

Pulverförmiges Titanoxid, Verfahren zu dessen Herstellung und dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft pulverförmiges anorganisch nachbehandeltes Titanoxid,
5 Verfahren zu dessen Herstellung sowie dessen Verwendung zur Herstellung von
Katalysatoren, insbesondere für die Anwendung als Photokatalysator und als
Träger für Raffinerie-Katalysatoren.

Im Stand der Technik ist eine Reihe von Titandioxiden und auch von $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ -
10 Materialien bekannt, die als Katalysator und/oder Träger für katalytisch aktive
Materialien verwendet werden.

Im Bereich der Photokatalyse wird eine Reihe von Photokatalysatoren auf TiO_2 -
Basis auf dem Markt angeboten. Dies sind in der Regel Anatase, Anatas-Rutil-
15 Mischungen oder dotierte Titandioxide mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten.
Bei der Photokatalyse werden unter UV-Beleuchtung gasförmige oder gelöste
Stoffe per Radikalreaktion oder Ladungsträgerübergang an Titandioxid, zumeist
als Anatas, umgesetzt. Bekannterweise haben oberflächenreiche Titandioxide wie
die kommerziell erhältlichen Produkte „HOMBIKAT UV100“ oder „HOMBIKAT
20 M211“ gute photokatalytische Eigenschaften. Dennoch besteht der Wunsch, die
photokatalytische Aktivität weiter zu erhöhen.

Die Verwendung von Titandioxid als Trägermaterial zur Herstellung von
Hydrotreating-Katalysatoren für die Hydrodesulfurierung (HDS) und
25 Hydrodenitrogenierung (HDN) ist seit langem bekannt. So beschreibt z.B. die
US6419889B1 die Verwendung eines Titandioxid-Trägers mit einer spezifischen
Oberfläche von $70 - 99 \text{ m}^2/\text{g}$ und einer bimodalen Porenverteilung, wobei 90 %
der Poren Durchmesser von wenigstens 100 nm haben. Allerdings ist die
thermische Stabilität von reinen Titandioxiden für Hydrotreating-Anwendungen, die
30 typischerweise bei 400°C stattfinden, nicht gut genug, was zur Alterungseffekten
und dem Verlust an katalytischer Aktivität führt.

Bekanntermaßen können auch $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Materialien als Katalysator oder Katalysator-Träger für verschiedene katalytische Anwendungen, insbesondere als Träger für die selektive katalytische Reduktion zur Reduktion von Stickoxiden in Abgasen von Feuerungsanlagen, Müllverbrennungsanlagen, Gasturbinen, 5 Industrieanlagen und Verbrennungsmotoren, als V-SCR Katalysatoren genutzt werden. Dabei wird SiO_2 typischerweise zur Erhöhung der thermischen Stabilität eingebracht. Durch die Zugabe von SiO_2 wird ein Teil der katalytisch aktiven Titandioxid-Oberfläche mit SiO_2 belegt, wodurch allerdings die katalytischen Eigenschaften verschlechtert werden.

10

Zur Herstellung derartiger $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Materialien ist eine Reihe von Verfahren bekannt. Einige Methoden zur Herstellung von solchen $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Materialien basieren auf der Fällung aus Ti-haltigen Lösungen (Ti-Alkoholaten, Titanylsulfat, Titanoxichlorid etc.) mit Basen, mit oder ohne Zugabe von Si-haltigen Lösungen.

15

So ist in der EP668100A1 ein Verfahren zur Herstellung eines $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Katalysators durch Zugabe einer sauren Lösung, die eine Siliziumverbindung und eine Titanverbindung darin gelöst enthält, zur Lösung einer basischen Verbindung, um eine Co-Fällung herbeizuführen, beschrieben.

20

In der DE3619337A1 ist die Herstellung eines $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Pulvers durch Mischung einer wässrigen Titansulfat-Lösung mit einem ammoniumhaltigen, wässrigen SiO_2 -Sol beschrieben. Das Fällprodukt wird gewaschen, getrocknet und kalziniert und zur Herstellung eines Katalysatormaterials eingesetzt.

25

Zudem sind in der Literatur zahlreiche Sol-Gel-Verfahren zur Herstellung von nano- TiO_2 aus Titan-organischen Vorstufen beschrieben: beispielhaft ist hier die EP 1719737A1.

30 Sowohl die mittels Fällung hergestellten $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ -Materialien als auch die durch Sol-Gel-Verfahren hergestellten $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Materialien sind nahezu amorph, d.h. mittels Röntgendiffraktometrie sind keine oder nur sehr schwache Signale detektierbar. Diese amorphen $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Materialien haben in der Regel sehr

schlechte katalytische Eigenschaften. Zur Erzeugung von katalytisch aktiven $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Partikeln sind nach dem Stand der Technik thermische Behandlungen wie hydrothermale Behandlungen und/oder Kalzination erforderlich. Durch diese Schritte wird die Kristallinität erhöht, wohingegen die spezifische Oberfläche und
5 der Hydroxylgruppen-Gehalt reduziert werden. Diese Abnahme ist für die katalytischen Anwendungen nachteilig.

