)

و الگوهای XRD تهیه موفقیت‌آمیز چندسازها را تأیید می‌کنند.

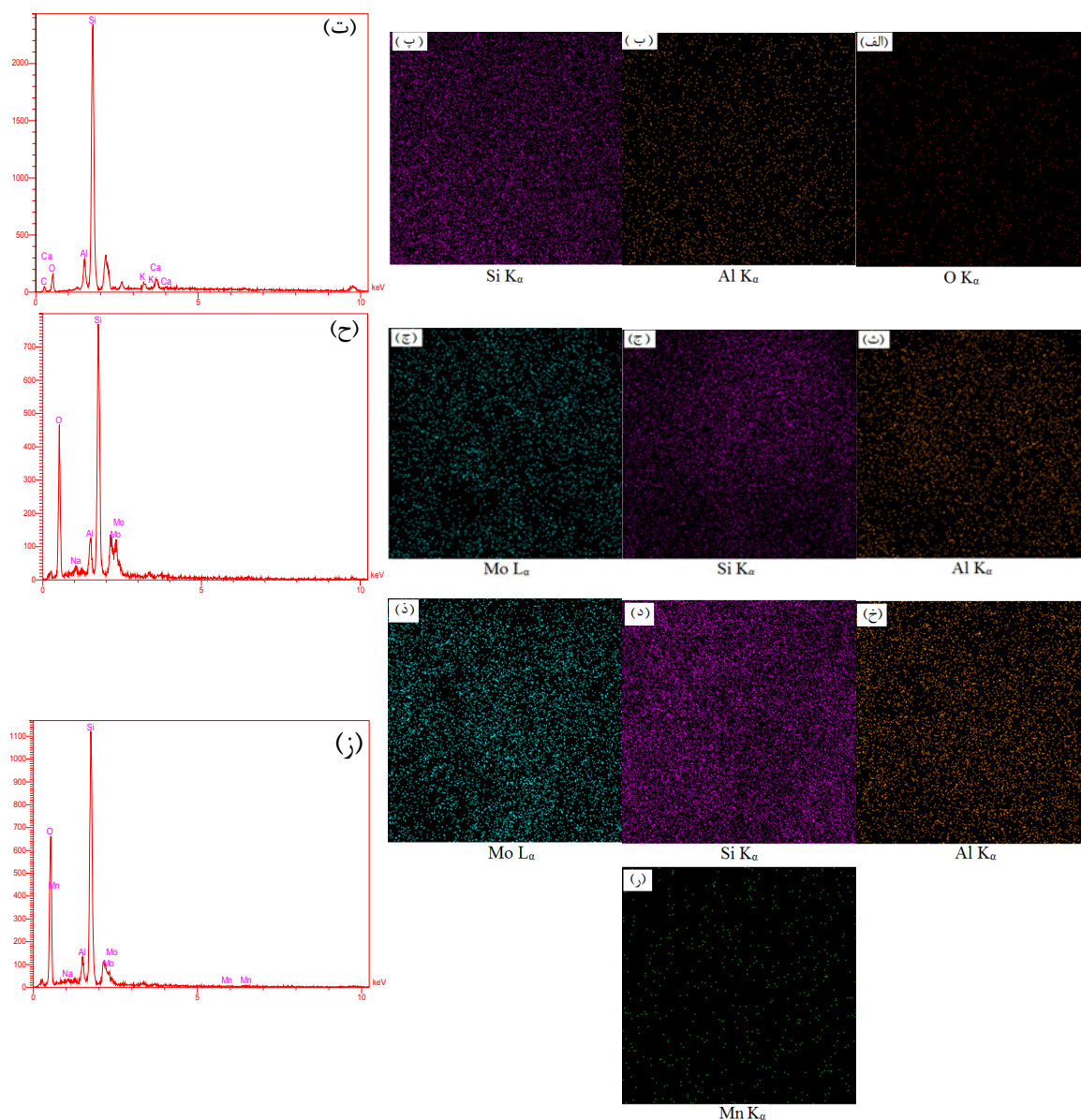
با توجه به داده‌های EDS نسبت مولی Si/Al در چندسازهای $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ و MoO_3/Clin به ترتیب برابر ۸٫۸۸ و ۶٫۴۶ محاسبه شد. همچنین، نسبت مولی فلز (Mo) و Mn) به سیلیکون و درصد وزنی اکسید بارگذاری شده در چندسازهای متفاوت به‌صورت زیر به‌دست آمد:

