

دراسة بعض الخواص الفيزيوكيميائية لأكسيد القصدير  $\text{SnO}_2$ المحمل بأكسيد التنغستين  $\text{WO}_3$ 

مروة عادل رباح\*

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٦/١/١ - تاريخ النشر ٢٠٢٦/٣/٤)

## □ ملخص □

طُوّر في هذا البحث الحفاز  $\text{WO}_3/\text{SnO}_2$  بتكليس الحامل الجاف  $\text{SnO}_2$  عند الدرجتين  $300^\circ\text{C}$  و  $500^\circ\text{C}$  ثم حُمّلت بـ  $15\text{wt}\% \text{WO}_3$ ، ويرمز لها بالرمزين PWS3 و PWS5، وكُلت النواتج في المجال  $200-500^\circ\text{C}$ . درست الحفازات بتقانة FT-IR وامتزاز النتروجين عند الدرجة  $77\text{K}$  والمعايرة الكمونية في الأوساط اللامائية و FT-IR للبيريدين الممتز بغية دراسة خواص البنية النسيجية والحمضية السطحية، وكذلك اختبرت فعالية الحفازات بتفاعل أسترة حمض البريبونيك (PA) مع ن-بوتانول (B) في الطور السائل.

أثبتت النتائج أنّ  $\text{WO}_3$  يرتبط على سطح الحامل، وأنّ خواص البنية النسيجية (المساحة السطحية S وحجم المسام الكلي  $V_T$  ونصف قطر المسام الوسطي  $r_h$  وحجم المسام الدقيقة  $V_o$  وتوزع حجم المسام) تتعلق بشكل واضح بدرجة حرارة تكليس كل من الحامل والحفاز، وتكون منحنيات امتزاز النتروجين من النموذج IV وأنشودة تخلفية من النوع H1 للحفازات PWS3-200 و PWS5 وهي ذات مسام أسطوانية متماثلة، بينما البقية فتبدي منحنيات امتزاز بين النموذجين I و IV وتحتوي على مسام مختلفة النوع والشكل. يمتلك الحفاز PWS3-300 المساحة الأعلى ( $92 \text{ m}^2/\text{g}$ ). تبدي الحفازات المحضرة جميعاً قوة حمضية  $E_i=111-270 \text{ mV}$ ، أي أنها حموض صلبة فائقة الحموضة وتحتوي على مراكز براونشتيد ولويس وكثافتها الحمضية (عدد المراكز في  $\text{m}^2$ ) عالية وخاصةً لنواتج المعالجة عند الدرجة  $200^\circ\text{C}$ ،  $10 \times 10^{17} \text{ N/m}^2$ . تمتاز الحفازات المحضرة بفاعلية حفزية جيدة لتفاعل أسترة PA مع B، وتتعلق نسبة تحوّل الحمض بعدة عوامل أهمها درجة حرارة التفاعل ووزن الحفاز والنسبة المولية للمواد المتفاعلة. يمتاز الحفاز PWS3-300 بالفعالية الحفزية الأعلى حيث بلغت  $58.73\%$  عند الدرجة  $110^\circ\text{C}$  ووزن الحفاز  $0.2 \text{ g}$  والنسبة  $\text{PA:B}=1:2$  بعد زمن تفاعل  $4 \text{ h}$ . تتبع حركية التفاعل آلية ريدل-إيلي حيث يُمتز PA كيميائياً على مراكز براونشتيد ولويس ليشكل مركب مرحلي مبرتن  $\text{PAH}^+$  أو كربوكاتيون ثابت والذي يتفاعل في مرحلة لاحقة مع الغول من الطور السائل ليشكل مركب مرحلي جديد ضعيف الامتزاز يمج (ينتر) ويتفكك بسهولة لإعطاء الماء والاستر، وتكون عملية امتزاز الحمض وتشكّل المركب المرحلي الممتز بقوة الخطوة الأساسية التي تتحكم بسرعة العملية الحفزية.

الكلمات المفتاحية:  $\text{SnO}_2/\text{WO}_3$  - امتزاز النتروجين - البنية النسيجية - الفعالية.

## Study of Some Physico –Chemical Properties of Tin Oxide SnO<sub>2</sub> Loaded with Tungsten Oxide WO<sub>3</sub>

Marwa Adel Rabah\*

(Received 1/1/2026. Accepted 4/3/2026)

### □ABSTRACT □

In this research WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> catalyst was developed by calcination of the dry support SnO<sub>2</sub> at 300° and 500° C, then loaded with 15wt% WO<sub>3</sub>, PWS3 and PWS5. The products were calcined in the range of 200-500° C. The textural properties, surface acidity and catalytic activity of the catalysts were performed by FT-IR spectra, adsorption of nitrogen at 77K, potentiometric titration in nonaqueous media, and FT- IR of adsorbed pyridine. The catalytic performance was evaluated on the esterification of propionic acid (PA) with n-butanol (B) in liquid phase.

The results indicate that WO<sub>3</sub> binded to the surface of SnO<sub>2</sub>, and the textural properties of the catalysts, i.e. surface area S, total pore volume (V<sub>T</sub>), mean pore radius (r<sub>a</sub>), micropore volume (V<sub>o</sub>) and pore size distribution, depends on the calcination temperature of both the support and the catalysts. The N<sub>2</sub> adsorption isotherms are of type IV with H1 hysteresis loop for PWS5 and PWS3-200 indicating that these catalysts exhibit a narrow range of uniform cylindrical mesopores, whereas the PWS3-300 and PWS3-500 catalysts show isotherms between type I and type IV which mean that these two catalysts contain pores of different type and shape. The PWS3-300 shows the highest surface area (92 m<sup>2</sup>/g). The prepared catalysts are superacids in which they possess very strong acid sites, i.e. E<sub>i</sub> = 111– 270 mV, with high acidic densities for 200- products, i.e. >10x10<sup>17</sup> N/m<sup>2</sup>. The catalysts show good catalytic activity for esterification of PA with B. The percentage of conversion of PA related to reaction temperature (R.Te), catalyst weight(C.W.), molar ratio PA:B and other factors. The catalyst PWS3-300 shows the highest activity (58.73%) at the conditions: R.Te.=110° C, PA:B=1:2, C.W.=0.2 g, and R.T.= 4h. The mechanism of the reaction obey Rideal-Iley mechanism in which PA molecules are adsorbed chemically to Brønsted and Lewis sites forming stable intermediate of PAH<sup>+</sup> and carbocation which react with B from bulk liquid to form new unstable intermediate which desorbed from the surface and decomposed to produce the products (water and ester). The process of PA adsorption and formation of stable intermediate is the rate-controlling step of the reaction.

Key word: SnO<sub>2</sub>/ WO<sub>3</sub>-nitrogen adsorption-textural properties-activity.

---

\*Chemistry Dep., Faculty of Science, Tartous University

## المقدمة:

تحدثت بعض التفاعلات العضوية المهمة مثل الأسترة والأيترة والإماهة والحلمهة والألكلة والتماثر وغيرها ببطء شديد، وتُسرع بإضافة حفاز حمضي بروتوني أو لويس، ويوجد أن هذه الحموض تسبب مشاكل بيئية خطيرة بالإضافة إلى كونها أكولة للمفاعلات ويصعب فصلها وتعطي تفاعلات ثانوية غير مرغوب بها (Liu and Tan, 2001). لذلك استعيض عنها بحفازات صلبة تحقق متطلبات الكيمياء الخضراء وصديقة للبيئة. بينت الأبحاث أن الأكاسيد المعدنية مثل  $SnO_2$  و  $Al_2O_3$  وغيرها، والأكاسيد المشتركة والرزيئات المبادلة للشارجبات والزيوليتات تُعد حفازات حمضية صلبة (Tanabe, 1981)، إلا أن فعاليتها تكون ضعيفة أحياناً. حدث تطور هام وكبير في صناعة الحفازات في العقود الأخيرة حيث وجد أن إضافة الكبريتات أو الفوسفات أو أكاسيد معدنية حمضية عالية التكافؤ مثل  $WO_3$  و  $MoO_3$  و  $V_2O_5$  تؤدي إلى زيادة كبيرة في فعاليتها نتيجة زيادة حمضية الحفازات وتعطي حموضاً صلبة فائقة الحموضة تفوق قوة حمض الكبريت النقي ( $H_0 \leq -16$ ) (Arata, 1990; Arata and Hino, 1993; Yamaguchi, 1990). (Arata, 2009).

يُعد أكسيد القصدير من الحوامل الجيدة إذ يتمتع بثباته كيميائية وحرارية عاليتين وهو مذبذب ويتبلور في بنية الروتيل وتعاني شبكته البلورية من نقص في الأكسجين تمكنه من إيواء بعض الشوارد المعدنية الملونة لهذا يستخدم في صناعة الزجاج والسيراميك (Smith, 1998)، وهو نصف ناقل من النوع n مع فجوة طاقة واسعة (3.6 eV) مما يكسبه خواص كهروضوئية وحساسية للغازات لذلك يستخدم في صناعة الحساسات الغازية والضوئية والترانزيستور والحفز الضوئي (Wang et al, 2010; Sergent et al, 2002; Batzill and Diebold, 2005). وجد في العقود الأخيرة أن تحميل أو إضافة  $WO_3$  (نصف ناقل من النوع n) تؤدي إلى تغيّرات واضحة في الخواص البنوية والنسجية والحمضية والفعالية الحفزية وتنتج حفازات فائقة الحموضة. هناك طرق عديدة لتحضير الحفازات  $WO_3/SnO_2$ ، نذكر منها (i) نقع  $SnO_2$  الجاف بكمية مناسبة من محلول تنغستينات الأمونيوم (Malleham et al, 2020; Malleham et al, 2014; Piao, 2021) أو هلام  $Sn(OH)_4$  المائي المعتق (Alaya and Rabah, 2017) والتكليس عند درجة مناسبة، (ii) الترسيب المشترك (Liaqat et al, 2023) أو مزج محلول كلوريد القصدير مع محلول تنغستينات الصوديوم وترشيح الهلام والتجفيف والتكليس (Xie et al, 2024)، (iii) المعالجة الهيدروحرارية بوجود الجلوكوز (Li et al, 2014) أو حمض الحماض (Nayak et al, 2015)، (iv) تحميل  $WO_3$  من تنغستينات الأمونيوم على  $SnO_2$  المحضر هيدروحرارياً (Raveendra et al, 2017) وغيرها. استخدمت الحفازات  $WO_3/SnO_2$  في الأفلام الرقيقة وحساسات للمركبات العضوية الطيارة (Tomer et al, 2016; Xue et al, 2019; Shao et al, 2019; Lin et al, 2023; Nayak et al, 2015) وفي الكشف عن الأمونيا (Yuan et al, 2022; Yuan et al, 2020; Nayak et al, 2015) وعلى  $NO_2$  (Li et al, 2024; Shouli et al, 2010) وغاز الكلور (Kulkarni et al, 2023)، كما استخدمت كحفاز في كثير من التفاعلات الحفزية مثلتفاعلات نزع ماء الأغوال وتحولات الايزوبوتان (Hino and Arata, 1994) وبنزلة التولوين (Arata et al, 2000) وحلمهة ثنائي كلورو ثنائي فلور ميثان (Ma et al, 2000) وبنزلة الفينول (Khder and Ahmed, 2009) وديمرة الفورم الدهيد (Ai, 1984) وإنتاج  $H_2O_2$  (Xie et al, 2024) وإنتاج الوقود الحيوي من أسترة وأستلة الغليسيرول الحيوي (Malleham et al, 2014) وإنتاج كربونات الغليسيرول (Malleham et al, 2020) ونزع الكبريت بالأكسدة لثنائي بنزوثيفون (Piao et al, 2021) والتحلل الضوئي