Neben der oben beschriebenen Möglichkeit, Ti-haltige Lösungen und Si-haltige Lösungen zu mischen und dann zur Ausfällung zu bringen, sind im Stand der
10 Technik auch Verfahren zur Auffällung von Si-Verbindungen auf partikuläres Titandioxid beschrieben.

So betrifft die US6956006 ein Verbundmaterial aus Silizium und Titandioxid, das eine verbesserte thermische und hydrothermale Beständigkeit der Porenstruktur
15 aufweist. Das Verbundmaterial ist durch Fällung von Titanhydroxid aus einer wässrigen Lösung, die Sulfatsalze und Harnstoff enthält, gefolgt von einer hydrothermalen Behandlung in der Mutterlauge, und durch Umsetzung des Niederschlags mit einem basischen Kieselisol erhältlich.

20 Ferner beschreibt die WO0114054A1 ein Verfahren zur Herstellung von mesoporösem, pulverförmigem $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Material, bei dem zunächst Titandioxid in Form eines Titanhydroxides zur Ausfällung gebracht wird und danach die Zugabe einer SiO_2 -Komponente erfolgt.

25 US 7125536B2 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von nanostrukturierten Partikeln mit hoher thermischer Stabilität mittels Fällung von Zirkon- oder Titansalzen mit einer Base, Zugabe eines Stabilisierungsmittels z.B. fumed Silica, hydrothermalen Alterung, Waschung, Trocknung und Glühung.

30 Bei dem Verfahren gemäß US8545796B2 wird eine Titandioxid-Suspension mit einer Si-Quelle gemischt und dann der pH Wert auf $< 8,5$ eingestellt, so dass SiO_2 auf die TiO_2 -Partikel ausfällt. Die so hergestellten Produkte weisen spezifische Oberflächen von $< 400 \text{ m}^2/\text{g}$ und Porenvolumina von $< 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ auf.

Die oben genannten Verfahren zur Auffällung von SiO_2 auf partikulärem Titandioxid führten dazu, dass durch die Zugabe von SiO_2 ein Teil der katalytisch aktiven Titandioxid-Oberfläche mit SiO_2 belegt wird. Dadurch werden die
5 katalytischen Eigenschaften verschlechtert.

Im Stand der Technik sind keine Titandioxide bekannt, die eine hohe thermische Stabilität mit sehr hohen spezifischen Oberflächen, hohen Porenvolumina und ausgeprägter Kristallinität vereinigen und somit auch bei erhöhten
10 Anwendungstemperaturen ausgezeichnete Eigenschaften als Katalysator oder Vorläufermaterial aufweisen.

Seitens der Erfinder wurde nun gefunden, dass das erfindungsgemäße anorganisch-nachbehandelte pulverförmige Titanoxid deutlich erhöhte katalytische
15 Eigenschaften bei gleichzeitig hoher thermischer Stabilität besitzt und somit die Nachteile des Standes der Technik überwindet.

Das pulverförmige anorganisch nachbehandelte Titanoxid als erfindungsgemäßes Produkt zeichnet sich insbesondere durch folgende Eigenschaften aus:

- 20 - einen Gehalt von zusammen mindestens 90 Gew.-% hydratisiertes Titanoxid der allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$, besonders $0,1 < x \leq 1$, (berechnet als TiO_2) und Siliziumdioxid einschließlich hydratisierter Vorformen davon (berechnet als SiO_2), wobei das $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis, jeweils als TiO_2 und SiO_2 wie im Methodenteil
25 beschrieben bestimmt, mindestens 3, bevorzugt mindestens 5, und weniger als 30, bevorzugt weniger als 25 beträgt und sich die Gew.-% auf das Gesamtgewicht des bei 105 °C für mindestens 2 Stunden getrockneten Katalysatormaterials beziehen; wobei der Rest auf 100 Gew.-% gebundenes Wasser und Spuren von Begleitelementen wie unten erläutert ist;
- 30 - die spezifische Oberfläche des getrockneten Produktes beträgt $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders bevorzugt $> 350 \text{ cm}^2/\text{g}$;
- der Isoelektrische Punkt liegt im pH-Bereich von: 4,0 – 7,0, bevorzugt 4,5 – 5,9, besonders bevorzugt 4,7 – 5,9;