در چندساز MoO_3/Clin نسبت مولی Mo/Si برابر ۰٫۱۸۹ و درصد وزنی MoO_3 بارگذاری شده ۳۳٫۵۷٪ بود. در

نگاشت عنصری به‌همراه طیف EDS ژئولیت خالص و چندسازهای MoO_3/Clin و $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ در شکل ۴ آورده شده است. برپایه طیف‌های EDS برای چندساز MoO_3/Clin قله‌های مربوط به عناصر O، Mo، Al، Si و برای چندساز $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ قله‌های O، Mo، Al، Si قابل مشاهده هستند. همچنین، نگاشت عنصری نمونه‌ها نشان می‌دهد که عناصر Mo و Mn به‌طور یکنواخت در سطح چندسازها توزیع شده‌اند. این نتیجه‌ها به‌همراه تصاویر SEM

$MnMoO_4$ و Mn_2O_3 سنتز شده بودند، محاسبه درصد وزنی تک تک اکسیدها امکان پذیر نبود.

چندسازه Mn_2O_3 - MoO_3 /Clin نسبت مولی Mo/Mn برابر $11/33$ و نسبت مولی $(Mo+Mn)/Si$ برابر 0.062 بود. به علت اینکه برپایه نتیجه‌های XRD مخلوطی از اکسیدهای MoO_3



شکل ۴ نگاشت عنصری و طیف EDS نمونه‌های Clin (الف تا ت)، MoO_3 /Clin (ث تا ح) و Mn_2O_3 - MoO_3 /Clin (خ تا ز)

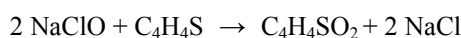
ارزیابی فعالیت چندسازها در حذف تیوفن

عملکرد چندسازهای تهیه شده برای حذف تیوفن در محلول ۲۰۰ ppm تیوفن در نرمال هگزان و محلول ۲۰۰ ppm تیوفن در آب و اتانول بررسی شد و مقدار حذف تیوفن پس از هر بار نمونه گیری (هر یک ساعت) با بررسی طیف جذبی نمونه ها با دستگاه طیف سنجی UV-Vis تعیین شد. مقدار جذب اندازه گیری شده با دستگاه بر پایه قانون بیر-لامبرت با غلظت رابطه مستقیم دارد و می توان به غلظت تیوفن در محلول استاندارد پس از حذف پی برد.

