

[苏联] B. B. 伊尔拉里奥诺夫 主编
E. B. 格尔布尔特

接触法硫酸 生产用钒催化剂 (论文集)

化学工业出版社

接触法硫酸 生产用钒催化剂 (论文集)

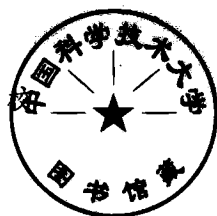
[苏联] B. B. 伊尔拉里奥诺夫

主编

E. B. 格尔布尔特

南京化学工业公司 译

华南工学院无机物工学教研组



化学工业出版社

本书是根据苏联肥料及杀虫剂研究所、烏拉尔化学研究所等单位的有关研究論文譯成。

书中介紹了近几年来苏联在钒催化剂研究工作中的一些主要成果，內容涉及反应机理、热鈍化机理、低燃起温度钒催化剂和环状催化剂等方面。

本书可供接触法硫酸的生产和研究部門的工作者参考，也可供高等院校有关专业的教师和高年級学生作为参考书。本书某些方面的內容，对研究其它多相催化过程的人員來說，无疑也有一定的参考价值。

本书由南京化学工业公司組織沈劍淵、楊思敬、秦經中、吳俊等同志翻譯，向德輝同志技术校訂，余祖熙同志审查。全稿最后由华南工学院无机物工学教研組潘大任、肖錦两同志校閱。

В. В. ИЛЛАРИОНОВ

Е. В. ГЕРБУРТ

ВАНАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ
КОНТАКТНОГО ПРОИЗВОДСТВА СЕРНОЙ КИСЛОТЫ
(СБОРНИК СТАТЕЙ)

ГОСХИМИЗДАТ МОСКВА · 1963

* * *

接触法硫酸生产用钒催化剂

(論文集)

南京化学工业公司譯

华南工学院无机物工学教研組校

*

化学工业出版社出版(北京安定門外和平里七区八号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第120号

北京市印刷一厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店經售

开本: 850 × 1168 1/32 毫米 1965 年11月北京第1版

印张: 5 ¼

1965 年11月北京第1版第1次印刷

字数: 137,000

印数: 1—1,295

定价: (科六) 0.80 元

书号: 15063 · 1011

原 序

钒催化剂的发明及其应用是接触法硫酸生产发展中的重要进展。钒催化剂与铂催化剂比较，其优点是：催化活性相当高，且对大多数接触毒物具有稳定性。这就使接触反应的工艺过程得到改进，转化器及整套装置的生产能力相应得到提高。

苏联的研究工作者在制定钒催化剂配方的同时，还对其作用机理进行了研究，弄清了钒催化剂内各单独组份的作用，研究了钒催化剂颗粒内部反应物质的传递过程，并确定了最适宜的多孔结构。根据在催化剂上 SO_2 氧化动力学研究，找到了最适宜的温度条件，并详细研究了转化器的计算方法。

第二次世界大战后，苏联的工业部门面临迅速增加硫酸生产的任务，因而就要求改进钒催化剂的性能。现在各工厂使用的BAB钒催化剂必须在转化器内按特定的开工条件进行预处理。这样，就使转化器的有效操作时间缩短，并使系统被氯化物所污染。因此，必须改变催化剂的制造配方，以取消用稀二氧化硫气体的预处理工序，并能够在提高二氧化硫浓度的条件下进行操作，以及通过提高钒催化剂在低温条件下的活性的途径来降低钒催化剂的燃起温度。

降低催化剂层的流体阻力，就能大大提高转化器的生产能力。为此必须将催化剂制成特殊形状的颗粒，以增加床层的自由容积分率。

鉴于将来要采用氧气及浓二氧化硫气体来生产硫酸，因而必须研究高浓度二氧化硫气体的转化过程，使接触反应能在沸腾层催化剂上进行，而且催化剂在这种条件下能够稳定操作。

本论文集所收集的苏联肥料及杀虫剂科学研究所、乌拉尔化学研究所以及其它研究部门和工厂的研究论文，其目的在于解决

所有上述課題和其它有关钒催化剂的問題。其中有一篇論文是捷克斯洛伐克科学院物理化学研究所提出的。我們曾与該所合作研究过钒催化剂的作用机理。

應該指出，本論文集对二氧化硫在钒催化剂上的氧化动力学缺乏必要的論述。这反映了有关硫酸生产用催化剂的动力学研究工作还做得不够。这个缺点必須克服，因为要运用現代化机器的方法来計算轉化器，以及自动控制生产的过程，就必须精确地研究反应过程的动力学。