لأزرق الميتلين (2023, Liaqat et al; 2025, Reguai and Djelloul) وأسترة حمض الزيت (2010, Sarkar et al) وأسترة حمض البريونيك مع البوتانول (2013, Rabah) وتحلل ثنائي ميتيل هيدرازين (2024, Zhang et al) وغيرها. جرت عدة محاولات لرفع فعالية الجملة WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> وذلك بإضافة الكبريتات (2017, Alaya and Rabah; 2010, Sarkar et al; 2019, Rabah et al) وأدى ذلك إلى زيادة واضحة في الحمضية السطحية والفعالية الحفزية، وعموماً تتعلق خواص البنية النسيجية والحمضية والتركييبية والفعالية الحفزية للحفازات بطريقة التحضير والمعالجة الحرارية ونسب المكونات... الخ (2013, Alaya and Rabah).

تُعد الاستيريات من المواد الصناعية الهامة إذ تستخدم كمحلات جيدة وتلعب دوراً كبيراً في إنتاج المنكهات والملونات والبلاستيك والبارفانات والصناعات الطبية والمواد الفعالة سطحياً (2007, Ali et al) وحيث أن استر بروبيونات البوتيل يمتاز بدرجة غليان عالية (146.7<sup>o</sup> C) ومحل غير طيار ومقاومته الكهربائية عالية لذلك قام الباحثون بجهود حثيثة لتحضيره باستخدام حفازات حمضية صلبة مثل الريزينات المبادلة للشارجات

(2007, Ali et al; 2006, Liu et al; 2002, Lilja et al) والألومينا المحملة بـ PWP (2004, Sharma et al) والزركونيا المحملة بـ حمض تنغستوسيلسيك (2005, Bahatt and Patel) وبوليمير فايبر المحمل بـ حمض السلفونيك (2002, Lilja et al) بالإضافة إلى الجملة WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> المحملة بشاردة الكبريتات (2013, Rabah; 2013, Alaya and Rabah; 2017, Alaya and Rabah; 2019, Rabah et al).

### أهمية البحث وأهدافه:

أجرينا سابقاً إلى جانب باحثين آخرين تحضير الجملة WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> بمزج محلول التنغستينات بكميات معينة مع الهلام المائي لهيدروكسيد القصدير ثم الغسل والتجفيف دون تعتيق، وكذلك بحثنا تأثير التعتيق على الهلام، ودرسنا الخواص التركييبية والبنية النسيجية والحمضية السطحية والفعالية الحفزية بتفاعل حمض البروبيونيك (PA) مع ن-بوتانول (B)، ولم ندرس تأثير تكليس الحامل (2013, Rabah; 2013, Alaya and Rabah) (2017, Alaya and Rabah) . and Rabah; 2014, Li et al)

يهدف البحث إلى دراسة تأثير تكليس الحامل SnO<sub>2</sub> عند درجات مختلفة ثم التحميل بأكسيد التنغستين على خواص البنية النسيجية والحمضية السطحية والفعالية الحفزية بغية استكمال الأبحاث المتعلقة بهذه الجملة.

### طرائق البحث ومواده:

- تحضير الحفازات: حُضر الحامل SnO<sub>2</sub> بتتقيط محلول الأمونيا (10wt%) إلى محلول 0.5M من كلوريد القصدير المائي (SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O) (Riedel de Haen) حتى pH=8 مع التحريك المستمر، فيتشكل هلام أبيض، ويستمر التحريك السريع لمدة 4 h، ثم يترك الهلام ليلة كاملة ثم يغسل بالإبانة بمحلول 1% خلات الأمونيوم (Mreck) (2017, Alaya and Rabah; 1990, Matsuhashi et al) وبعدها بالماء ثنائي التقطير، ويجفف عند الدرجة 120<sup>o</sup>C. يقسم الناتج إلى قسمين ويكلس الأول عند الدرجة 300<sup>o</sup> C والثاني عند الدرجة 500<sup>o</sup> C لمدة 2 h. يضاف إلى نواتج التكليس كمية محدّدة من محلول تنغستينات الأمونيوم

(NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>.5H<sub>2</sub>O (Prolabo) لتحقق تحمياً قدره 15wt% WO<sub>3</sub> مع التحريك القوي باستخدام خلاط ميكانيكي لمدة 4 h، ثم تترك العينتان ليلة كاملة عند الدرجة العادية، بعدئذٍ جففت عند الدرجة 120° C، كُست الحفازات الناتجة عند الدرجات 200-500° C لمدة 2 h. يرمز للعينات بالرمز PWS5-x و PWS3-x حيث يدل الرمز x على درجة حرارة التكليل.

- **التقنية المستخدمة:** حُدّد طيف FT-IR للحفازين PWS5-500 و PWS3-500 باستخدام جهاز طيفي نموذج Jasco FT-IR -460 في المجال 400-4000 cm<sup>-1</sup>، بقوة تحلل 4 cm<sup>-1</sup>، وذلك بعمل أقراص أقطارها 1.3 cm من مزج 0.005 g من الحفاز مع 0.1 g من KBr. حُدّدت خواص البنية النسيجية للحفازات المحضرة من تحليل بيانات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77K باستخدام جهاز أمريكي نوع Gemini III 2375، وقبل قياس الامتزاز تُفرغ الحفازات عند الدرجة 200° C لمدة 6 h وتحت الضغط المخفف 10<sup>-4</sup> Torr للتأكد من تنظيف السطح. تم قياس الحمضية السطحية الكلية للحفازات بطريقة المعايرة الكمونية في الأوساط اللامائية [32,46]، وذلك بتعليق 0.1 g من العينة الجافة في 10 mL أسيتونتريل وُعُتقت لمدة 3 h، بعدئذٍ عايرنا المعلق بمحلول 0.1 N من ن-بوتيل أمين (Merck) في الأسيتونتريل وبمعدل 0.05 mL/min. وحُدّدت تغيّرات كمون المسرى باستخدام مقياس pH-mV ديجيتال (Inolab). وحددت طبيعة المراكز الحمضية على سطح الحفازات من أطيف FT-IR للبيريدين (Scharlau) المُتمز في المجال 1200-1700 cm<sup>-1</sup> (2013, Rabah; 2017, Alaya and Rabah)، وقبل إجراء القياس فرغت العينات عند الدرجة 200° C لمدة 3 h وتحت الضغط 10<sup>-4</sup> Torr للتأكد من تنظيف السطح، بعدها أُضيف إليها البيريدين الجاف، وتخلص من البيريدين الزائد بالتبخير في المجفف الكهربائي عند الدرجة 70° C.

- **تحديد الفعالية الحفزية:** اختبرت الفعالية الحفزية للحفازات المحضرة بتفاعل أسترة حمض البروبونيك (Merck) مع ن-بوتانول (SRL)، حيث يتم ذلك في حوجلة مسطحة القعر سعة 100 mL مزودة بمكثف مرتد وتحتوي مزيجاً محدداً من PA (مثلاً 0.05 moles) و B (مثلاً 0.10 moles) وكمية محددة من الحفاز (مثلاً 0.20 g)، وتغمس الحوجلة في حمام غليسيرين وتضبط درجة الحرارة عند 110° C مع التحريك مغناطيسياً بمعدل 600 rpm لمدة 4 h، بعدئذٍ يرشح المزيج مباشرةً ويُجمد التفاعل، بتبريد الرشاحة بالماء الثلج. تؤخذ من الرشاحة 0.5 mL في ارلينماير ويضاف إليها قطرة من مشعر الفينول فتالئين وتُعاير بمحلول 0.1 N من NaOH لمعرفة الحمض المتبقي (غير المتفاعل) ثم نحسب مقدار نسبة الحمض المتفاعل أي التحوّل (Conv.%). دُرِس تأثير درجة حرارة التفاعل (R.T.) ووزن الحفاز (C.W.) والنسبة المولية للمواد المتفاعلة الأولية (PA:B) ودرجة حرارة التكليل.

إذا أخذنا 0.05 moles من PA، وتساوي (3.7 mL)، و 0.10 moles من B وتساوي (9.2 mL)، ويكون الحجم الكلي لمزيج التفاعل 12.9 mL، وتحسب كمية الحمض غير المتفاعل من العلاقة:

$$\frac{V_{OH}N_{OH} \times 12.9}{0.5 \times 1000} = X \text{ moles}$$

حيث تمثل VOH حجم القلوي اللازم للمعايرة وNOH نظامية القلوي المستخدم. وتكون كمية الحمض المتفاعلة هي:

$$Y = 0.05 - X \text{ moles}$$

ويكون مقدار التحوّل هو:

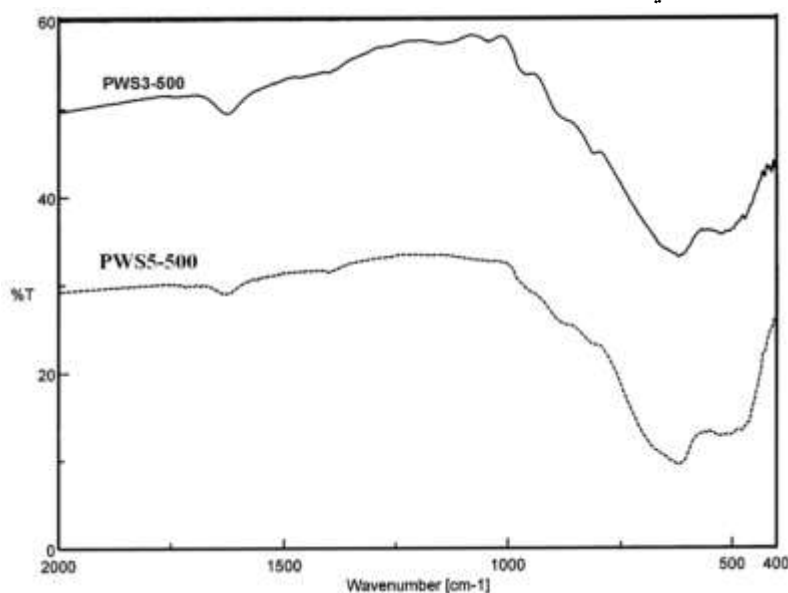
$$\text{Conv. \%} = \frac{Y}{0.05} \times 100$$