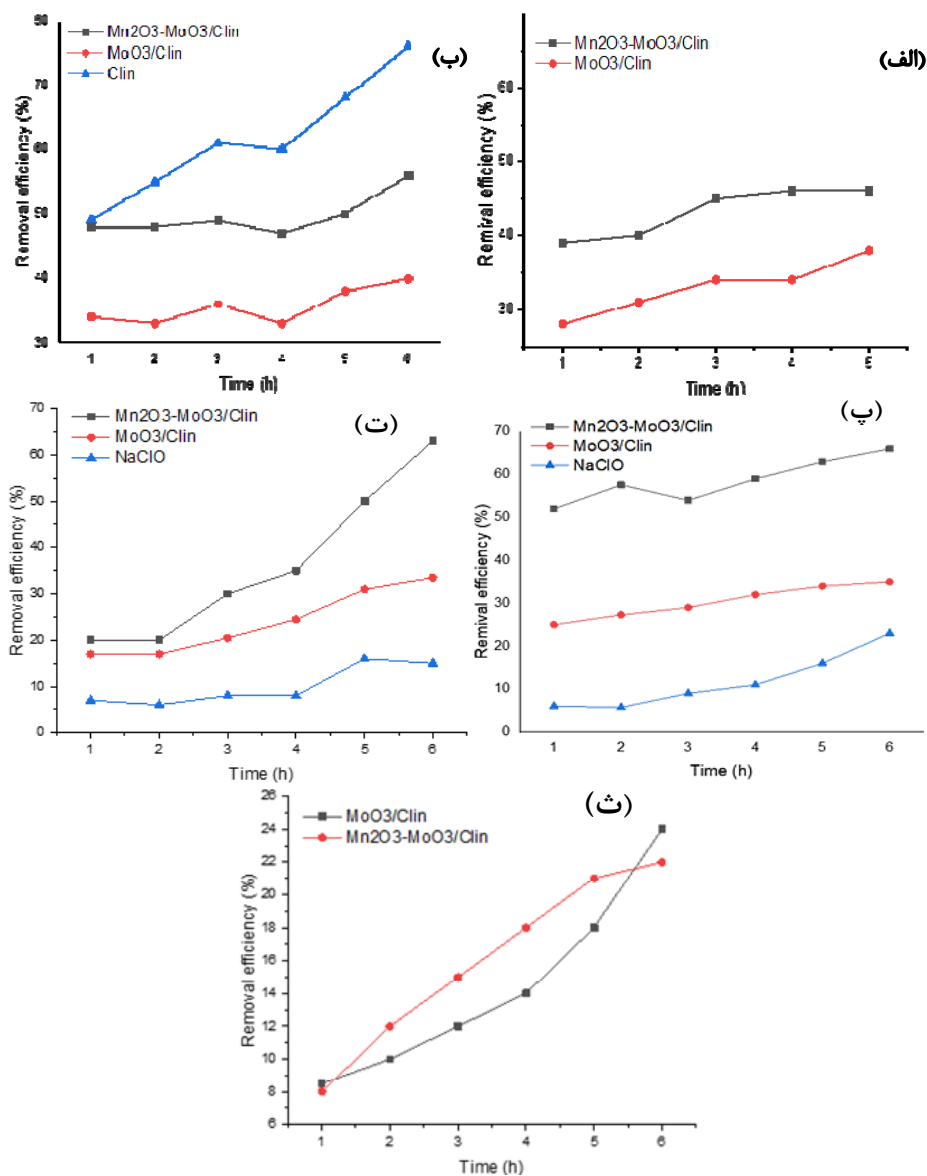
نتیجه های حذف تیوفن تحت شرایط متفاوت با چندسازهای تهیه شده در شکل ۵ نشان داده شده است. مقایسه نمودارهای ۵-الف و ب در این شکل که مربوط به حذف تیوفن در حلال آب و اتانول در دو دمای متفاوت است، نشان می دهد که افزایش دما از ۲۹۸ کلوین به ۳۳۳ کلوین موجب بهبود عملکرد چندساز $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ در حذف تیوفن شده، ولی تأثیر چندانی در عملکرد چندساز MoO_3/Clin نداشته است. افزایش بازده حذف تیوفن با افزایش دما برای چندساز MoO_3/Clin نیز گزارش شده است، به گونه ای که با افزایش دما از ۳۲۸ کلوین به ۳۳۳ کلوین، بازده حذف از ۸۲٪ به ۹۴٪ رسیده است [۱۷]. به نظر می رسد که انتخاب دمای مناسب برای هر کاتالیست در فرایند ODS می تواند به بهبود عملکرد حذف منجر شود. افزون بر این بررسی، حذف تیوفن با زئولیت خالص (شکل ۵-ب) نشان دهنده بازده بالای حذف با کلینوپتیلولیت در مقایسه با چندسازهای تهیه شده است. زئولیت کلینوپتیلولیت به تنهایی می تواند حدود ۷۸٪ درصد از تیوفن را در دمای ۳۳۳ کلوین در حلال آب و اتانول حذف کند. جذب تیوفن با زئولیت می تواند از راه برهم کنش جفت الکترون های آزاد گوگرد با مکان های اسید لوئیس زئولیت