总的說来，本論文集一定会受到接触法硫酸工作者及催化剂制造者的欢迎，并有助于解决增产硫酸的任务。

Г. К. 鲍列斯科夫

目 录

原序	(1)
硫酸生产用钒催化剂	B. B. 伊尔拉里奥諾夫 (3)
二氧化硫催化氧化时碱金属硫酸盐对五氧化二 钒活性的影响	巴維尔·伊魯 (16)
氧化二氧化硫用的低燃起温度催化剂的探討	E. B. 格尔布尔特, И. М. 格列伊亨高茲, B. T. 瓦西利耶夫, B. B. 伊尔拉里奥諾夫 (30)
低温氧化二氧化硫过程中氧化钾对钒催化剂活性的影响	E. B. 格尔布尔特, B. M. 鮑加蒂列娃 (37)
硫酸生产用钒催化剂热钝化的机理	B. B. 伊尔拉里 奥諾夫, Д. Ф. 捷連季耶夫, Н. И. 布里亚克 (42)
硫酸生产用工业钒催化剂热钝化的研究	E. И. 馬卡罗娃, Н. И. 布里亚克 (50)
二氧化硫不同氧化阶段用的钒催化剂	Н. И. 布里亚克, E. И. 馬卡罗娃 (54)
利用硫交换法研究钒催化剂的活性組份	E. И. 馬卡罗娃, B. B. 伊尔拉里奥諾夫 (60)
氧化二氧化硫用耐热钒催化剂的活性	Т. И. 庫宁, Б. И. 索洛維耶夫 (68)
第一族元素和錒系元素对钒催化剂的助催化作用	К. И. 勃罗多維契, Н. П. 克拉西利尼科娃, Л. П. 沙 胡諾娃, Н. Д. 扎維姬洛娃, М. Ф. 沙什基娜 (76)
钒催化剂用的天然载体	Л. Г. 里特捷尔, B. C. 烏金切娃, Л. И. 布雷契娃 (83)
氧化二氧化硫用的以白硅胶作载体的钒催化剂	B. П. 薩尔塔諾娃, Т. Н. 別利亚耶娃 (92)
钒催化剂的多孔结构对其内表面利用率的影响	

II

..... И. М. 格列伊亨高茲 (98)	
釩催化剂顆粒的最适宜形状和尺寸.....Д. Ф. 捷連季耶夫 (105)	
环状釩催化剂的最适宜尺寸和催化剂新造型的研究.....	
...Л. Г. 里特捷尔, В. С. 烏金切娃, Н. М. 索罗金娜 (115)	
环状催化剂的使用效率.....	
Л. Г. 里特捷尔, И. М. 格列伊亨高茲, В. И. 馬尔基曼 (127)	
在悬浮层中氧化二氧化硫用的高强度粒状催化剂.....	
.....Ф. Ф. 扎米亚季娜 (135)	
四氟化硅对釩催化剂的影响.....	
.....Е. В. 格尔布尔特, А. С. 格里戈里耶娃 (140)	
溫度自記法測定釩催化剂的燃起溫度.....	
.....И. В. 維什涅波利斯卡婭, Е. И. 馬卡罗娃 (148)	
制取环状催化剂的成型裝置.....А. В. 馬尔科夫斯基 (150)	
氧化二氧化硫用釩催化剂的专利及制备方法的綜述..... (153)	

原 序

钒催化剂的发明及其应用是接触法硫酸生产发展中的重要进展。钒催化剂与铂催化剂比较，其优点是：催化活性相当高，且对大多数接触毒物具有稳定性。这就使接触反应的工艺过程得到改进，转化器及整套装置的生产能力相应得到提高。

苏联的研究工作者在制定钒催化剂配方的同时，还对其作用机理进行了研究，弄清了钒催化剂内各单独组份的作用，研究了钒催化剂颗粒内部反应物质的传递过程，并确定了最适宜的多孔结构。根据在催化剂上 SO_2 氧化动力学的研究，找到了最适宜的温度条件，并详细研究了转化器的计算方法。