### النتائج والمناقشة:

1- أطياف FT-IR: يظهر الشكل (1) أطياف FT-IR للحفازين PWS3 و PWS5 المكلسين عند الدرجة

500° C في المجال 400-2000 cm<sup>-1</sup>، تبدي الأطياف قمتين عريضتين عند 527.6 و 622 cm<sup>-1</sup> تعود إلى عدم انتظام الشبكة البلورية و/أو عيوب على سطح البلورات نانو وإلى الاهتزاز الامتطاطي للروابط O-Sn-O (2010, Sarkar et al; 2006, Rao et al)، كما يظهر منكمبات عند 810 و 870~ cm<sup>-1</sup> تعودان إلى الاهتزازات الامتطاطية للروابط O-W-O وكذلك للروابط W=O على التوالي (2009, Khder and Ahmad)

، وقمة صغيرة عند 1399 cm<sup>-1</sup> (2010, Sarkar et al; 2010, Salavati-Niasari et al) تعود إلى الاهتزاز الانحنائي للروابط W-OH أو Sn-OH (2003, Triwahyono et al)، كما تظهر قمة عند 1636 cm<sup>-1</sup> تعود إلى الاهتزاز الانحنائي لجزيئات الماء الممتزة (2010, Salavati-Niasari et al). ويجب التأكيد على أنّ الأطياف في المجال 2000-4000 cm<sup>-1</sup> لم تظهر أي قمة واضحة سوى عند 3434 cm<sup>-1</sup> والتي تعود إلى الاهتزاز الامتطاطي للروابط OH (2013, Rabah).

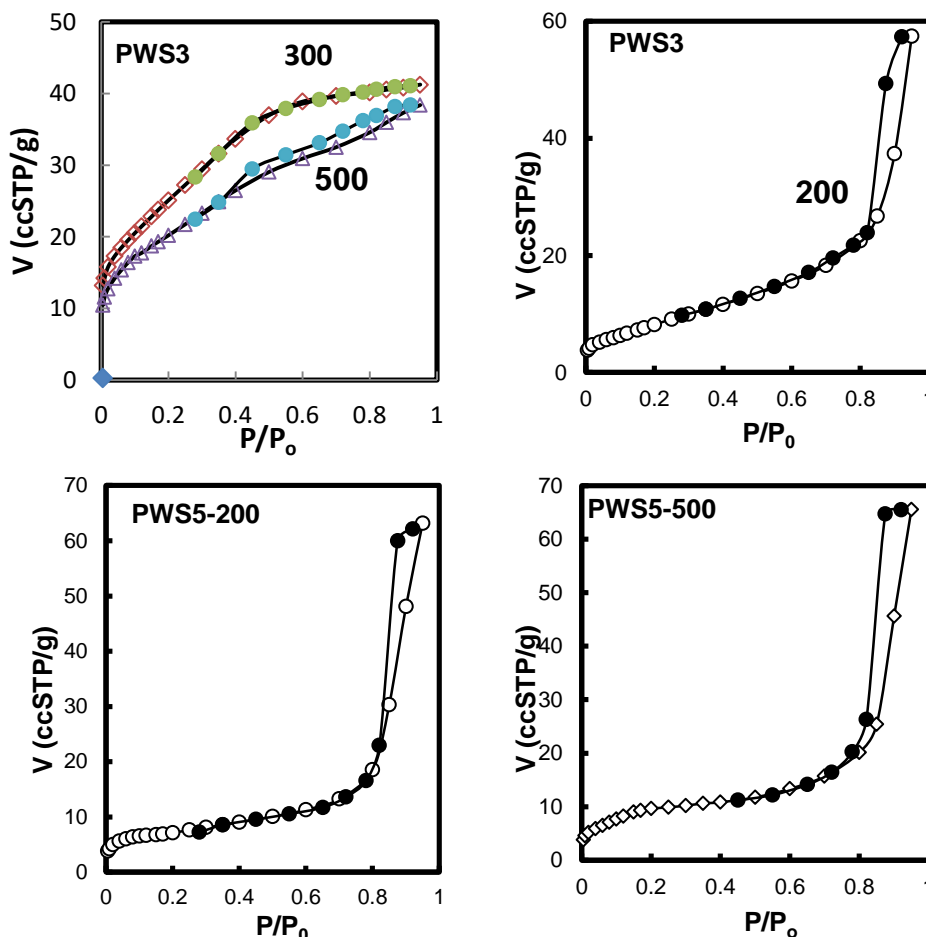


الشكل (1) أطياف FT-IR للحفازين PWS3-500 و PWS5-500.

2- البنية النسيجية: عُينت خواص البنية النسيجية والتي تشمل المساحة السطحية النوعية S وحجم

المسام الكلي (V<sub>T</sub>) ونصف قطر المسام الوسطي (r<sub>a</sub>) وحجم المسام الدقيقة (V<sub>o</sub>) والطاقة المُميّزة للامتزاز (E<sub>o</sub>) وتوزع حجم المسام من تحليل بيانات امتزاز - مج النتروجين عند الدرجة 77K في مجال الضغط النسبي 0.001 وحتى 0.950. يبيّن الشكل (2) منحنيات الامتزاز للحفازات المحضرة، ويتضح من هذه المنحنيات أنّ الحفازات PWS3-200 و PWS5-200 و PWS5-500 تبدي منحنيات امتزاز من النموذج IV مع أنشطة تخلفية من النوع H1 وفقاً لتصنيف المؤتمر الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC)

(2015, Thommes et al) والمُميزة للحفازات التي تمتلك مسامية انتقالية متجانسة وتكون الأنشطة حادة وضيقة عند الضغوط النسبية المرتفعة  $>0.8$  ، ويكون فرعا الامتزاز والمج متوازنين تقريباً، ويظهر هذا النوع عندما تكون المسامات أسطوانية منتظمة المقطع ومفتوحة الطرفين. بينما تكون منحنيات الامتزاز للحفازين PWS3 المكلسين عند الدرجتين  $300^{\circ}\text{C}$  و  $500^{\circ}\text{C}$  بين النموذجين I و IV ويكون الأول عكوسياً تماماً، أي فرع المج ينطبق على فرع الامتزاز، ويظهر الثاني أنشودة تخلفية ضيقة تتعلق عند الضغط النسبي 0.40 مما يدل على أنّ هذين الحفازين يحويان على مسام دقيقة وانتقالية متنوعة.



الشكل (2) يبين منحنيات امتزاز النتروجين عند الدرجة 77 K على الحفازات المحضرة

(الدوائر الممتلئة • مهما كان لونها تمثل أفرع المج والباقي تمثل أفرع الامتزاز).

حسبت المساحة السطحية النوعية SBET من تطبيق علاقة بروناور-ايميت-تيلر (BET) الخطية في مجال

الضغط النسبي 0.02-0.30 (1967, Gregg and Sing) التالية:

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} x \quad (1)$$

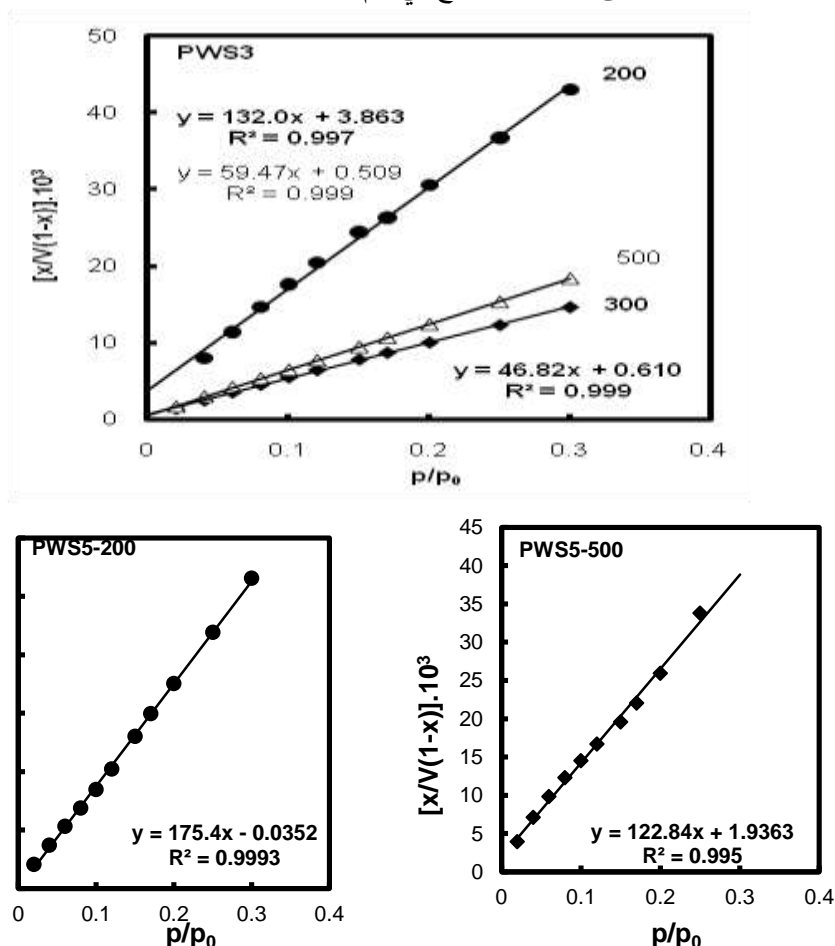
حيث تمثل V الحجم المُمترز بوحدة (cc STP/g) و  $V_m$  سعة الطبقة الأحادية بوحدة (cc STP/g) و  $C_{BET}$

ثابت BET ويعكس قوة التأثير المتبادل بين المادة المُمترزة و سطح الماز، ومن الميل والتقاطع تحسب  $V_m$  و  $C_{BET}$ :

$$C_{BET} = (m/i) + 1 \quad \text{و} \quad V_m = 1/(m+i) \quad \text{ومن أجل غاز النتروجين تحسب } S_{BET} \text{ من العلاقة:}$$

$$S_{BET} (\text{m}^2/\text{g}) = L V_m \cdot A_m \cdot 10^{-20} / 22414 = 4.37 V_m \quad (2)$$

يوضح الشكل (3) رسومات BET للحفازات المحضرة، ويلاحظ أن جميع النقاط تقع على الخط المستقيم في مجال الضغط النسبي المدروس، ويكون معامل الارتباط  $R^2 \geq 0.995$ . ويبين العمودان 2 و3 من الجدول (1) قيم  $S_{BET}$  و  $C_{BET}$  للحفازات المحضرة، ويلاحظ مباشرة أن درجة المعالجة الحرارية تؤثر بشكل واضح على قيم المساحة السطحية النوعية حيث تكون عظمى (92 m<sup>2</sup>/g) لتكليس الحفاز PWS3 عند الدرجة 300°C، كما أن المعالجة الحرارية المسبقة للحامل SnO<sub>2</sub> تؤثر على المساحة السطحية حيث يؤدي ارتفاع درجة حرارة تكليس الحامل إلى انخفاض واضح في قيم  $S_{BET}$ .