اتفاق بیفتد. از طرف دیگر تیوفن به دلیل داشتن جفت الکترون های آزاد می تواند به عنوان پذیرنده پیوند هیدروژنی عمل و از این راه با گروه های هیدروکسیل سطح زئولیت برهم کنش کند. کاهش عملکرد زئولیت در نتیجه تهیه چندساز را می توان به بلوک شدن حفره های زئولیت با اکسیدهای MoO_3 و Mn_2O_3 و کاهش سطح ویژه آن نسبت داد. بر پایه نتیجه های تجزیه BET، سطح ویژه زئولیت کلینوپتیلولیت خالص، MoO_3/Clin و $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ به ترتیب برابر با ۵۷، ۳۰ و ۲۸ مترمربع بر گرم است. کاهش سطح ویژه منجر به کاهش میزان جذب سطحی تیوفن و در نتیجه کاهش بازده حذف کاتالیستی آن می شود.

به طور کلی بر پایه نمودارهای شکل ۵ چندساز $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ عملکرد بهتری نسبت به چندساز MoO_3/Clin دارد. نتیجه های مشابهی برای حذف ترکیب های تیوفنی با چندساز H_2O_2 (۱۵٪ $(\text{MoO}_3\text{-WO}_3)/\text{Al}_2\text{O}_3$) در حضور H_2O_2 به عنوان اکسنده به دست آمده است [۱۷]. مقایسه شکل ۵-الف و ب با شکل های ۵-پ و ت نشان می دهد که افزایش ۲۰ میکرولیتر NaClO به عنوان اکسیدکننده موجب بهبود عملکرد چندساز $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ در هر دو دما می شود. در واقع NaClO به عنوان اکسیدکننده به احتمال بر پایه معادله زیر موجب اکسایش تیوفن به تیوفن سولفون می شود [۱۷].



اکسیدکننده به تنهایی موجب حذف حدود ۲۰٪ و ۱۵٪ تیوفن به ترتیب در دمای ۲۹۸ و ۳۳۳ کلوین می شود و در حضور چندسازهای $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ و MoO_3/Clin بازده به ترتیب به حدود ۶۶٪ و ۳۵٪ می رسد. با این وجود افزایش دما از ۲۹۸ به ۳۳۳ کلوین در حضور اکسیدکننده تأثیری در بهبود عملکرد هیچ یک از چندسازها نداشته است.



شکل ۵ نمودارهای حذف تیوفن با زئولیت خالص و چندسازه‌های $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ و MoO_3/Clin در دمای ۲۹۸ کلوین و حلال آب-اتانول (الف)، دمای ۳۳۳ کلوین و حلال آب-اتانول (ب)، دمای ۲۹۸ کلوین، ۲۰ میکرولیتر اکسیدکننده و حلال آب-اتانول (پ) و دمای ۳۳۳ کلوین و حلال آب-اتانول (ت) و دمای ۳۳۳ کلوین و حلال نرمال هگزان (ث)

چندسازه‌ها در حذف تیوفن در حلال قطبی بهتر از حلال غیرقطبی است که می‌تواند ناشی از قطبیت بالای فراورده‌های

نتیجه‌های بررسی تأثیر تغییر حلال از حلال قطبی آب- اتانول به حلال غیرقطبی نرمال هگزان نشان داد که عملکرد

تعدادی از کاتالیست‌ها در جدول ۱ گردآوری شده است. داده‌های جدول نشان می‌دهد که هر چند تعدادی از کاتالیست‌های گزارش شده بازده بالایی در حذف تیوفن نشان می‌دهند، ولی چندسازه $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ تهیه شده در این پژوهش عملکرد به نسبت قابل مقایسه‌ای با بیشتر نمونه‌های گزارش شده در منابع دارند. این چندسازه می‌تواند به‌عنوان یک کاتالیست موثر برای حذف سایر ترکیب‌های گوگردی مورد توجه قرار بگیرد.