第二次世界大战后，苏联的工业部门面临迅速增加硫酸生产的任务，因而就要求改进钒催化剂的性能。现在各工厂使用的BAB钒催化剂必须在转化器内按特定的开工条件进行预处理。这样，就使转化器的有效操作时间缩短，并使系统被氯化物所污染。因此，必须改变催化剂的制造配方，以取消用稀二氧化硫气体的预处理工序，并能够在提高二氧化硫浓度的条件下进行操作，以及通过提高钒催化剂在低温条件下的活性的途径来降低钒催化剂的燃起温度。

降低催化剂层的流体阻力，就能大大提高转化器的生产能力。为此必须将催化剂制成特殊形状的颗粒，以增加床层的自由容积分率。

鉴于将来要采用氧气及浓二氧化硫气体来生产硫酸，因而必须研究高浓度二氧化硫气体的转化过程，使接触反应能在沸腾层催化剂上进行，而且催化剂在这种条件下能够稳定操作。

本论文集所收集的苏联肥料及杀虫剂科学研究所、乌拉尔化学研究所以及其它研究部门和工厂的研究论文，其目的在于解决

所有上述課題和其它有关钒催化劑的問題。其中有一篇論文是捷克斯洛伐克科学院物理化学研究所提出的。我們曾与該所合作研究过钒催化劑的作用机理。

應該指出，本論文集对二氧化硫在钒催化劑上的氧化动力学缺乏必要的論述。这反映了有关硫酸生产用催化劑的动力学研究工作还做得不够。这个缺点必須克服，因为要运用現代化机器的方法来計算轉化器，以及自动控制生产的过程，就必须精确地研究反应过程的动力学。

总的說来，本論文集一定会受到接触法硫酸工作者及催化劑制造者的欢迎，并有助于解决增产硫酸的任务。

Г. К. 鲍列斯科夫

硫酸生产用钒催化剂

肥料及杀虫剂科学研究所 (НИИИФ)

В. В. 伊尔拉里奥诺夫

在苏联的硫酸生产中，二氧化硫接触氧化成三氧化硫是用 Г. К. 鲍列斯科夫所发明的 BAB 钒催化剂。

BAB 钒催化剂具有較高的活性，根据比較試驗証明，它并不比国外最好的催化剂差。只有个别活性比較低的外国样品具备較低燃起溫度或較高热稳定性的特点。与大多数国外硫酸生产用催化剂不同，BAB 并非催化剂成品，它只有在轉化器內按特定的开工条件进行饱和預处理后，才成为催化剂成品。

未饱和的 BAB 催化剂的机械强度較低，因此当运输或往轉化器內装填时，稍不注意就会碰碎，从而增加催化剂层的流体阻力。

BAB 催化剂在工业上使用近 25 年的經驗証明了它的质量是高的。至于出現个别的缺点，与其說是催化剂的性能不好，不如說是由于轉化工序的操作失当所造成的。近年来，由于必須提高硫酸产量，提出了这样一个任务：制取燃起溫度較低而热稳定性和机械强度較高的饱和状态催化剂。

硫酸生产用钒催化剂是一种內表面比其外部几何表面要大得多的物质。

二氧化硫和氧的相互作用是在催化剂的表面上进行的，而表面的属性又取决于具有催化作用的組份的活性。但是，催化剂的总活性不仅由其表面的大小决定，而且还由表面的可达度决定（可达度取决于多孔結構，以及与比活性有关的在表面上所进行反应的速度）。

曾經查明^[1]，对于中速反应來說（二氧化硫在钒催化剂上的

氧化反应属于中速反应), 催化剂最好具有混合多孔结构。但是, BAB 催化剂用二氧化硫气体饱和时, 催化剂的微孔被氯化物与 SO_2 及 SO_3 的反应产物所堵塞, 因而饱和催化剂的内表面主要由半径约为 10^{-5} 厘米的孔隙组成, 在这样的孔隙内气体将进行正常的扩散。因此, 可以说具有上述孔径及最大孔隙率的单一多孔结构是钒催化剂最适宜的结构^[1]。

