

ساخت و ارزیابی کاتالیزور مورد نیاز فرایند سولفوناسیون

در صنایع شوینده

محمد کاظمینی (استاد)

دانشکده‌ی مهندسی شیمی و نفت، دانشگاه صنعتی شریف

اکسایش کاتالیزوری SO_2 یکی از قدیمی‌ترین فرایندهای شیمیایی شناخته شده برای تولید اسیدسولفوریک و سولفونیک است. میزان تولید اسید سولفوریک به‌عنوان یکی از شاخص‌های صنعتی بودن یک کشور شناخته شده است. ظرفیت تولید اسیدسولفوریک در سراسر جهان حدوداً ۱۵۰ میلیون تن در سال است. یکی از کاربردهای کاتالیزور پنتاکسید وانادیم اکسایش کاتالیزوری SO_2 و تبدیل آن به SO_3 برای تولید اسیدسولفوریک و سولفونیک است. ساخت این کاتالیزورها در داخل کشور برای صرفه‌جویی ارزی از یک سو، و دستیابی به دانش فنی ساخت این مواد از سوی دیگر، کاملاً ضروری و توجیه‌پذیر است. در این پروژه کاتالیزور پنتاکسید وانادیم بر پایه‌ی سیلیس ساخته شد و مورد ارزیابی شیمیایی-فیزیکی و راکتوری قرار گرفت. در این راستا مشخصاتی چون مساحت ویژه‌ی کاتالیزور، میزان تخلخل و ساختار کریستالی به‌همراه میزان فعالیت آن تعیین شد و با کاتالیزور تازه‌ی تجاری مقایسه شد.

مقدمه

مواد مختلفی به‌عنوان کاتالیزور فرایند اکسایش دی‌اکسیدسولفور در فاز گاز مورد آزمایش قرار گرفته‌اند. از این میان، فقط سه ماده‌ی پلاتین، اکسید آهن و وانادیم کاربرد عملی - تجاری پیدا کرده‌اند. البته، کاتالیزورهای پلاتین و اکسید آهن به‌صورت تجاری قبل از جنگ جهانی اول مورد استفاده قرار می‌گرفتند و پلاتین بسیار مهم‌تر از اکسید آهن بوده است. در سال ۱۹۱۵ شرکت Badische آلمان استفاده از کاتالیزورهای اکسید وانادیم را شروع کرد. متعاقباً، در سال ۱۹۲۰ شرکت‌های Seldon و Monsanto این کاتالیزور را در ایالات متحده به بهره‌برداری رساندند. نهایتاً، کاتالیزور وانادیم، دو کاتالیزور فوق‌الذکر را کاملاً جایگزین کرده است. دلایل این انتخاب به‌شرح ذیل خلاصه می‌شود:

۱. کاتالیزورهای پلاتین شدیداً مورد مسمومیت قرار می‌گیرند. بنابراین، فرایندهای بسیار گران‌الز قیمت خالص‌سازی خوراک باید استفاده شود تا مانع از افت شدید فعالیت آنها شود؛
۲. قیمت پلاتین بر واحد وزن کاتالیزور بسیار گران‌تر از وانادیم است و ضمناً هر گونه از دست رفتن مواد فعال در حال سرویس‌دهی راکتورها برای کاتالیزورهای پلاتین گران‌تر و جدی‌تر است؛
۳. کاتالیزورهای اکسید آهن نسبت به کاتالیزورهای پلاتین و اکسید وانادیم فعالیت بسیار پائین‌تری دارند و برای عملکرد مناسب نیز نیاز به دمای بسیار بالاتر نسبت به کاتالیزورهای فوق دارد.