به‌دست‌آمده از حذف تیوفن و حلالیت بهتر آن‌ها در حلال آب-اتانول باشد. فرآورده‌های به‌دست‌آمده از اکسایش کاتالیستی تیوفن به‌راحتی سطح کاتالیست را ترک می‌کنند و در نتیجه مکان‌های فعال کاتالیست در دسترس مولکول‌های جذب‌شونده قرار می‌گیرند. عامل موثر دیگر در کاهش بازده در حلال غیرقطبی می‌تواند عدم توزیع مناسب چندسازه‌های دارای گروه‌های قطبی هیدروکسل در حلال غیرقطبی هگزان باشد. برای مقایسه نتیجه‌های به‌دست‌آمده در این پژوهش با مقادیر گزارش شده در منابع، بازده حذف کاتالیستی تیوفن با

جدول ۱ مقایسه بازده حذف تیوفن با تعدادی از کاتالیست‌های گزارش شده در منابع

منبع	بازده حذف (%)	زمان (min)	دمای واکنش (K)	اکسنده	مقدار کاتالیست (g)	کاتالیست
[۲۶]	> ۹۵	۳۵	۳۳۸	تتراپوتیل هیدروپروکسید	۰/۵	MnO_2
[۱۳]	~ ۵۰	۲۴۰	۳۳۳	H_2O_2	۰/۱	14 wt.% $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
[۱۷]	> ۹۹	۲۴۰	۳۳۳	H_2O_2	۰/۰۱	15%($\text{MoO}_3\text{-WO}_3$)/ Al_2O_3
[۱۷]	۳۶	۲۴۰	۳۳۳	H_2O_2	۰/۰۱	15% $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
[۱۷]	۴۸	۲۴۰	۳۳۳	H_2O_2	۰/۰۱	$\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ (نسبت مولی ۱:۱)
این پژوهش	۶۶	۳۶۰	۲۹۸	NaClO	۰/۰۵	$\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$
این پژوهش	۳۵	۳۶۰	۲۹۸	NaClO	۰/۰۵	MoO_3/Clin

نشان داد که برهم‌کنش بین زئولیت و اکسیدهای فلزی در چندسازه‌ها از راه گروه‌های هیدروکسیل اتفاق می‌افتد. عملکرد چندسازه‌های تهیه شده برای حذف تیوفن در حلال نرمال هگزان و آب-اتانول در دماهای ۲۹۸ و ۳۳۳ کلوین در حضور اکسیدکننده و بدون آن، ارزیابی شد. نتیجه‌ها نشان دادند که چندسازه $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ عملکرد بهتری داشت و در دمای محیط، در حلال آب-اتانول و در حضور NaClO توانست ۶۶٪ از تیوفن را حذف کند. حضور NaClO به‌عنوان اکسیدکننده قابلیت تبدیل تیوفن به مشتق‌های سولفونی آن و در نتیجه افزایش درصد حذف تیوفن برای هر دو چندسازه را

نتیجه‌گیری

در پژوهش حاضر، چندسازه‌های MoO_3/Clin و $\text{Mn}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3/\text{Clin}$ با روش مستقیم (سنتر نانو اکسیدها در حضور زئولیت) تهیه شد و با روش‌های XRD، FTIR و SEM شناسایی شدند. حضور قله‌های مربوط به اکسیدهای MoO_3 و Mn_2O_3 در الگوی XRD چندسازه‌ها، تهیه موفقیت آمیز چندسازه‌ها را تأیید کرد. اندازه بلورک‌ها با رابطه شرر برای نانوذره‌های تهیه شده به ترتیب برابر ۹۲/۸ و ۶۵/۹ نانومتر برای MoO_3 و Mn_2O_3 به‌دست آمد. طیف‌های EDS و نگاشت عنصری نمونه‌ها حضور عناصر Mn و Mo و توزیع یکنواخت آن‌ها را در چندسازه‌ها تأیید کرد. همچنین، طیف‌های FTIR