BAB 催化剂^[2]是一种复杂的铝沸石。把含有 AlCl_3 、 BaCl_2 及 HCl 的酸性溶液加在硅酸盐及钒酸钾碱性溶液中, 就生成此种铝沸石。生成的凝胶状沉淀物由或大或小的混合凝胶胶束组成, 胶束的大小由介质的酸度决定。有效酸度对两性电解质离子的聚结率和初生胶束的大小有影响, 并决定了钒以钒酸钡形式被固定的沉淀物的性质。酸性溶液逐渐加入时, 介质的 pH 值不断变化, 沉淀物的性质也随之变化, 这就是催化剂形成混合多孔结构的原因。

BAB 催化剂在饱和后, 其化学性能及多孔结构发生变化, 机械强度有所增高。因此, 在制造催化剂时直接进行饱和, 看来好象比较合理; 但是, 这样做需要复杂的专用设备。提高催化剂强度的其它方法, 即改变沉淀条件和添加增强剂等, 都未必是可行的; 因为采取这些措施的同时会降低催化剂的活性。

催化剂的其它性能, 即催化剂的热稳定性和燃起温度, 首先取决于催化剂的活性组份; 只要改变它的组成, 就可能将催化剂按需要的方向改变性能。

钒催化剂的活性组份是五氧化二钒。对 SO_2 氧化反应来说, 纯五氧化二钒的活性并不高。添加活化剂(碱金属, 特别是钾)后, 活性就迅速提高。在制造催化剂时, 不管活化剂以何种化合物的形式加入, 在饱和催化剂内的活化剂成为低熔点的焦硫酸盐存在。根据已发表的资料^[3], 五氧化二钒溶解在活化剂内。在生产温度下, 活性组份成熔融物存在。

曾经查明^[4], 在 $400-500^\circ\text{C}$ 下用 5% 二氧化硫气体分别处理纯五氧化二钒、五氧化二钒和碱组成的二元混合物, 以及五氧

化二钒同碱和硅胶组成的三元混合物时，发生五氧化二钒局部还原的现象，而在二元混合物和三元混合物内生成含 Me_2O 、 SO_3 、 V_2O_5 及 V_2O_4 的复杂反应产物；催化剂的高催化活性，可能是由于生成这类的化合物所致。随着处理温度的降低， V_2O_4 分率逐渐增大。有 SiO_2 存在时， V_2O_5 比较稳定。因此曾作出这样的推论：氧化硅不是一种惰性载体，而是活性组份的组成部分之一^[6]。

低于 440°C 时，三元混合物内的钒全部变为四价的钒，这符合于很久以前发现的一个事实，即钒催化剂在该温度范围内活性是不高的^[6]，由此造成速度常数的对数与温度倒数的关系图上出现两条相交的直线^[7]；在高温时的表现活化能大约等于 20 千卡，低温时大约为 40 千卡。后者看来不符合真实数值，因为研究方法有这样的特殊性，即假定整个催化剂层的活性是不变的。实际上钒催化剂内活性组份的组成随着气相组成的变化而变化。例如，有人证明^[8] SO_2 与 SO_3 之比对 V_2O_5 还原为 V_2O_4 的过程有重大影响。同样，钒催化剂内活性组份的组成也随着气相组成的变化而改变^[9]。在相同的温度，但在不同的 SO_2 转化率下，活性组份内 V_2O_5 与 V_2O_4 的比例是不固定的。如果转化率高，则甚至在 420°C 下，钒仍是以高价氧化物形式存在。在这样条件下，低温及高温时 $\lg k$ 与 $1/T$ 的关系表现为一条直线。这样，对给定的混合气组成来说，活性组份有它相应的固定状态，这种状态由氧化及还原的速度决定。 V_2O_5 转变为 V_2O_4 的过程与催化剂的燃起温度有密切联系，因此可以改变气相的组成来降低燃起温度^[10]；但实际上不能采用这种办法，因为这样一来必须改变硫酸生产的操作条件。

磷酸能显著提高催化剂在低温时的活性。国外有些催化剂就含有磷酸^[11]。Г. К. 鲍列斯科夫及 С. М. 紹加姆 曾经在 1937 年直接提出过在催化剂中添加磷酸的办法。用磷酸活化过的催化剂，其燃起温度能降低 $20-30^\circ\text{C}$ 。