اولین ثبت اختراع‌های توضیح‌دهنده‌ی کاتالیزور وانادیم در سال‌های ۱۹۰۲ - ۱۹۰۰ به Dehaen منصوب شده و از آنجا که زمان بسته بودن تعداد زیادی از آنها خاتمه یافته، مراجع متعددی حاصل شده است. در این رابطه به‌صورت تجربی دریافته شد که ترکیبات سدیم و پتاسیم برای کاتالیزورهای وانادیم نقش بهبوددهنده دارند و در مقایسه با اکسید وانادیم تنها (یا ترکیب شده با سایر عناصر) به‌مقدار قابل ملاحظه‌ی فعالیت کاتالیزوری را افزایش می‌دهند. در دهه‌ی ۱۹۴۰، فریزر و کیورا کشف کردند که عمل بهبود-دهندگی فلزات قلیایی معمولی متناسب با توانایی آنها برای تشکیل سولفات‌های با نقطه‌ی ذوب نسبتاً پائین یا پیروسولفات‌های مذاب، اکسیدهای وانادیم را حل خواهند کرد. نتیجتاً، کاتالیزور تجاری در دهه‌های عملیاتی در واقع شامل مخلوط نمکی مذابی است که به‌وسیله‌ی پایه‌ی متخلخل غیرفعال نگه داشته می‌شود. این یافته‌ها به‌وسیله‌ی افراد مختلف توسعه یافته است.^{[۱][۲]} اثرات بهبوددهندگی اعضاء مختلف خانواده‌ی فلزات قلیایی به‌وسیله‌ی محققین متعدد بررسی شده است که عموماً نتیجه‌گیری کرده‌اند که پتاسیم نسبت به سدیم و لیتیم برتر است و از سوی دیگر، روبیدیم و سزیم نسبت به پتاسیم برترند.

به‌خاطر محدودیت‌های در دسترس بودن و هزینه‌های بالای سزیم و روبیدیم، کاتالیزورهای تجاری از پتاسیم استفاده می‌کنند، اگر چه در عمل مشاهده شده است که اثر بهبوددهندگی این مواد

امر سبب شده است که عوامل غیرفعال کننده‌ی کاتالیزور مضاعف شوند. نهایتاً در این تحقیق، کاتالیزور پنتاکسید وانادیم بر پایه‌ی سیلیس ساخته شد و از زوایای مختلف مورد مطالعه قرار گرفت. این نوشتار متشکل از تشریح ساخت این مواد، ارزیابی فیزیکی-شیمیایی و راکتوری آن و بالاخره بحث و بررسی پیرامون نتایج حاصله است.

روش‌های تحقیق

در این بخش به دو مطلب اشاره می‌شود: نخست ضمن بحث پیرامون ساخت کاتالیزور، مشخصات فیزیکی و شیمیایی آن ارائه خواهد شد، سپس به مطالعات راکتوری و تعیین فعالیت کاتالیزور خواهیم پرداخت. در نهایت این خصوصیات با مشخصات کاتالیزور جدید مقایسه می‌شود.

ساخت کاتالیزور فرایند سولفوناسیون

به منظور ساخت کاتالیزور پنتاکسید وانادیم، پایه‌ی کاتالیزور (یعنی سیلیس)، عنصر فعال کاتالیتیکی (یعنی وانادیم به صورت نمک آمونیم وانادات)، سولفات پتاسیم به عنوان بهبوددهنده‌ی کاتالیزور، اسیدسولفوریک، محلول ۲۵ درصد آمونیاک برای حل کردن نمک وانادات و مقداری چسب PVC سنگین به عنوان چسببندنده مورد نیاز است. این مواد همگی به صورت کیفیت آزمایشگاهی یا تجاری در دسترس بوده و تهیه شده است.^[۴ و ۳]