الشكل (3) يبين رسومات BET لامتماز النتروجين للحفازات المحضرة.

الجدول (1) يبين خواص البنية النسيجية للحفازات المحضرة والنتيجة من تحليل بيانات امتزاز N<sub>2</sub> عند الدرجة 77K.

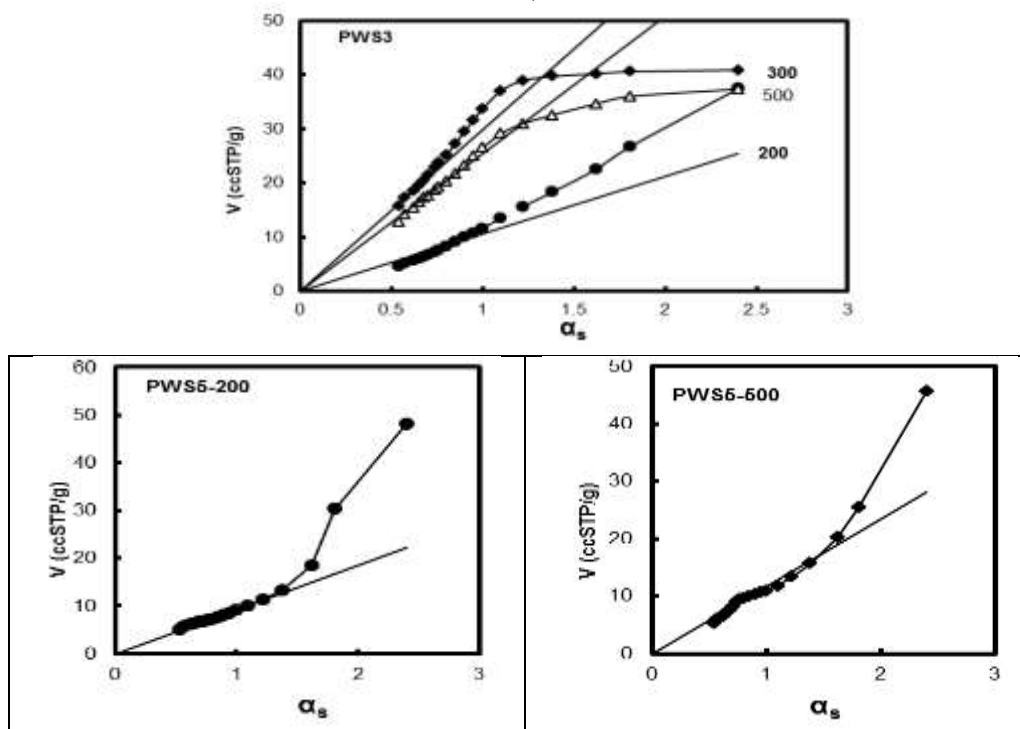
الحفاز	$C_{BET}$	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_a$ (m <sup>2</sup> /g)	VT (mL/g)	ra (nm)
PWS3-200	35	32	30.4	0.0883	5.52
PWS3-300	107	92	85.7	0.0638	1.39
PWS3-500	118	73	72.9	0.0594	1.63
PWS5-200	4984	25	26.5	0.0977	7.84
PWS5-500	64	35	33.5	0.1014	5.79

حُدِّدَت المساحة السطحية النوعية أيضاً بتطبيق طريقة المنحني القياسي المختزل التي أوجدها سينغ (Sing, 1968; Sing and Gregg, 1982)، وذلك برسم الحجم الممتز V بدلالة  $\alpha_s$  للمنحني الشاهد،

حيث

$V-\alpha_s$  رسومات (4) ويبين الشكل (4) رسومات  $V-\alpha_s$  وتمثل الحجم الممتز عند الضغط النسبي 0.4 للعينة الشاهدة، و  $V_{0.4} = V/V_{0.4}$  للحفازات المحضرة، ويلاحظ من هذه الرسومات أن منحنيات PWS3-500 و PWS3-300 تظهر انحرافاً عن الخطية نحو الأسفل وهذا يدل على أن هاتين العينتين تحويان مسام دقيقة بنسبة مُعتبرة، بينما رسومات بقية الحفازات فتبدي انحرافاً نحو الأعلى مما يدل على احتوائها على مسام انتقالية، ومن ميل الخطوط المستقيمة عند قيم الضغوط المنخفضة والمارة من المبدأ يمكن حساب المساحة النوعية  $S_\alpha$  حيث:

$$S_\alpha = 2.87 (dV/d\alpha_s)$$



الشكل (4) يبين رسومات  $\alpha_s$  لامتماز النتروجين عند الدرجة 77 K على الحفازات المحضرة.

ويبين العمود 4 من الجدول (1) قيم  $S_\alpha$ ، ويلاحظ أنها تتطابق مع قيم  $S_{BET}$  تقريباً، مما يؤكد على صلاحية الطريقتين في حساب المساحة السطحية النوعية للأجسام الصلبة، بالإضافة لذلك فإن طريقة  $\alpha_s$  تكشف نوع المسام في العينات.

يُحدّد حجم المسامات الكلي  $V_T$  من الحجم المُمتز بشكله السائل عند الضغط النسبي 0.95 حيث تكون المسامات ممتلئة بالمادة الممتزة نتيجة التكاثف الشعري، والمبيّنة في العمود 5 من الجدول (1). ويلاحظ مباشرةً أن  $V_T$  للحفازات PWS5 أعلى منها للحفازات PWS3 وأن  $V_T$  تتناقص بالتدرج بارتفاع درجة التكليس للحفازات PWS3 بينما لا تتأثر كثيراً للحفازات PWS5. تحسب قيم أنصاف الأقطار المتوسطة  $r_a$  باعتبار المسام أسطوانية مفتوحة الطرفين من العلاقة التالية (Gregg and Sing, 1982):

$$r_a(\text{nm}) = \frac{2000V_T}{S_{BET}} \quad (3)$$

ويبين العمود 6 من الجدول (1) قيم  $r_a$ ، ويلاحظ مباشرةً أن قيم  $r_a$  للحفازات PWS5 تكون أعلى من قيم  $r_a$  للحفازات PWS3، وتتناقص بارتفاع درجة المعالجة الحرارية للحفازات، وتبدي نهاية صغرى عند الدرجة 300° C للحفازات PWS3.

حُدِّد حجم المسام الدقيقة  $V_o$  بتطبيق علاقة دويبين-رادوشكفيتش (DR) (Gregg and (1982,

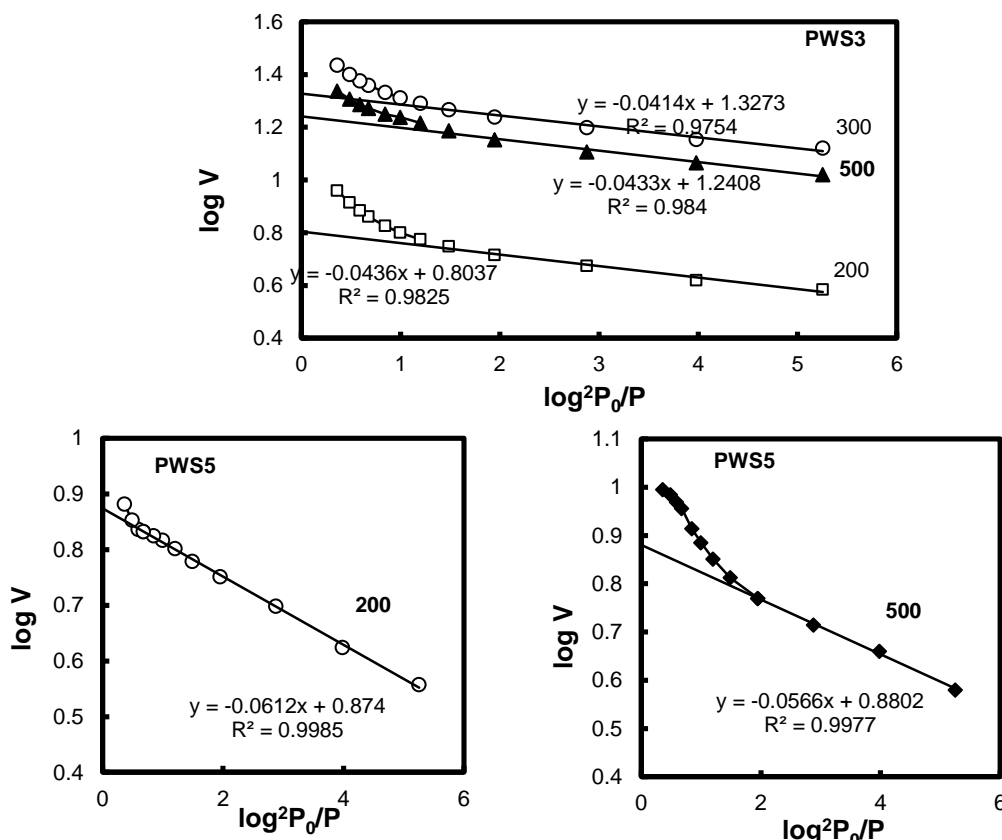
Sing) التالية:

$$\log V = \log V_o - D \log^2 (P_o/P) \quad (4)$$

حيث يمثل  $D$  ثابت دويبين المتعلق بالطاقة المُميّزة للامتزاز  $E_o$  مقدرةً بوحدة kJ/mol وبمعامل

الالفة  $\beta$  والذي يساوي  $\beta = 0.34$  من أجل  $N_2$ . ويعطى الثابت  $D$  بالعلاقة التالية:

$$D = 2.303(RT/\beta E_o)^2 = 8.16465/E_o^2 \Rightarrow E_o = 2.8574/D^{1/2} \quad (5)$$



الشكل (5) يبين رسومات DR لامتزاز النتروجين عند الدرجة 77 K على الحفازات المحضرة.