在工厂条件下对 BABΦ 催化剂^[12]（在滤过的 BAB 物料内加入以磷酸铵形式存在的磷酸）作过试验，其燃起温度比 BAB 低 25°C ；但经过两年操作后，燃起温度升高到 440°C ，即到达新鲜

的标准 BAB 催化剂的燃起温度（经过同样时间后，BAB 的入口温度一般要升高到 450—454°C）。在实验室作过的试验也证明 BAB Φ 在 600°C 下连续操作 100 小时后，其燃起温度有所升高。这和已发表的研究结果^[18]是一致的。这些研究结果表明，温度高于 150°C 时，三氧化硫就把阴离子，特别是 PO_4^{3-} 置换，使成挥发性的 P_2O_5 ，而从碱金属盐类及碱土金属盐类中析出。

磷酸所以能降低燃起温度是由于活性组份中的平衡向生成 V_2O_5 的方向移动^[12]。这可以解释为 P_2O_5 能够形成杂多酸，而钒在杂多酸内成为高价氧化物的形式稳定下来。其它能与 V_2O_5 形成杂多酸的氧化物，例如 B_2O_3 也能起同样作用^[12]。

其它活化剂也引起人们的兴趣。例如，曾经查明^[14]，虽然 MoO_3 不能与 V_2O_5 形成杂多酸^[15]，但它却能提高 V_2O_5 在 SO_2 氧化时的活性。按照某些人的设想^[16]，在这种情况下形成多钒钼酸盐，使钒稳定成为五价钒。但是根据较新的研究，特别是用伦琴光谱研究的結果，这样的设想没有得到证实。可能是存在于熔融物内的 MoO_3 使氧发生传递，从而移动在钒氧化物的氧化状态与还原状态之间的平衡所致。从前建议用作钒催化剂的活化剂的 WO_3 ，看来也有这种作用。研究的結果证实了这一点^[12]。

但是已经查明，所有用上述活化剂活化过的催化剂都不够稳定。经过一段时间操作以后，挥发性的 P_2O_5 及 B_2O_3 变成气相，而 MoO_3 则成固相析出。

在上述用来降低燃起温度的各种物质中，以磷酸最为有效，也最易得到，可以推荐在操作温度不高于 600°C 的工业催化剂中使用。

在催化剂中添加过量 K_2O ，也可以降低燃起温度。C.M. 紹加姆在研究热稳定催化剂时指出^[17]，增加 K_2O 含量除提高热稳定性外，还能降低燃起温度。这是在用无钒载体制备催化剂时发现的，并于过量氯化钾●存在下沉淀制得的 BAB 催化剂上得到証

● 总钾量（与沸石相结合的钾及以氯化物形式存在的钾）与钒量之比大于 3:1。

实。E. B. 格尔布尔特和 B. M. 鲍加蒂列娃指出^[19], 如同添加上述的活化剂一样, 过量钾能使熔融活性组份中的平衡在低温下向生成高价氧化钒的方向移动。这可能是由于活性组份的组成变化时, 氧及二氧化硫的吸附速度或氧和二氧化硫被液相吸收的速度发生变化而引起的。

这样, 改变活性组份的组成便可以降低催化剂的燃起温度, 也可以提高催化剂的热稳定性, 而其活性则保持与标准 BAB 的活性一样。

在我们寻找新型钒催化剂及其制取方法的工作中, 曾经对形成活性组份的某些模型系统进行的热谱、伦琴光谱和化学等方面的研究。模型系统由 V_2O_5 与 K_2SO_4 ①、 $K_2S_2O_7$ 、 KVO_3 、 $NaVO_3$ 及 Na_2SO_4 所构成。借助于热谱的研究表明^[19], $380^\circ C$ 时在 V_2O_5 - K_2SO_4 系统中出现明显的吸热过程, 所生成化合物的组成接近于 $V_2O_5 \cdot K_2SO_4$ 。此种化合物的原始组份形成两种低共熔物。组成接近于 $V_2O_5 \cdot 2 K_2SO_4$ 的低共熔物的熔点为 $430^\circ C$ 。对该系统进行伦琴照象检查法的研究表明, 有一种化合物基本上符合等分子比的组成。此化合物用水处理容易破坏, 同时 SO_3 全部被水浸出, V_2O_5 则成不溶解的状态存在。