در راستای ساخت نخست ۳۲۰ میلی‌گرم ۸۰ تا ۹۰ درصد وانادیک اسید حاوی پنتاکسید وانادیم با ۱۲ میلی‌لیتر آمونیاک ۲۵ درصد به داخل محفظه‌ی ترکیب‌کننده‌ی یک آسیاب (Retsch-۱۰۰-آلمان) که ذرات را در حد میکرون ترکیب می‌کند، برای مدت ۳ ساعت در هر آزمایش به یکدیگر افزوده شدند. سپس خمیر حاصل تا دمای ۵۵°C حرارت داده شد تا پنتاکسید وانادیم کاملاً حل شود. آنگاه با افزودن اسیدسولفوریک، محلول مربوطه خنثی شد. در مرحله‌ی بعد با افزودن آب، محلول به حجم ۱۰۰ cc رسانده شد و به آن مقدار ۱۰۰ گرم سیلیس و یک گرم بایندر پلیمری اضافه شد. عمل اختلاط در آسیاب مربوطه مجدداً برای ۹۰ دقیقه انجام شد. حاصل این فعل و انفعالات یک خمیر خاکی‌رنگ است. این مواد به یک فشاره‌ی تک‌پیچه که سرعت چرخش آن ۵۰۰ rpm است وارد می‌شود تا با اعمال نیروی بالا بتوان آن را راحت‌تر فشرده کرد. در ضمن فرصت تجمع و پخش مجدد تنش وارده به خمیر در این سرعت دوران بالا میسر نبوده و این امر، نتیجتاً به فشرده کردن مناسب‌تر کمک می‌کند. پس از عمل فشارکاری که به

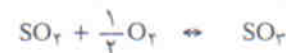
مشابه پتاسیم است. شایان ذکر است که فلزات فوق نسبت به پتاسیم سستی‌اند.

معمولاً دانه‌های کاتالیزوری از مخلوط‌های قلبیایی فلزات پتاسیم و وانادیم به علاوه‌ی سیلیس تولید می‌شوند که بعد از خشک شدن با یک جریان رقیق دی‌اکسیدسولفور یا تری‌اکسیدسولفور در دمای بالا سولفاته می‌شوند. روش‌هایی متفاوت شامل خنثی‌سازی اسیدسولفوریک، قبل یا در طی مراحل مرطوب، به وسیله‌ی افراد مختلف به کار گرفته شده است. در بعضی فرمولبندی‌های گوگرد عنصری به کار برده می‌شود که در اثر حرارت منبع سولفات است.^[۴ و ۳]

کُتیز واکنش پیوسته‌ی دانه‌های کاتالیزوری قلبیایی را با گازهای دی‌اکسیدسولفور رقیق تشریح کرد و دیویس و رایبسون استفاده از یک بستر سیال را برای مرحله‌ی نهایی تکلیس توضیح داده‌اند. این محققان خاطر نشان کردند به دلیل کنترل عملیات سولفاته کردن و متعاقباً برای جلوگیری از تولید گرمای زیاد باید از گازهای رقیق استفاده شود.^[۱]

اثرات سیلیس (یا سایر پایه‌ها) بدون بسط نتیجه‌گیری‌ها، به‌طور فراوان مورد بحث واقع شده است. عموماً گفته می‌شود که طبیعت پایه اثر قابل ملاحظه‌ی روی فعالیت کاتالیزوری دارد، اما دلیل یا سازوکار آن به وضوح مشخص نیست. جالب توجه است که کاتالیزورهای فعالی برای این هدف بر پایه‌ی آلومینا یا سایر پایه‌ها تهیه شده است. اما، با توجه به فرم فیزیکی پایه‌ی سیلیس، اکثر ثبت اختراع‌ها آن را ترجیح داده‌اند و حتی بعضی از آنها اندازه‌ی ذرات را هم مشخص کرده‌اند.^[۱۵] تعدادی از آنها نیز معین کرده‌اند که می‌توان از محلول‌های سدیم یا پتاسیم سیلیکات به شکل ساختمان‌های زئولیت مصنوعی نیز استفاده کرد.