يبين الشكل (5) رسومات DR بدءاً من الضغط النسبي 0.001، ويلاحظ من هذه الأشكال أنّ الخطية تكون في مجال محدود لا يتجاوز  $p/p_o = 0.06$  وبعدها يحدث انحراف نحو الأعلى وهذا يؤكد حدوث تكاثف شعري في المسام الانتقالية، ويزداد الانحراف بازدياد درجة المعالجة الحرارية وخاصةً في الحفازات PWS5 التي تمتلك مسامية دقيقة واسعة ومسامية انتقالية متنوعة الشكل، ويبين الجدول (2) خواص المسامية الدقيقة والمحسوبة من علاقة DR.

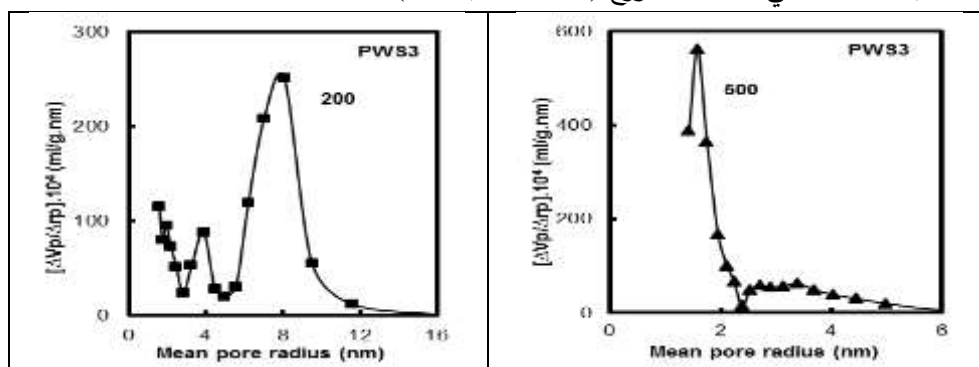
الجدول (2) يبين المسامية الدقيقة للحفازات المحضرة والنتيجة من تحليل بيانات امتزاز  $N_2$  عند الدرجة 77K.

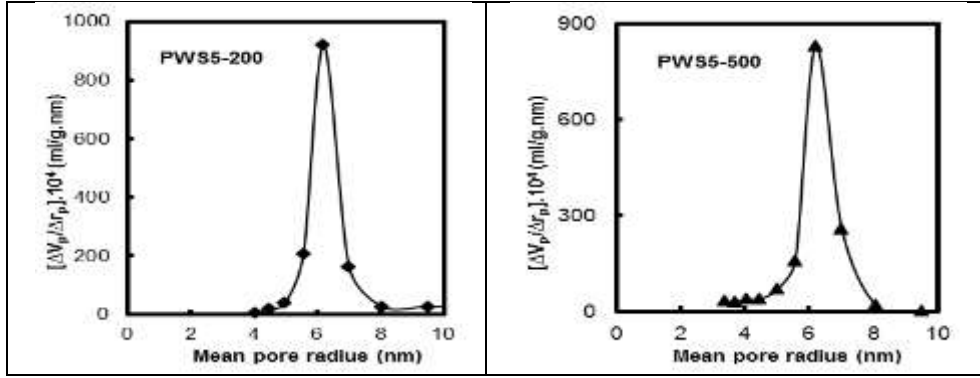
$V_o/V_T$ (%)	$S_{DR}$ ( $m^2/g$ )	$E_o$ (kJ/mol)	$V_o$ (mL/g)	D	الحفاز
11.10	28	13.68	0.0098	0.0436	PWS3-200
51.57	93	14.04	0.0329	0.0414	PWS3-300
45.29	76	13.73	0.0269	0.0433	PWS3-500
11.87	33	11.55	0.0116	0.0612	PWS5-200
11.54	33	12.01	0.0117	0.0566	PWS5-500

يلاحظ من الجدول أن  $V_0$  تكون عظمى للحفاز PWS3-300 وصغرى للحفاز PWS3-200، العمود 3 من الجدول (2)، كما يلاحظ أن المعالجة الحرارية للحفاز PWS5 لا تؤثر على المسامية الدقيقة، وأن  $E_0$  والموضحة في العمود 4 من الجدول (2) تكون في المجال الذي يدل على حدوث امتزاز فيزيائي، وأن العينات التي تبدي منحنيات امتزاز من النموذج IV لا تشكل المسامية الدقيقة إلا 11% من المسامية الكلية، العمود 6 من الجدول (2).  
اعتبر كاكتر أن  $V_0$  تمثل سعة الطبقة الأحادية ومن ثم فإنه يمكن استخدامها لحساب المساحة السطحية النوعية والتي يرمز لها بالرمز  $S_{DR}$  (Sing and Gregg, 1967)، وبين العمود 5 من الجدول (2) قيم  $S_{DR}$ ، ويلاحظ أنها تكون متقاربة جداً مع قيم  $S_{BET}$  للحفازات التي احتوت على نسبة مسامية دقيقة عالية أي الحفازات PWS3-300 و PWS3-500، ولكنه تختلف بحدود 10% لباقي الحفازات لاحتوائها على مسامات انتقالية وامتلاء الطبقة الأحادية عند الضغوط النسبية  $0.06 <$ .

حُسبت منحنيات توزيع حجم المسام ( $r_p$  vs  $\Delta V_p / \Delta r_p$ ) للعينات التي أظهرت أنشطة تخلفية بطريقة أور ودالا فالي (Sing and Gregg, 1967) من بيانات فرع المجر، ويبين الشكل (6) أن منحنيات التوزيع للحفازات PWS3 تبدي قمتين على الأقل في مجال المسامات الدقيقة والانتقالية، بينما تكون منحنيات التوزيع للعينات PWS5 ذات قمة وحيدة متناظرة وفي مجال المسامات الانتقالية قمتها العظمى عند 6.2 nm، وهذا يؤكد على أن معالجة الحامل حرارياً سيؤثر بشكل كبير على البنية النسيجية وخاصةً المسامية، ويبين الجدول (3) مقارنة بين  $S_{BET}$  و  $S_{cum}$  (المساحة التراكمية) وبين  $V_T$  و  $V_{cum}$  وبين  $r_p$  و  $r_a$ ، ويلاحظ مباشرة أن هناك تطابقاً جيداً في القيم للعينات PWS3-300 و PWS5-500 بينما تكون قيم المساحة التراكمية والحجم التراكمي  $V_T$  و  $S_{BET}$  و  $V_{cum}$  و  $S_{cum}$  للحفاز

PWS5-200 وهذا يدل على عدم تماثل المسام على طول جسم المسام ووجود تشابك أو تقاطعات فيها، أما للحفاز PWS3-500 فيلاحظ أن  $V_T$  و  $S_{BET}$  و  $V_{cum}$  و  $S_{cum}$  وهذا يؤكد على أن هذا الحفاز يحوي على نسبة معتبرة من المسامية الدقيقة لا تدخل في حسابات التوزيع (Lecloux, 1981).





الشكل (5) يبين رسومات توزيع حجم المسام.

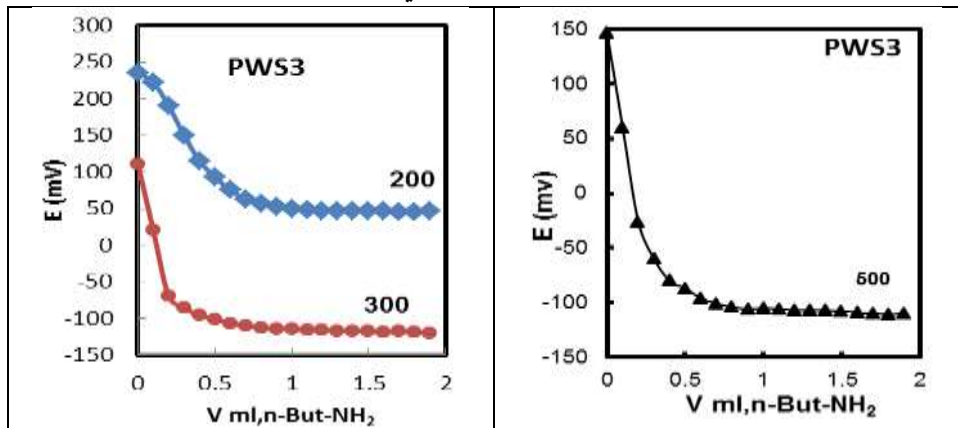
الجدول (3) يبين مقارنة بين قيم  $S$  و  $V$  و  $r$  المعيّنة من تحليل بيانات امتزاز  $N_2$  وتوزيع حجم المسام.

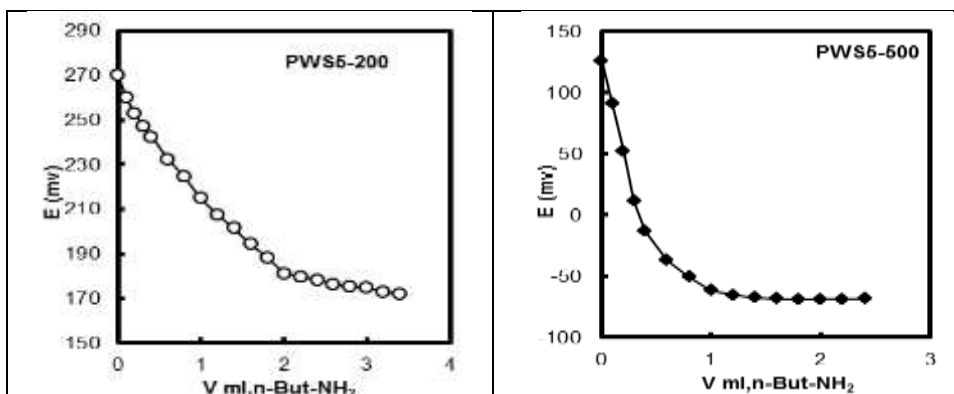
$r_p$ (nm)	$r_a$ (nm)	$V_{cum}$ (mL/g)	$V_T$ (mL/g)	$S_{cum}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	الحفاظ
3.88;8.07	5.52	0.0889	0.0883	32.8	32	PWS3-200
1.58;3.39	1.63	0.0404	0.0594	40.2	73	PWS3-500
6.20	7.84	0.1030	0.0977	33	25	PWS5-200
6.20	5.79	0.1043	0.1014	34	35	PWS5-500

### 3- قياس الحمضية السطحية: تم تعيين الحمضية السطحية الكلية باستخدام طريقة المعايرة الكمونية

في الأوساط اللامائية باستخدام ن-بوتيل أمين في الأستونتريل، وذلك لتقدير كمية المراكز وقوتها تبعاً لتقييم كمون المسرى الأولي ( $E_i$ )، (Arata et al; 2006, Rao et al; 2007, Bennaradi et al)، (2000) وبما أن ن-بوتيل الأمين أساس قوي فإنه يمكن أن يمتز كيميائياً على المراكز الحمضية مختلفة القوة والنوع، حيث يحوي على زوج إلكترونات حر على مجموعة الأمين  $-NH_2$  والتي يمكن أن تأخذ بروتون أو تمنح زوج إلكترونات، أي أنها تعابير كلا المراكز براونشتيد ولويس، وتبعاً لكمون المسرى الأولي فإنه يمكن تصنيف المراكز الحمضية

(Cid and Pecchi; 1985, Khder and Ahmad; 2009) وفقاً لما يلي:  $E_i > 100$  mV مراكز حمضية قوية جداً (فوق حمضية)، و  $0 < E_i < 100$  mV مراكز حمضية قوية، و  $-100 < E_i < 0$  mV مراكز حمضية ضعيفة جداً. تبيّن الأشكال (7) منحنيات المعايرة الكمونية للحفازات المحضرة، وتظهر كمية الحمضية الكلية بوحدة mmol/g وعدد المراكز في وحدة المساحة ( $N/m^2$ ) أي كثافة الحمضية السطحية، وكذلك قيمة  $E_i$  في الجدول (4).