借助于热谱研究 V_2O_5 - $K_2S_2O_7$ 系统时发现^[19, 20], 在 $285^\circ C$ 下生成表现出剧烈放热特点的化合物 $V_2O_5 \cdot K_2S_2O_7$ 。此化合物也易被水分解。由于玻璃化的倾向很大, 同时热效应不够固定, 所以 V_2O_5 - $K_2S_2O_7$ 系统的状态图无法制定。

对 KVO_3 - V_2O_5 系统查明^[21], 存在有两种多钒酸盐, 其组成分别为 $K_2O \cdot 4 V_2O_5$ 及 $2 K_2O \cdot 5 V_2O_5$ 。P. П. 奥泽罗夫^[22]详细研究过这样的现象, 即将 KVO_3 - V_2O_5 系统冷却时, 局部形成与多钒酸盐共存的多钒亚钒酸钾 (кислородная ванадиевая бронза калия)②。

① 原文誤为 K_2O_4 。——譯者注

② 指 $mK_2O \cdot nV_2O_5 \cdot pV_2O_6$ 这一类的多钒酸盐, 参見本文参考文献 [22]。
——校者注

用鈉代替鉀構成的系統則不同。曾經查明^[23]，在 $\text{NaVO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ 系統內形成兩種多鈳亞鈳酸鈉（一種是可靠的，另一種是臆測的）。在 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 系統內只有一種多鈳亞鈳酸鈉，它不僅在系統的熔塊冷卻時生成，而且在初加熱時由於固相之間進行反應而生成^[23]。在加鈉系統內，未發現生成硫代鈳酸鈉。

根據上述模型系統的研究結果可以設想，添加鉀的催化劑的催化活性與生成硫代鈳酸鹽及焦硫代鈳酸鹽有關。曾用示踪硫在催化劑與氣相的 SO_2 及 SO_3 之間交換的方法研究過這些化合物在實際催化劑內的穩定性。研究證明，存在硫代鈳酸鹽及焦硫代鈳酸鹽時，示踪硫的交換比存在焦硫酸鉀時要強烈很多倍。這樣就証實了焦硫代鈳酸鹽在鈳催化劑的工業操作條件下是穩定的^[24]。

以後，Л. А. 卡薩特基娜、Г. К. 鮑列斯科夫及其同事們發現^[25]，分子氧以及水蒸汽中的氧與硫代鈳酸鉀之間的氧交換強度，超過其與五氧化二鈳之間的氧交換強度很多倍。

顯然，添加鉀所造成的高催化活性是由於在鈳催化劑內生成一種穩定的化合物——焦硫代鈳酸鹽所致。文獻資料也証實了這個結論。大家知道^[26,27]，在用來將萘氧化成鄰苯二甲酸酐的鈳催化劑中，硫酸鉀起着強烈的助催化作用。

已經完成的研究工作表明，用鉀助催化的鈳催化劑的活性組份乃是存在於過量焦硫酸鉀中的焦硫代鈳酸鉀溶液。在催化劑與氣相互相作用的過程中，溶液內的焦硫代鈳酸鉀與 V_2O_4 之間，焦硫代鈳酸鉀與由於 V_2O_4 還原時生成的中間態的氧化鈳之間，以及焦硫代鈳酸鉀與含有低價鈳的硫酸鹽化合物之間建立起平衡；平衡情況可根據溫度以及氣體內 SO_2 和 SO_3 的濃度來確定。溫度高於 600°C 時，焦硫酸鹽系統的離解壓力急劇增加，並轉變為硫酸鹽系統。

也曾查明以鉀助催化的鈳催化劑與以鈉助催化的鈳催化劑之間性能的区别。對加鉀系統觀察到生成共存的不同化合物——硫代鈳酸鹽、多鈳酸鹽及多鈳亞鈳酸鹽。在加鈉系統內，則除了多鈳亞鈳酸鹽以外，未發現任何其它化合物。在以鈉助催化的催

化剂中，活性組份的特性尚未最后查明。这个问题可能通过对 $V_2O_5-Na_2S_2O_7$ 系統的研究而获得解决。目前只了解，鈉形成多钒亚钒酸盐的傾向性很大；这就促使这种催化剂的燃起温度升高，同时对热不稳定，因为多钒亚钒酸盐不是 SO_2 氧化成 SO_3 时的催化活性化合物。