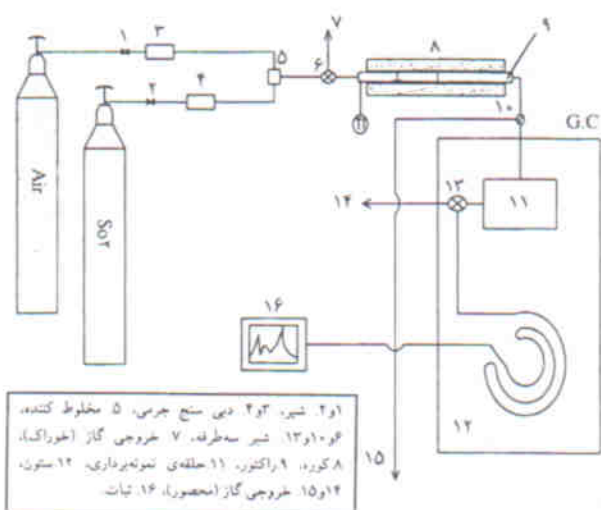
فرایند تولید اسیدسولفوریک در فشار حدود ۲ اتمسفر انجام می‌شود و واکنشی گرمازا است. در این فرایند ابتدا گوگرد مذاب با هوا به صورت مستقیم سوزانده می‌شود و گاز SO_۲ حاصل می‌شود. این گاز با عبور از بستر کاتالیزوری پنتاکسید وانادیوم و واکنش با اکسیژن به SO_۳ تبدیل می‌شود. گاز SO_۳ جذب آب شده و اسید سولفوریک به دست می‌آید. سازوکار این عملیات چنین است:



از آنجا که واکنش کاتالیزوری در فشار پایین صورت می‌پذیرد، منافذ کاتالیزور اساساً باید درشت باشند. شعاع این منافذ در کاتالیزور پنتاکسید وانادیم بزرگتر از ۸۰۰۰ انگستروم است. همین

آزمایشات راکتوری تعیین فعالیت

میزان فعالیت کاتالیزور در انجام واکنش اکسایش تبدیل SO_2 به SO_3 مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. برای ارزیابی فعالیت کاتالیزور، ۲۵ گرم کاتالیزور در یک راکتور استیلی و دستگاهی که بدین منظور طراحی و ساخته شد استفاده شد. عملکرد کلی سیستم راکتور مذکور، طبق شکل ۱، بدین صورت است که ابتدا شدت گاز خارج شده از سیلندرها توسط شیرهای ۱ و ۲ و دبی سنج‌های ۳ و ۴ مشخص و توسط کنترل‌کننده تنظیم می‌شوند. این گازها در مخلوط‌کننده (۵) با یکدیگر مخلوط شده و از طریق شیر سه‌طرفه (۶) وارد راکتور (۹) می‌شوند. گاز خروجی از راکتور به منظور تجزیه از طریق شیر سه‌طرفه (۱۰) به حلقه‌ی نمونه‌برداری (۱۱) مربوط به GC وارد شده و با هر بار باز و بسته شدن شیر (۱۳)، مقدار معینی از گاز، به داخل ستون (۱۲) کروماتوگراف گازی هدایت شده و پس از شناسایی توسط ثبت (۱۶) ضبط می‌شود. در غیر این صورت، گاز خروجی از طریق شیر سه‌طرفه (۱۰) پس از شست‌وشو به کانال جمع‌کننده‌ی گازهای زائد (۱۵) هدایت می‌شود. طول منطقه‌ی واکنش در راکتور برای آزمایش اندازه‌گیری فعالیت، ۵ سانتی‌متر است که به فاصله‌ی ۲۲/۵ سانتی‌متر از ابتدای راکتور قرار گرفته است. دو طرف این منطقه با گلوله‌های Al_2O_3 ، به‌عنوان مواد بی‌اثر یا «نگه‌دارنده‌ی کاتالیزور V_2O_5 در راکتور»، پر شده است. در حقیقت قسمت ابتدایی راکتور به‌عنوان پیش‌گرم‌کن گاز ورودی در نظر گرفته شده است. طول منطقه‌ی تکلیس ۱۲ سانتی‌متر است که به فاصله‌ی ۴۷ سانتی‌متری از ابتدای راکتور قرار گرفته و مجدداً دو طرف این منطقه با گلوله‌های Al_2O_3 پر شده است. نتایج حاصل از آزمایشات با این دستگاه در ادامه‌ی این نوشتار ارائه شده است.