الشكل (7) يبين منحنيات المعايرة الكمونية للحفازات المحضرة.

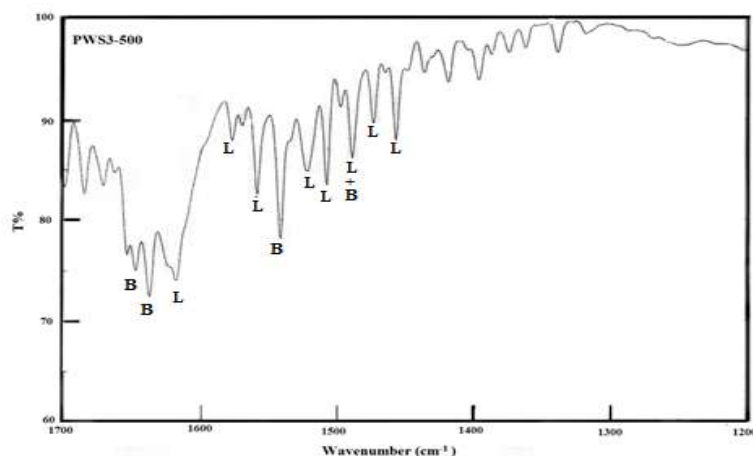
الجدول (4) يبين الحمضية السطحية للحفازات المحضرة والنتيجة من المعايرة الكمونية.

الحفاز	$S_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$E_i$ (mV)	كمية الحمضية (mmol/g)	كثافة الحمضية ( $N/m^2$ ) $\times 10^{-17}$
PWS3-200	32	235	0.0570	10.728
PWS3-300	92	111	0.0250	2.2470
PWS3-500	73	147	0.0280	2.3100
PWS5-200	25	270	0.0500	12.090
PWS5-500	35	162	0.0130	2.2358

توضح نتائج قياس الحمضية السطحية الكلية النقاط الهامة التالية:

- جميع الحفازات المحضرة ذات حمضية قوية جداً، حيث إن  $E_i$  تكون في المجال 111–270 mV، وهذا يعني أنّ تحميل  $SnO_2$  بأكسيد التنغستن يزيد من قوة المراكز الحمضية وأنّ الحفازات المعالجة عند الدرجة  $200^\circ C$  تمتلك المراكز الحمضية الأقوى وخاصة العينة PWS5-200.
- يؤدي ارتفاع درجة حرارة المعالجة الحرارية إلى تناقص واضح في قوة المراكز الحمضية.
- تمتلك الحفازات المعالجة عند الدرجة  $200^\circ C$  أعلى كمية حمضية سطحية وكذلك كثافة حمضية بالإضافة إلى قوة المراكز، وأنّ رفع درجة حرارة المعالجة يؤدي إلى تناقص حاد في كمية المراكز الحمضية وكثافتها، وهذا يعود إلى تناقص شوارد  $H^+$  (مراكز براونشتيد) بتشكيلها الماء باتحادها مع مجموعات OH السطحية.
- يؤدي تكليس الحامل عند الدرجة  $300^\circ C$  إلى زيادة كمية الحمضية للحفازات المحملة أكثر من تكليس الحامل عند الدرجة  $500^\circ C$  وهذا أيضاً يعود إلى فقد بعض مراكز براونشتيد.
- إنّ الحامل المعتق لمدة 24 h والمحمل بـ 15wt%  $WO_3$  والمكلس عند الدرجة  $500^\circ C$  يمتلك حمضية أعلى من الحفاز غير المعتق 15WS-500 حيث  $E_i=100$  mV والكمية 0.0213 mmol/g والكثافة الحمضية  $1.3523 \times 10^{17} N/m^2$  (2013, Rabah).

أبدت أطياف FT-IR للبيريدين المُمتز على الحفازات قماً في المجال  $1400-1440\text{ cm}^{-1}$  تعود إلى البيريدين المُمتز على السطح بواسطة الروابط الهيدروجينية مع مجموعات OH (2013, Rabah; 2000, Maksimov et al) وقماً عند  $1540\text{ cm}^{-1}$  و  $1640$  و  $1650$  تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتيد مع تشكل شوارد البيريدينوم (1981, Tanabe; 2009, Khder and Ahmed; 2003, Pizzio et al) كما تظهر الأطياف قماً عند



الشكل (8) أطياف FT-IR للبيرين الممتاز على الحفاز PWS3-500.

مراكز لويس  $1460$  و  $1474$  و  $1509$  و  $1522$  و  $1560$  و  $1580$  و  $1620$  تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز لويس (1981, Tanabe; 2019, Xue et al; 2006, Rao et al)، وتظهر أيضاً قمة واضحة عند  $1490$   $\text{cm}^{-1}$  تعود إلى امتزاز البيريدين على مراكز براونشتيد ولويس معاً (2017, Alaya and Rabah; 2009, Tyagi et al) (2009, Khder and Ahmed). تختلف شدة القمم تبعاً لدرجة حرارة الحامل حيث تضعف بارتفاع درجة تكليسها، وكذلك بدرجة تكليس الحفاز حيث تتناقص بشكل طفيف مع ارتفاعها، ويمثل الشكل (8) نموذجاً لطيف FT-IR للبيرين الممتاز على الحفاز PWS3-500.

**4-الفعالية الحفزية:** تُعدّ تفاعلات أسترة الحموض الكربوكسيلية مع الأغوال تفاعلات استبدال نيكلوفيلي، إلا أنها بطيئة جداً وتحتاج إلى حفاز حمضي إما براونشتيد (2004, Sharma et al; 2002, Lilja et al) أو لويس

(1979 Rao et al; 2008, Khder et al). وُجد عند أسترة PA مع B وأغوال أخرى أنّ التحول مستقل عن سرعة الخلط عندما تكون  $\geq 200$  rpm حيث يكون حدود الانتشار الخارجي مهملاً (2007, Ali et al)، لذلك اختيرت سرعة الخلط  $\sim 600$  rpm في جميع التجارب اللاحقة، وسيتم دراسة تأثير بعض العوامل المهمة في تفاعلات الأسترة، والتي توضح فيما يلي:

–بيّنت التجارب السابقة على تفاعل الأسترة المذكور أنّ زمن التفاعل (R.t.) المناسب هو

4 h (2017, Alaya and Rabah; 2013, Rabah; 2013, Alaya and Rabah; 2019, Rabah et al). واختير زمن التفاعل 4 h في جميع التجارب.

–تتعلق الفعالية الحفزية لتحول PA كثيراً بدرجة حرارة التفاعل (R.Te) كما يبيّن الجدول (5)، حيث يلاحظ من العمودين 2 و3 أنّ التحول عند الدرجة  $90^\circ\text{C}$  يكون صغيراً ويزداد بشكل واضح عند الدرجة  $110^\circ\text{C}$ ، وأنّ الحفاز PWS3-300 يكون الأعلى فعالية حفزية (58.72%) وتنخفض إلى 33.95% عند تكليس الحفاز عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$ ، بينما يكون التغيير طفيفاً على الحفاز PWS5 مع ارتفاع درجة التكليس، يعود ذلك إلى أنّ الحفاز PWS3-300 يمتلك أكبر مساحة سطحية، وعموماً إنّ ازدياد درجة حرارة التفاعل يؤدي إلى ازدياد الصدم الفعال والذي يحمل الطاقة الكافية لكسر الروابط وتشكيل النواتج (2013, Rabah; 2007, Ali et al)، كذلك إنّ تكليس الحامل عند الدرجة  $500^\circ\text{C}$  سيؤدي إلى زيادة تبلور الحامل وعند تحميله بأكسيد

التغستين تتناقص الحمضية السطحية بشكل واضح وخاصةً براونشتيد (2017, Alaya and Rabah)، كما وضع الجدول (4).

الجدول (5) يوضح تأثير درجة حرارة التفاعل والنسبة المولية PA:B لتحويل PA.

تأثير النسبة المولية		ب-	تأثير درجة حرارة التفاعل*		
PA:B		PA:B	110° C	90° C	الحفاز
**Conv.% PWS5-500	**Conv.% PWS3-500				
29.20	27.58	2:1	58.72	14.67	PWS3-300
38.58	37.58	1:1	33.95	18.27	PWS3-500
39.63	33.95	1:2	40.23	3.96	PWS5-200
32.80	26.50	1:3	39.67	21.96	PWS5-500

\* شروط التفاعل: PA:B = 1:2, R.t.= 4h, C.W.= 0.2g

\*\* شروط التفاعل: R.Te.=110° C, R.t.= 4h, C.W.= 0.2g

- يكون تأثير النسبة المولية للمواد المتفاعلة واضحاً على التفاعل المدروس، كما يتضح من الجدول (5)، العمودين 5 و6. فمن أجل الحفاز PWS3-500 يكون التحويل أعظماً عندما PA:B=1:1 بينما من أجل الحفاز PWS5-500 فيكون التحويل أعظماً عند النسبة المولية 1:2. إنَّ ازدياد نسبة تركيز الغول يؤدي إلى ازدياد انزياح التفاعل نحو تشكيل الاستر (2002, Yadav and Thathagar)، ويلاحظ أنَّ هذا يتعلق بدرجة حرارة تكليس الحامل، هذا وإنَّ ازدياد كمية الحمض الأولية يؤثر سلبياً على حركية الأسترة (2005, Lilja et al).  
- يبين الجدول (6) تأثير وزن الحفاز عند نسب مولية مختلفة على تحويل PA باستخدام الحفازين PWS3-500 و PWS5-500. يلاحظ عموماً ازدياد التحويل بازدياد وزن الحفاز فيما عدا الحفاز PWS5-500 حيث يكون التحويل أعظماً عندما يكون وزن الحفاز 0.20 g والنسبة المولية 2:1، كما يلاحظ أنَّ التحويل يكون أعلى عندما تكون النسبة 1:1 على الحفاز PWS3-500 و 1:2 على الحفاز PWS5-500. هذا وإنَّ ازدياد وزن الحفاز يعني ازدياد في عدد المراكز الفعالة لهذا التفاعل.