سپاسگزاری

این پژوهش با حمایت مالی شرکت گاز استان آذربایجان شرقی (طبق قرارداد ۶۹۸۱۰۱) انجام شده است.

موجب شد. همچنین، تغییر حلال از یک حلال قطبی به یک حلال غیرقطبی بازده حذف را کاهش داد.

مراجع

- Raj A, Ibrahim S, Jagannath A. Combustion kinetics of H₂S and other sulfurous species with relevance to industrial processes. *Progress in Energy and Combustion Science*. 2020;80:100848. doi: [org/10.1016/j.pecs.2020.100848](https://doi.org/10.1016/j.pecs.2020.100848)
- Zeng J, Hu L, Tan X, He C, He Z, Pan W, et al. Elimination of methyl mercaptan in ZVI-S₂O₈²⁻ system activated with in-situ generated ferrous ions from zero valent iron. *Catalysis Today*. 2017;281:520-6. doi: [org/10.1016/j.cattod.2016.06.024](https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.024)
- De Angelis A. Natural gas removal of hydrogen sulphide and mercaptans. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2012;113:37-42. doi: [org/10.1016/j.apcatb.2011.11.026](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.026)
- Khatamian M, Shoar S, Divband B. Synthesis of High Crystalline ZSM-5 Zeolite and M (II)(Zn, Cu & Ni)-ZSM-5 and Evaluation of Their Adsorptive Desulfurization Performance. *Mater Sci Indian J*. 2014;11:74-84.
- Pathania S, Narang RK, Rawal RK. Role of sulphur-heterocycles in medicinal chemistry: An update. *European Journal of Medicinal Chemistry*. 2019;180:486-508. doi: [org/10.1016/j.ejmech.2019.07.043](https://doi.org/10.1016/j.ejmech.2019.07.043)
- Yang RT. *Adsorbents: Fundamentals and applications*. U.S.: John Wiley & Sons; 2003.
- Lyu Y, Liu X, Liu W, Tian Y, Qin Z. Adsorption/oxidation of ethyl mercaptan on Fe-N-modified active carbon catalyst. *Chemical Engineering Journal*. 2020;393:124680. doi: [org/10.1016/j.cej.2020.124680](https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124680)
- Stach H, Lohse U, Thamm H, Schirmer W. Adsorption equilibria of hydrocarbons on highly dealuminated zeolites. *Zeolites*. 1986;6(2):74-90. doi: [org/10.1016/S0144-2449\(86\)80001-X](https://doi.org/10.1016/S0144-2449(86)80001-X)
- Zheng T, Liu B, Wang A, Li X, Wang P. Degradation of methyl mercaptan by a microwave-induced photoreaction process. *Chemical Engineering Journal*. 2019;368:369-76. doi: [org/10.1016/j.cej.2019.02.156](https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.156)
- Caudillo-Flores U, Avilés-García O, Alonso-Núñez G, Kubacka A, Fernández-García M. Assessing quantitatively charge carrier fate in 4-chlorophenol photocatalytic degradation using globular titania catalysts: Implications in quantum efficiency calculation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2021;9(5):106074. doi: [org/10.1016/j.jece.2021.106074](https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.106074)
- Jacobs PA, Martens JA, Weitkamp J, Beyer HK. Shape-selectivity changes in high-silica zeolites. *Faraday Discussions of the Chemical Society*. 1981;72:353-69. doi: [org/10.1039/DC9817200353](https://doi.org/10.1039/DC9817200353)
- Tepluchin M, Pham DK, Casapu M, Mädler L, Kureti S, Grunwaldt J-D. Influence of single- and double-flame spray pyrolysis on the structure of MnO_x/γ-Al₂O₃ and FeO_x/γ-Al₂O₃ catalysts and their behaviour in CO removal under lean exhaust gas conditions. *Catalysis Science & Technology*. 2015;5(1):455. doi: [10.1039/C4CY00727A](https://doi.org/10.1039/C4CY00727A)
- Jia Y, Li G, Ning G. Efficient oxidative desulfurization (ODS) of model fuel with H₂O₂ catalyzed by MoO₃/γ-Al₂O₃ under mild and solvent free conditions. *Fuel Processing Technology*. 2011;92(1):106-11. doi: [org/10.1016/j.fuproc.2010.09.011](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.09.011)
- Yang G, Zhang X, Yang H, Long Y, Ma J. Sucrose facilitated synthesis of mesoporous silicoaluminophosphate SAPO-11 with different crystalline phases of MoO₃ for highly-efficient oxidative desulfurization. *Journal of*