شکل ۱. شمای سیستم تعیین فعالیت کاتالیزور V_2O_5 .

استوانه‌هایی با قطر ۳/۲mm و ارتفاع ۷/۴mm انجامید عمل خشک کردن دنبال شد. تا آنجا که دانه‌های حاصل در یک کوره (آذر کوره - ۱۵۰۰) به مدت ۳ ساعت در دمای $800^\circ C$ حرارت داده شد. تمامی مراحل فوق به دلیل مشکلات شکسته شدن یا ترک برداشتن کاتالیزور مربوطه در مرحله‌ی فشار کاری، خشک یا تکلیس کردن، به‌ناچار به تعداد دفعات زیادی انجام شده است. در مرحله‌ی بعد خصوصیات فیزیکی-شیمیایی بهترین نمونه‌ی کاتالیزور ساخته شده برای درک بهتر نتایج مطالعات راکتوری بعدی تعیین شده است.

ارزیابی فیزیکی کاتالیزورهای ساخته شده

برای ارزیابی فیزیکی کاتالیزور ساخته شده، نخست عمل تکلیس در یک کلسیناتور ۱۰۰۰ (ساخت شرکت پارس پژوهان) در شرایط ارائه شده در جدول ۱ و در مجاورت هوا برای ایجاد استحکام مورد نیاز و خارج کردن مواد زودجوش ناخالص از جامد مربوطه انجام شده است. سپس ساختار کریستالی جامد ساخته شده‌ی Cat ۱۵ توسط دستگاه XRD (ساخت شرکت فیلیپس)، مساحت ویژه‌ی BET (توسط دستگاه ۱۰۰۰ - BET ساخت شرکت پارس پژوهان) و بالاخره میزان کل تخلخل (توسط تخلخل‌سنجی با آب) برای نمونه کاتالیزور ساخته شده در این تحقیق و نمونه‌ی تجاری مربوطه که توسط شرکت مانسانتو به یکی از شرکت‌های شوینده‌ی داخل به فروش رسیده، تعیین شد. [۳] نتایج مربوطه در جدول ۲ ارائه شده است.

جدول ۱. شرایط تکلیس کاتالیزور ساخته شده در این تحقیق.

نام نمونه	Cat ۱۵
دمای تکلیس ($^\circ C$)	۶۵۰-۶۰۰
زمان تکلیس (hr)	۷-۹
فشار (atm)	۱
دبی هوا (ml/min)	۱۹۰
شیب دما ($^\circ C$)	۲-۴

جدول ۲. ساختار کریستالی، مساحت ویژه و حجم تخلخل کاتالیزور سنتز شده در این تحقیق (Cat ۱۵) و تجاری تازه (ساخت مانسانتو).

کاتالیزور	Cat ۱۵	نو (تجاری)
خصوصیات فیزیکی		
ساختار کریستالی (XRD)	SiO ₂ /Cristobalite SiO ₂ /Quartz K ₂ SO ₄ KAl (SO ₄) ₂ V ₂ O ₅ .H ₂ O Fe ₂ O ₃	SiO ₂ /Cristobalite SiO ₂ /Quartz K ₂ SO ₄ KAl (SO ₄) ₂ V ₂ O ₅ .H ₂ O Fe ₂ O ₃
مساحت ویژه BET (m^2/gr)	۱/۲۴	۱/۰۷
حجم کل تخلخل (cc/gr)	۰/۳۵۱۰	۰/۳۳۲۱

جدول ۳. نتایج اندازه گیری فعالیت کاتالیزور تجاری نو (ساخت مانسانتو).