الجدول (6) يوضح تأثير وزن الحفاز وعند نسب مولية مختلفة PA:B لتحويل PA.

PWS5-500		PWS3-500		C.W.(g)
**Conv.%	***Conv.%	**Conv.%	*Conv.%	
24.45	31.89	22.00	39.46	0.10
29.20	39.63	27.28	37.58	0.20
26.56	41.18	29.68	45.90	0.30

\* شروط التفاعل: R.Te.=110o C, R.t.= 4h, PA:B=1:1

\*\* شروط التفاعل: R.Te.=110o C, R.t.= 4h, PA:B=2:1

\*\*\* شروط التفاعل: R.Te.=110o C, R.t.= 4h, PA:B=1:2

تتنمي تفاعلات أسترة الحموض الكربوكسيلية بالأغوال عموماً إلى الحفز الحمضي على مراكز براونشتيد (2007, Ali et al; 2004, Sharma et al) وكذلك على مراكز لويس الحمضية (2017, Alaya and Rabah) (2006, Barabosa et al) وأكد بعض الباحثين أنَّ مراكز براونشتيد ولويس تُحفز تفاعلات الأسترة (2017, Alaya and Rabah; 2008, Khder et al, 2003, Samantaray and Parida). يمكن القول باختصار أنَّ آلية التفاعل تتبع آلية ريدل-إيلي بحيث تُمتز جزيئات PA على المراكز الفعالة براونشتيد ولويس على سطح الحفاز لتشكل مركب مرحلي مبرتن PAH+ أو كربوكاتيون مُمتزة كيميائياً، ثم تتفاعل بدورها مع جزيئات الغول

B القادمة من عمق الطور السائل وتشكل مركباً مرحلياً جديداً ضعيف الامتزاز والذي يمج ويتفكك ليعطي الماء واستر بروبيونات البوتيل وتكون المرحلة المُحددة للسرعة هي امتزاز الحمض وتشكل PAH+ أو كربوكاتيون.

### 5- الاستنتاجات: أوضحت نتائج البحث النقاط الرئيسية التالية:

- 1- طُور حفاز WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> بتكليس الحامل الجاف SnO<sub>2</sub> عند الدرجتين C 300° و 500° ثم حُمّل بنسبة 15wt% WO<sub>3</sub> وكلست النواتج في المجال C 200-500°، الحفازات PWS3 و PWS5.
- 2- أثبتت النتائج أن WO<sub>3</sub> يرتبط بسطح الحامل ويؤدي إلى تغيّرات في الخواص الفيزيوكيميائية.
- 3- تتعلق خواص البنية النسيجية بدرجة حرارة تكليس الحامل والحفاز، وبين تحليل بيانات امتزاز N<sub>2</sub> على الحفازات PWS5 و PWS3-200 ذات مسام أسطوانية متماثلة،  $r_a > 5$  nm، بينما البقية فتحتوي على مسام متنوعة ونسبة مُعتبرة من المسامية الدقيقة، ويكون الحفاز PWS3-300 أعلاها مساحةً سطحية.
- 4- تبدي الحفازات PWS المُحضرة خواص الحموض الصلبة فائقة الحموضة، وتكون قوة المراكز وكميتها أعلى من الحفازات WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> المحضرة بالطريقة الرطبة، وتحتوي على مراكز براونشتيد ولويس.
- 5- تمتاز الحفازات المُحضرة بفعالية جيدة لتفاعل أسترة PA مع B، ويتعلق تحوّل الحمض بدرجة حرارة التفاعل ووزن الحفاز والنسبة المولية للمواد المتفاعلة وغيرها.
- 6- يمتاز الحفاز PWS3-300 بالفعالية الأعلى للتحوّل حيث بلغت 58.72% عند درجة حرارة التفاعل C 110° ونسبة PA:B=1:2 بعد 4 h ووزن الحفاز 0.20 g.
- 7- تتبع حركية التفاعل آلية ريديل-إيلي وبحيث يُمتاز الحمض كيميائياً على مراكز براونشتيد ولويس ويتشكل مركب مرحلي ثابت والذي يتفاعل بدوره مع الغول من الطور السائل ليشكل مركباً مرحلياً جديداً ضعيف الثبات ويمج بسهولة مع تفكك لإعطاء النواتج.

### المراجع

- AI A. 1984 *Dimerization of Formaldehyde to Methyl Formate on SnO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Catalysts*, Appl. Catal., 9(3), PP 371-377.
- ALAYA M. N.; RABAH M. A. 2013 *Surface Acidity and Catalytic Activity of Aged SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/SnO<sub>2</sub> Catalyst Supported With WO<sub>3</sub>*. J. Alloys Comp. 575, PP 285-291.
- ALAYA M.N.; RABAH M.A. 2017 *Some Physic-Chemical Properties and Catalytic Activity of Sulfate Ion Supported on WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Catalyst*. Arab. J. Chem., 10, PP S439-S449.
- ALI, S.H.; TARAKMAH, A.; MERCHANT, S.Q.; AL-SAHHAF, T. 2007 *Synthesis of Esters: Development of the Rate Expression for the Dowex 50 Wx8-400 Catalyzed Esterification of Propionic Acid with 1-Propanol*, Chem. Eng. Sci., 62, PP 3197-3217.
- ARATA K.; HINO M. 1993 *Synthesis of Solid Superacids of Tungsten Oxide Supported on Tin Oxide, Titanium Oxide and Iron Oxide and Their Catalytic Action*, In "New Frontiers In Catalysis", Gurzi L. et al Ed., Elsevier Sci. Pub., Pro. 10<sup>th</sup> International Cong. Catal., 19-24 July, 1992- Budapest, Hungary, PP 2613-2616.
- ARATA K. 1990 *Solid Superacids, Advances in Catalysis*, Vol. 37, P 165-211, Acad. Press, Inc.; 1996. Preparation of Superacids by Metal Oxides for Reactions of Butanes and Pentenes. Appl. Catal. A: Gen., 146, PP 3-32.
- ARATA K., NAKAMORA H., SHOUYI M. 2000 *Friedel- Craft Acylation of Toluene Catalyzed by Solid Super Acid*, Appl. Catal. A: Gen., 197, PP 213-219.

- ARATA K. 2009 *Preparation of Superacidic Metal Oxides and Their Catalytic Action*. In: "Metal Oxide Catalysis" Wiley-Vch Verlag Gmbh &Co Kгаа, PP 665-704.
- BAHATT, N.; PATEL, A., 2005. *Esterification of 1<sup>o</sup> and 2<sup>o</sup> Alcohol Using an Ecofriendly Solid Acid Catalyst Comprising 12-Tungstosilicic Acid and Hydrous Zirconia*. J. Mol. Catal. A: Chem., 238, PP223-228.
- BARABOSA S.L.; DABDOUB, M.J.; HURATADO, G.R.; KLEIN, S.I.; BARONI, A.C.M.; CUNHA, C. 2006 *Solvent Free Esterification Reactions Using Lewis Acids in Solid Phase Catalysis*, Appl. Catal. A: Gen., 313(2), PP 146-150.
- BATZILL M.; DIEBOLD U. 2005 *The Surface and Materials Science of Tin Oxide (Review)*, *Progress in Surf. Sci.*, 79, PP 47-154.
- BENNARADI D. O.; ROMANELLI G. P.; AUTINO J. C.; PIZZIO L. R. 2007 *Supported Trifluoromethanesulfonic Acid Catalyst in Synthesis of Flavone and Chromone Derivatives*. Appl. Catal. A: Gen., 324, PP 62-68.
- CID R.; PECCHI G. 1985 *Potentiometric Method for Determining the Number and Relative Strength of Acid Sites in Colored Catalysts*. Appl. Catal., 14, PP 15-21.
- GREGG S.J., SING K.S.W. 1982 "Adsorption, Surface Area and Porosity", 2<sup>nd</sup> Ed., 90-100(303p) and 1<sup>st</sup> Ed., 1967, Acad. Press, London. 36-44, 160-194, 223-229(371p).
- HINO M., ARATA K. 1994 *Synthesis of Highly Acidic Catalysts of Tungsten Oxide Supported on Tin Oxide, Titanium Oxide, and Iron Oxide*. Bull. Chem. Soc. Japan, 67(5), PP1472-1474.
- KHDER A.S.; AHMED A.I. 2009 *Selective Nitration of Phenol over Nanosized Tungsten Oxide Supported on Sulfated SnO<sub>2</sub> as a Solid Acid Catalyst*, Appl. Catal. A: Gen., 354(1-2), PP153-160.
- KHDER A.S.; EL-SHARKAWY E.A.; EL-HAKAM S.A.; AHMED A.I. 2008 *Surface Characterization and Catalytic Activity of Sulfated Tin Oxide Catalyst*, Catal. Commun., 9, PP 769-777.
- KULKARNI P.; KULKARNI A.; BOPPELLA R.; PATHAN H.M.; CHATTERJEE A.; BATHE S.R.; TARWAL N.L.; JOSHI S. 2023 *Morphological Alterations In WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> Heterostructures and Their Effects on Chlorine Sensing*. Sens. Actuat. B; Chem., 388, 13380 (17p).
- LECLOUX A.J., 1981- "Texture of Catalysts", in: "Catalysis Science and Technology", Ed. R. Anderson and M. Boudart, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin and New York, p. 171-230.
- LI H.; LIU B.; CAI D.; WANG Y.; LIU Y.; MEI L.; WANG L.; WANG D.; LI Q.; WANG T., (2014) *High-Temperature Humidity Sensors Based on WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> Composite . , Hollow Nanospheres*. J. Mat. Chem. A, 2, 6854-2862.
- LI G.; WANG Y.; DU Y.; XU H.; WANG Y. 2024 *WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Nanocomposites with Isotype Heterojunctions for Sensitive Detection of NO<sub>2</sub>*. PR China -521111, 8p.
- LIAO Y.H.; HSIAO Y.J.; NAGARJUNA Y.; SHIEH J.S., 2022- *The Micro-electro-mechanical Systems (MEMS) Gas Sensor with Bilayer SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Films for Ammonia Detection*. Microsys. Tech., 28, PP 287-293.
- LIAQAT F.; VOSQA U.T.; KHAN F.; HALEEM A.; SHAIK R.; SIDDIQUI M.R.H.; KHAN M. 2023 *Light-driven Catalytic Activity of Green-synthesized SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>-x Hetero-nanostructures*. ACS Omega, 8, PP 20042-20055.
- LILJA, J.; AUMO, A.; SALMI, T.; MURZIN, D.Y.; MAKI-ARVELA, P.; SUNDELL, M.; EKMAN, K.; PELTONEN, R.; VAINIO, H. 2002 *Kinetics of Esterification of Propionic Acid with Methanol over Fibrous Polymer-supported Sulphonic Acid Catalyst*. Appl. Catal. A: Gen., 228, PP 253-267.