- Colloid and Interface Science. 2018;532:92-102. doi: [org/10.1016/j.jcis.2018.07.074](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.07.074)
15. Yang G, Yang H, Zhang X, Feng F, Ma J, Qin J, et al. Surfactant-free self-assembly to the synthesis of MoO_3 nanoparticles on mesoporous SiO_2 to form $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$ nanosphere networks with excellent oxidative desulfurization catalytic performance. Journal of Hazardous Materials. 2020;397:122654. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2020.122654](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122654)
 16. Subhan S, Rahman AU, Yaseen M, Rashid HU, Ishaq M, Sahibzada M, et al. Ultra-fast and highly efficient catalytic oxidative desulfurization of dibenzothiophene at ambient temperature over low Mn loaded Co-Mo/ Al_2O_3 and Ni-Mo/ Al_2O_3 catalysts using NaClO as oxidant. Fuel. 2019;237:793-805. doi: [org/10.1016/j.fuel.2018.10.067](https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.067)
 17. Shen Y, Lu X, Ma X, He J, Zhang D, Zhan H, et al. Oxidative desulfurization of thiophene derivatives with H_2O_2 in the presence of catalysts based on $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ under mild conditions. Kinetics and Catalysis. 2017;58:28-33. doi: [org/10.1134/S0023158417010086](https://doi.org/10.1134/S0023158417010086)
 18. Nawaf AT, Ghani SA, Jarullah AT, Mujtaba IM. Improvement of fuel quality by oxidative desulfurization: Design of synthetic catalyst for the process. Fuel Processing Technology. 2015;138:337-43. doi: [org/10.1016/j.fuproc.2015.05.033](https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.05.033)
 19. Liu C, Shi J-W, Gao C, Niu C. Manganese oxide-based catalysts for low-temperature selective catalytic reduction of NO_x with NH_3 : A review. Applied Catalysis A: General. 2016;522:54-69. doi: [org/10.1016/j.apcata.2016.04.023](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.023)
 20. Pratt III HD, Rose AJ, Staiger CL, Ingersoll D, Anderson TM. Synthesis and characterization of ionic liquids containing copper, manganese, or zinc coordination cations. Dalton Transactions. 2011;40(43):11396-401. doi: [org/10.1039/C1DT10973A](https://doi.org/10.1039/C1DT10973A)
 21. Xiao W, Wang D, Lou XW. Shape-controlled synthesis of MnO_2 nanostructures with enhanced electrocatalytic activity for oxygen reduction. The Journal of Physical Chemistry C. 2010;114(3):1694-700. doi: [org/10.1021/jp909386d](https://doi.org/10.1021/jp909386d)
 22. Wang J, Li J, Jiang C, Zhou P, Zhang P, Yu J. The effect of manganese vacancy in birnessite-type MnO_2 on room-temperature oxidation of formaldehyde in air. Applied Catalysis B: Environmental. 2017;204:147-55. doi: [org/10.1016/j.apcatb.2016.11.036](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.11.036)
 23. Liang Z, Ni J. Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process. Journal of Hazardous Materials. 2009;166(1):52-60. doi: [org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.002](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.002)
 24. Adel R, Ebrahim S, Shokry A, Soliman M, Khalil M. Nanocomposite of CuInS/ZnS and Nitrogen-Doped Graphene Quantum Dots for Cholesterol Sensing. ACS Omega. 2021;6(3):2167-76. doi: [10.1021/acsomega.0c05416](https://doi.org/10.1021/acsomega.0c05416)
 25. Mokhtari A, Yavari A, Khatamian M, Sadeghi E, Peighambari NS, Aydemir U. Facile synthesis of graphene quantum dots/ZSM-5 type metalosilicate composites and evaluating their performance in photocatalytic degradation of methylene blue and electrochemical water splitting. Advanced Powder Technology. 2023;34(1):103892. doi: [org/10.1016/j.apt.2022.103892](https://doi.org/10.1016/j.apt.2022.103892)
 26. Alheety MA, Al-Jibori SA, Karadağ A, Akbaş H, Ahmed MH. A novel synthesis of MnO_2 nanoflowers as an efficient heterogeneous catalyst for oxidative desulfurization of thiophenes. Nano-Structures & Nano-Objects. 2019;20:100392. doi: [org/10.1016/j.nanoso.2019.100392](https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2019.100392)