دمای خوراک ورودی (°C)	خوراک الف		خوراک ب		خوراک ج	
	درصد تبدیل	درصد (SO ₂) خروجی	درصد تبدیل	درصد (SO ₂) خروجی	درصد تبدیل	درصد (SO ₂) خروجی
۳۸۵	۱۰۰	*	۱۰۰	*	۱۰۰	*
۴۰۰	۱۰۰	*	۱۰۰	*	۱۰۰	*
۴۱۵	۱۰۰	*	۱۰۰	*	۱۰۰	*

جدول ۴. نتایج اندازه گیری فعالیت کاتالیزور سنتز شده در این تحقیق (Cat15).

دمای خوراک ورودی (°C)	خوراک الف		خوراک ب		خوراک ج	
	درصد تبدیل	درصد (SO ₂) خروجی	درصد تبدیل	درصد (SO ₂) خروجی	درصد تبدیل	درصد (SO ₂) خروجی
۳۸۵	۱۰۰	*	۹۸/۷	۰/۰۸	۹۷/۹	۰/۱۷
۴۰۰	۱۰۰	*	۹۶	۰/۲۶	۸۸/۹	۰/۸۹
۴۱۵	۹۶/۴	۰/۱۸	۸۸/۵	۰/۷۵	۸۸	۰/۹۶

نتایج و بحث

محدوده‌ی اندازه‌ی خلل و فرج‌های کاتالیزور ساخته شده در این تحقیق، در گروه حفره‌های ریز قرار گرفته که به دلیل کوچکی اندازه کاربرد لازم را ندارند. بنابراین، اگر چه مساحت ویژه‌ی بالاتر و حجم خلل و فرج کاتالیزورهای ساخته شده نسبت به کاتالیزور تجاری رضایت‌بخش به نظر می‌رسد، با توجه به میزان فعالیت مربوطه و این‌که حفره‌های ریز این ماده بیشتر از حفره‌های مزو یا درشت است، نشان‌دهنده‌ی نیاز بیشتر مطالعات پیرامون کنترل اندازه‌ی این حفره‌هاست، چنان‌که بتوان با به حداقل رساندن محدودیت‌های انتقال جرم مبنی بر نفوذ، فعالیت کاتالیزور ساخته شده را بهبود بخشید.

نتیجه‌گیری

با توجه به آزمایشات و بررسی‌های انجام یافته در این تحقیق، مشاهده می‌شود روش استفاده شده برای ساخت کاتالیزور V_2O_5 مناسب است، چرا که Cat15 فعالیت و خصوصیات فیزیکی - شیمیایی قابل رقابتی را در مقایسه با کاتالیزور تجاری نو از خود نشان می‌دهد. بهترین دمای تکلیس برای این کاتالیزور $650^{\circ}C$ - $600^{\circ}C$ در مدت زمان ۷-۹ ساعت است. در این دما مساحت ویژه و میزان حجم خلل و فرج، نسبت به کاتالیزور تجاری نو معقول است، اگر چه حجم حفره‌های ریز کاتالیزور ساخته شده بالاتر به نظر می‌رسد. نتایج راکتوری به دست آمده حاکی از فعالیت مناسب کاتالیزور ساخته شده است، چراکه درصد تبدیل حاصل مربوط به