- LILJA, J.; WARNA, J.; SALMI, T.; PETTERSSON, L.J.; AHLKVIST, J.; GRENNAN, H.; RONNHOLM, M.; MURZIN, D.Y. 2005 Esterification of Propionic Acid with Ethanol, 1-Propanol and Butanol over a Heterogeneous Fiber Catalyt. Chem. Eng. J., 115, PP 1-12.
- LIN T.H.; CHANG Y.H.; HSIEH T.H.; HUANG Y.C.; WU M.C. 2023 Electrospun SnO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> Heterostructure Nanocomposite Fiber For Enhanced Acetone Vapor Detection. Polymers 15,4318 (11p).
- LIU, W.T.; TAN, C.S. 2001 Liquid-Phase Esterification of Propionic Acid with N-Butanol. Ind. Eng. Chem. Res., 40, PP 3281-3286.
- LIU, Y.; LOTERO, E.; GOODWIN Jr, J.G. 2006 Effect of Carbon Chain Length on Esterification of Carboxylic Acids with Methanol Using Acid Catalysis. J. Catal., 243, PP 221-228.
- MAKSIMOV, G.M.; FEDOTOV, M.A.; BOGDANOV, S.V.; LITVAK, G.S.; GOLOVIN, A.V., LIKHOLOBOV, V.A. 2000 Synthesis and Study of Acid Catalyst 30% WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub>. J. Mol. Catal. A: Chemical, 158, PP435-438.
- MALLESHAM B.;RANGASWAMY A.; RAO B.G.; RAO T.V. 2020 Solvent Free Production of Glycerol Carbonate from Bioglycerol with Urea over Nanostructured Promoted SnO<sub>2</sub> Catalysts. Catal. Lett., 150, PP 3626-3626.
- MATSUHASHI H.; HINO M.; ARATA K 1990 Solid Catalyst Treated with Anion: XIX. Synthesis of the Solid Superacid Catalyst of Tin Oxide Treated with Sulfate Ion, Appl. Catal., 59, PP 205-212.
- NAYAK A.K.; GHOSH R.; SANTRA S.; GUHA K.; PRADHAN D. 2015 Hierarchical Nanostructured WO<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub> for Selective Sensing of Volatile Organic Compounds. Nanoscale 7, 12400.
- PIZZIO L. R.; VAZQUEZ P.G.; CACERES C.V.; BLANCO M.N. 2003 Supported Keggin Type Heteropolycompounds for Ecofriendly Reaction. Appl. Catal. A: Gen., 256, PP 125-139.
- RABAH M.A. 2013 "Textural and Catalytic Properties of WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Mixed Oxide Catalysts", PhD Thesis. Faculty of Science, Aleppo Univ., 226.
- RABAH M. A.; YASRI N. G.; ALAYA M. N. 2019 Impact of Aging on the Structural, Textural , and Acid Properties of WO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-SnO<sub>2</sub> Solid Acids. J. Alloys Comp. 790, PP 452-465.
- RAO, B.A.; RAGHAVIAH C.V.; REDDY M.S.; CHIRANJIVI C. 1979 Esterification of 1-Butanol with Propionic Acid in a Stirred Tank Batch Reactor. Chemical & Petro-Chemicals J., PP 7-12.
- RAO K.N.; REDDY K.M.; LINGAIAH N.; SURYANARAYANA I.; PRASAD P.S.S. 2006 Structure and Reactivity of Zirconium Oxide-Supported Ammonium Salt of 12-Molybdophosphoric Acid Catalysts. Appl. Cat. A: Gen., 300, PP139-146.
- RAVEENDRA G.; SURENDAR M.; PRASAD P.S.S. 2017 Selective Conversion of Fructose to 5- Hydroxymethylfurfural over WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> Catalysts. New J. Chem., 41, PP 8520-8529.
- REGUAI A.; DJELLOUL A. 2025 Enhanced Multifunctionality of SnO<sub>2</sub> and W-doped SnO<sub>2</sub> Thin Films Synthesized via Ultrasonic Spray Pyrolysis. Application in UV Photodetectors Photocatalysis, and Tunable Surface Hydrophilicity. Appl. Phys. A, 131,167(16p).
- SALAVATI-NIASARI M.; MMIR N.; DAVAR F. 2010 Synthesis, Characterization and Optical Properties of Tin Oxide Nanoclusters Prepared from a

Novel Precursor via Thermal Decomposition Route, *Inorganic Chimica Acta*, 363(8), PP1719-1726.

SAMANTARAY S.K.; PARIDA, K. 2003  $SO_4^{2-}/TiO_2-SiO_2$  Mixed Oxide Catalyst, 3. An Eco-Friendly Catalyst For Esterification of Acetic Acid, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 78, PP381- 387.

SARKAR A.; GHOSH S.K.; PRAMANIK P. 2010 Investigation of The Catalytic Efficiency Of A New Mesoporous Catalyst  $SnO_2/WO_3$  Towards Oleic Acid Esterification, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 327, PP73-79.

SERGENT N.; GELIN P.; PERIER-CAMBY L.; PRALIAUD H.; THOMAS G. 2002 Preparation and Characterization of High Surface Area Stannic Oxides: Structural, Textural and Semiconducting Properties, *Sensors and Actuators B: Chem.*, 84, PP176-188.

SHAO H.; HUANG M.; FU H.; WANG S.; WANG L.; LU J.; WANG Y., YU K. 2019 Hollow  $WO_3/SnO_2$  Hetero-Nanofibers: Controlled Synthesis and High Efficiency of Acetone Vapor Detection. *Frontiers Chem.* 7, Article 785 (10p).

SHOULI B.; DIANQING L.; DONGMEI H.; RUIXIAN L.; AIFAN C.; Liu C. C. 2010 Preparation, Characterization of  $WO_3-SnO_2$  Nanocomposites and Their Sensing Properties for  $NO_2$ . *Sens. Actuat. B; Chem.*, 150, PP749-755.

SING K.S.W., 1968- Empirical Method for Analysis of Adsorption Isotherms, *Chem. Ind. (London)*, 2, PP1520-1524.

SMITH P.J., 1998- "Chemistry Of Tin" 2<sup>nd</sup> Ed, Chapman & Hall, London, PP35,451-466-468.

TANABE K., 1981. "Solid Acid and Base Catalysts", in: "Catalysis Science and Technology", Ed. J.R. Anderson and M. Boudart, Vol. 2, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg and New York, Ch. 5, PP231-273.

THOMMES M.; KANEKO K.; NEIMARK A.V.; OLIVIER J.P.; RODRIGUEZ – REINOSO F.; ROUQUEROL J.; SING K.S.W., 2015 – Physisorption of Gases, with Special Reference To The Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.*, 87(9-10), PP1050-1069.

TOMER V.K.; DEVI S.; MALIK R.; NEHRA S.P.; DUHAN S., 2016- Highly Sensitive And Selective Volatile Organic Amine (Voa) Sensors Using Mesoporous  $WO_3/SnO_2$  Nanohybrids. *Sens. Actuat. B: Chem.* 229, PP321-330.

TRIAHYONO, S.; YAMADA, T.; HATTORI, H., 2003. IR Study of Acid Sites on  $WO_3 - ZrO_2$ . *Appl. Catal. A: Gen.*, 250, PP75-81.

TYAGI B.; MISHRA M.K.; TASRA A., 2009- Solvent Free Synthesis of 7-Isopropyl-1, 1-Dimethyltetralin by the Rearrangement of Longifolene Using Nanocrystalline Sulfated Zirconia Catalyst, *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 301, PP 67-78.

WANG Q.Q.; LIN B.Z.; XU B.H.; LI X.L.; CHEN Z.J.; PIAN X.T., 2010- Preparation and Photocatalytic Properties of Mesoporous  $SnO_2$ -Hexaniobate Layered Nanocomposite, *Microporous and Materials, Mesoporous* 130, PP 344-351.

XIE D.; CHEN C.; WANG Y.; SUN C.; XU Y.; HUANG J., 2024 A Heterostructured  $WO_3-SnO_2$  Nanocomposite for the Production of  $H_2O_2$  under Visible Light. *J. Mat. Chem. A*, 12, PP 11612-11624.

XUE D.; WANG J.; WANG Y.; SUN G.; CAO J.; BALA H.; ZHANG Z. 2019 Enhanced Methane Sensing Properties of  $WO_3$  Nanosheets with Dominant Exposed (200) Facet Via Loading Of  $SnO_2$  Nanoparticles. *Nanomaterials*, 9,351 (12p).

YADAV G.D.; THATHAGAR M.B. 2002 Esterification of Maleic Acid with Ethanol over Cation Exchange Resin Catalysts. *React. Funct. Polymers*, 52, PP 99-110.

YAMAGUCHI, T. 1990 Recent Progress in Solid Superacid. Appl. Catal., 61, PP 1-25.

YUAN K.P. ; ZHU L.Y.; YANG J.H.; HANG C.Z, TAO J.J.; MA H.P.; JIANG A.Q.; ZHANG D.W.; LU H.L. 2020 Precise Preparation of WO<sub>3</sub>@SnO<sub>2</sub> Core Shell Nanosheets for Efficient NH<sub>3</sub> Gas Sensing. J. Colloid Interface Sci., 568, PP81-88.

ZHANG M.; WANG D.; MA H.; WEI H.; WANG G. 2024 Oxygen Vacancy Based WO<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> promote electrochemical H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Accumulation by Two-electron Water Oxidation Reaction and Toxic Uniform Dimethylhydrazine Degradation. Sci. Total Envir., 924,171383.