Performance Investigation of MoO₃/Clin and Mn₂O₃-MoO₃/Clin nanocomposites in adsorption/catalytic oxidation process of thiophen

M. Khatamian^{1,*}, Z. Chenari², A. Yavari³, B. Divband³, Z. Karimi⁴, S. Mohammadzadeh⁴, B. Mardangahi⁴, S. Fazli-Shokouhi⁵

1. Prof. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
2. M. Sc. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
3. Ph.D. of Inorganic Chemistry, Faculty of Chemistry, University of Tabriz, Tabriz, Iran.
4. M.Sc. of Chemical Engineering, East Azarbaijan gas company, Tabriz, Iran.
5. M.Sc. of Nanomaterial Engineering, Faculty of Materials Engineering, Sahand University of Technology, Tabriz, Iran.

Abstract: In this research, the clinoptilolite (clin) ore from Mianeh in East Azarbaijan was used for the preparation of nanocomposites. MoO₃ and Mn₂O₃-MoO₃ oxides were loaded on acid-washed zeolites by impregnation method and MoO₃/Clin and Mn₂O₃-MoO₃/Clin composites with 18 wt. % of corresponding oxides were prepared. The prepared composites were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier transform of infrared (FTIR) spectroscopy, field emission scanning electron microscopy (FESEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS). The presence of patterns related to the MoO₃ and Mn₂O₃ oxides in the XRD patterns of the composites and the existence of approximately spherical nanoparticles with sizes of lower than 100 nm in their SEM images confirmed the preparation of the composites. The catalytic activity of the nanocomposites for removing thiophene was studied by adsorption/oxidation process and the effect of solvent type, temperature, and oxidant on removal efficiency of thiophene was investigated. The results showed that Mn₂O₃-MoO₃/Clin composite has better catalytic activity than MoO₃/Clin in removing thiophene. Moreover, the increasing of temperature and applying NaClO as an oxidant improved the thiophene's degradation efficiency by this composite. The highest removal efficiency was obtained at 298 K in water-ethanol solvent by using oxidant for Mn₂O₃-MoO₃/Clin composite which was about 66%. By changing the solvent from a polar solution (water and ethanol) to a nonpolar solvent (n-hexane), the removal efficiency decreased.

Keywords: MoO₃, Thiophene, Clinoptilolite, Composite.