研究 SiO_2 对鉀化合物稳定性的影响后，明确了以鉀助催化的钒催化剂的热钝化机理。

根据一系列的研究数据可以得出结论，催化剂的活性与载体的組成有关。

例如，Г. К. 鮑列斯科夫认为^[5]， SiO_2 是活性組份的組成部分之一。这个結論与硅酸能和 V_2O_5 生成杂多酸的論点是一致的。E. B. 格尔布尔特及作者的試驗証明，用鋁凝胶作载体所制得的催化剂活性很低，这并不能解释为载体的多孔結構不良所致；同时还表明，催化剂内 V_2O_5 的含量随着使用时间的延續而逐渐减少。

氧化硅载体的特殊作用也为其它試驗^[28]所証明。

另一方面，E. B. 基利季謝娃及作者进行 $K_2SO_4-V_2O_5-SiO_2$ 三元系統的热譜研究时，将 SiO_2 浓度范围放得很寬，直到其含量为 90%，但没有发现与二元系統不同的补充效应。用无孔隙模型催化剂試驗同样可証明，将钒化合物粘涂在石英及金剛砂上，該两种試样的活性区别很小^[29]。

大概而言，可以认为 SiO_2 起着惰性承载物的作用。但是，如果说 SiO_2 不直接影响到五氧化二钒与硫酸鉀的反应产物的稳定性，則它会在很大程度上引起热钝化作用。热钝化是由于载体（其中包括氧化硅）慢慢地与活性組份相互作用所致。在这样的相互作用下，鉀逐渐与载体結合；同时在一定程度上有低活性的五氧化二钒从熔融活性組份中结晶出来，而使热钝化的催化剂呈現褐色。

当五氧化二钒在 SO_2 存在下慢慢冷却时，即还原^[30,31]成为黑色氧化物 $V_{12}O_{26}$ 。

活性組份內鉀含量愈多，五氧化二鈳的析出時間則愈遲。因此，鉀含量高的催化劑是熱穩定的（這不是絕對的意思，而只是說鈍化出現得較遲）。用不與活性組份起作用的物質作為載體，可能制得絕對熱穩定的催化劑。對具有無孔隙載體的模型催化劑進行的研究，証實了這一點^[29]。

對實際催化劑的試驗證明，和載體結合并轉變為非水溶性狀態的鉀數量與催化劑活性的降低是有直接關係的。如果向熱鈍化的催化劑內加入數量相當於轉變為非水溶性鉀的硫酸鉀時，則催化劑的活性幾乎可以恢復到原始值^[32]。這和以前發現的事實是一致的，即當熱鈍化催化劑與 K_2CO_3 或 KCl 燒結時，或者與 K_2SiO_3 溶液混合并煮沸時，則催化劑的活性能明顯恢復^[33]。

除熱鈍化作用外，還發現另一種現象——催化劑的多孔結構改變。在研究具有無孔隙載體的模型試樣時發現^[29]，在一定的鈍化階段，催化劑的體積出現突躍式的增大，并使接觸管破裂。在實際催化劑中，活性組份與載體作用后生成物的體積增大，使毛細管斷裂，这样就導致多孔結構的改變^[32]。

催化劑試樣熱鈍化后，其孔徑就增大，即其多孔結構的性能變壞；加硫酸鉀后^[33]，活性不能完全恢復。

根據已得的試驗結果及關於在含鉀鈳催化劑中進行的催化過程的新概念，能夠制定有理論根據的比較合理的制備新型鈳催化劑的流程。由於活性組份是焦硫代鈳酸鉀，因此制取這一種化合物就足夠了，然後把它粘塗到具有最佳孔隙率的載體上，這種載體應不含與活性組份易起反應的物質，例如倍半氧化物，特別是 Al_2O_3 。符合上述要求的載體有硅膠，此外尚有含少量倍半氧化物的鋁硅膠及鋁沸石。

為了簡化催化劑制備流程，建議採用天然物質作為載體，其中最好的是硅藻土。 Me_2O_3 含量低於 3% 的硅藻土可直接使用。如果其中倍半氧化物含量高，則經預處理后再使用，例如用 20% 硫酸預處理。必須考慮到，用硅藻土制取的催化劑，其活性比用沸石制得催化劑的活性要低，這是因為硅藻土的孔隙尺寸不適