چنان‌که در جدول ۲ مشاهده می‌شود، ساختارهای کریستالی کاتالیزورهای سنتز شده در این تحقیق و تجاری نو مشابه است. از طرفی مساحت ویژه‌ی کاتالیزور سنتز شده به‌میزان تقریباً ۱۶ درصد بیش از کاتالیزور تجاری تعیین شده است. این امر مبین قابلیت واکنش‌پذیری بالاتر Cat15 است. البته تأیید این مطلب منوط به آزمایشات راکتوری به‌روی کاتالیزور است. برای انجام مطالعات راکتوری تعیین فعالیت کاتالیزور، واکنش اکسایش SO_2 در سه درجه حرارت و درصدهای متفاوت از خوراک ورودی (جهت حصول راندمان مطلوب) شامل خوراک الف، حاوی ۵٪ SO_2 ؛ خوراک ب، حاوی ۶/۵٪ SO_2 ؛ و بالاخره خوراک ج، حاوی ۸٪ SO_2 صورت گرفته است. بنابراین، برای هر کاتالیزور فعالیت در ۹ نقطه اندازه‌گیری شده است. برای مقایسه‌ی بهتر عملکرد فعالیت کاتالیزور ساخته شده در این تحقیق، آزمایش‌های مشابهی بر روی کاتالیزور نو انجام شد. نتایج حاصله در جداول ۳ و ۴ ارائه شده است.

از طرفی، حجم حفره‌های کاتالیزوری مورد نظر با استفاده از پورازیمتری جیوه اندازه‌گیری شده که نتایج آن در ستون آخر جدول ۲ نشان داده شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود، متعاقب مساحت ویژه‌ی بالاتر، حجم خلل و فرج کاتالیزور ساخته شده در این تحقیق نیز نسبت به کاتالیزور تجاری نو، به‌میزان ۵/۷ درصد بالاتر است. اما با مراجعه به میزان فعالیت نشان داده شده در جداول ۳ و ۴ برای کاتالیزورهای ساخته شده و تجاری نو، نتیجه گرفته می‌شود

تحقیق ماکول شده است. در ارتباط با شرایط عملکرد راکتوری نیز بهینه‌سازی محدودی صورت گرفته و نتیجه‌ی حاصله بدین قرار است که بهترین محدوده‌ی درجه‌ی حرارت خوراک ورودی به منظور به دست آوردن درصد تبدیل بالاتر، $405-385^{\circ}\text{C}$ است. این محدوده باعث ایجاد شوک حرارتی بر کاتالیزور V_2O_5 نمی‌شود، و مضافاً در پنجره‌ی حرارتی پیشنهاد شده از طرف سازندگان آن نیز هست. درصدهای پائین SO_2 ورودی اعمال شده نیز کارایی تبدیل بهتری را نتیجه می‌دهد.

واکنش در سطح خارجی آن است، حال آنکه کاتالیزور تجاری نو با داشتن حجم حفره‌های درشت بیشتر فعالیتی بالاتر از کاتالیزور ساخته شده از خود نشان داده است. نتیجه‌ی این اندازه‌گیری در مقایسه با کاتالیزور جدید، افت فعالیت بعد از یک مدت زمان معین کارکرد است که نتیجه‌ی معقول بوده است. هر چند امکان تغییر پارامترهای بیشتری چه در مرحله‌ی ساخت کاتالیزور و چه در مرحله اندازه‌گیری افت فعالیت وجود داشته است، اما نظر به محدودیت‌های سخت‌افزاری موجود، این امر به فازهای بعدی این

منابع

1. Duecker, W.W. and West, J.R.; *The Manufacture of Sulfuric Acid*, Reinhold Publishing Corp.; New York, U.S.A., (1989).
2. Thomas, C.L. "Catalytic processes and proven catalysts", Academic Press Inc., New York, U.S.A., (1970).
3. Dunn, J.P.; "Kinetics of vanadium pentaOxide catalyst sulfonation", *J. Catal. Today*, **303** (51), pp 423-432, (1999).
4. Gibbs, H.D.; "Fused and crushed vanadium oxide," U.S. Patent (1), pp 458,478, (1963).
5. Gibbs, H.D., "Infusorial earth Impregnated with Vanadic Oxide," U.S. Patent (1), pp 463,206 (1965).