Das unmittelbare hergestellte pulverförmige anorganisch nachbehandelte Titanoxid als erfindungsgemäßes Produkt erfährt beim Trocknen des Materials bei 105 °C für mindestens 2 Stunden einen Gewichtsverlust von bis zu 10 Gew.-%, der hauptsächlich aus Wasser besteht. Neben dem dann im pulverförmigen anorganisch nachbehandelten und wie zuvor getrockneten Titanoxid noch gebundenen Wasser, das maximal 7 Gew.-% des bei 105°C getrockneten Produktes ausmachen kann und das erst bei höheren Temperaturen von etwa 200 bis 800 °C ausgetrieben werden kann, können Spuren von Begleitelementen wie Na, K, Ca, Mg, Cl, Sulfate, Nitrate, Nb, Zr, Fe, Cr, V, Li, Al von zusammen maximal 3 Gew.-% als Bestandteile im Produkt enthalten sein. Somit beträgt der Gesamtgehalt an TiO₂ plus SiO₂ im unmittelbar hergestellten pulverförmigen anorganisch nachbehandelten Titanoxid nach der Trocknung bei 105°C wie zuvor beschrieben mindestens 90 Gew.-%. Unabhängig vom Trocknungsgrad beträgt das TiO₂/SiO₂-Gewichtsverhältnis in dem erfindungsgemäßen anorganisch nachbehandelten Titanoxid zwischen 3 und 30, was auch unabhängig von weiteren Komponenten ist.

Somit läßt sich das erfindungsgemäße anorganisch nachbehandelte Titanoxid auch beschreiben als ein pulverförmiges Katalysatormaterial enthaltend Titanoxid der allgemeinen Formel TiO_(2-x)(OH)_{2x} mit $0 < x \leq 1$, besonders $0,1 < x \leq 1$ und Siliziumdioxid einschließlich hydratisierter Vorformen davon, mit einem TiO₂/SiO₂-Gewichtsverhältnis von mindestens 3, bevorzugt mindestens 5, und weniger als 30, bevorzugt weniger als 25, aufweisend eine spezifische Oberfläche von $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen isoelektrischen Punkt im Bereich von 4,0 - 7,0, wobei der Gesamtgehalt an TiO₂ plus SiO₂ im unmittelbar hergestellten pulverförmigen anorganisch nachbehandelten Titanoxid mindestens 80 Gew.-% beträgt und der Rest auf 100 Gew.% gebundenes Wasser und Spuren von Begleitelementen wie oben erwähnt, die vom Produktionsprozeß und dem Ausgangsmaterial wie Ilmenit stammen.

Dabei kann das pulverförmige anorganisch nachbehandelte Titanoxid vorteilhaft zusätzlich zumindest eine der folgenden Eigenschaften aufweisen:

- eine durch Siebung klassifizierte Partikelgröße von höchstens 1mm;
- die spezifische Oberfläche des Produktes beträgt nach einer thermischen Behandlung von 1 h bei 500 °C unter Normalatmosphäre noch mind. 80 m²/g, besonders mind. 100 m²/g, bevorzugt mehr als 150 m²/g;
- 5 • eine photokatalytische Aktivität, gemessen mit einer Degradationsrate für Chloroform-Abbau von mehr als 0,3mmol/(h*m²) , besonders mehr als 0,5 mmol/(h*m²), ganz besonders mehr als 0,6 mmol/(h*m²) und besonders bevorzugt mehr als 0,7 mmol/(h*m²), gemessen nach dem im Methodenteil beschriebenen Verfahren
- 10 • Porenvolumen (N₂-Desorption, total) > 0,3 cm³/g, bevorzugt > 0,5 cm³/g, besonders bevorzugt > 0,7 cm³/g;
- eine Anatas-Phase mit Kristallitgrößen von 5 – 15 nm;
- eine Porenverteilung mit einem Maximum im Bereich von 10 – 35 nm, besonders im Bereich von 10 – 30, bevorzugt bei 20 – 30 nm.

15

Wenn erfindungsgemäß von Titanoxid oder einer Titanoxid-Suspension gesprochen wird, ist damit erfindungsgemäß eine Titan-Sauerstoff-Verbindung, die mit der Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ ($0 < x \leq 1$) und auch als ein Titandioxid-Hydrat, die auch als nebeneinander vorliegendes TiO_2 und $\text{TiO}(\text{OH})_2$ bezeichnet werden kann, oder

20 deren wässrige Suspension gemeint.

Oxide im Kontakt mit Elektrolyten entwickeln an der Oberfläche durch Dissoziationsvorgänge elektrische Ladungen, deren Grösse und Vorzeichen bei einem bestimmten pH-Wert charakteristisch für das betreffende Oxid ist. Der pH-

25 Wert, bei dem die Oberfläche ungeladen ist, nennt man dabei isoelektrischen Punkt (IEP). Bei pH-Werten oberhalb des IEP ist die Oberfläche immer negativ, darunter ist sie positiv geladen. Der isoelektrische Punkt von reinem Titandioxid bzw. Titanoxidhydrat liegt bei ca. pH 6. Der isoelektrische Punkt von SiO_2 liegt bei pH = 2 bis 3. Dieser „Isoelektrische Punkt“ (IEP) kann demnach als ein Maß für die

30 Belegung der Oberfläche von Titandioxid-Partikeln mit SiO_2 dienen. Durch die Oberflächenbelegung der Titandioxid/Titanoxidhydrat-Oberfläche mit SiO_2 verschiebt sich der isoelektrische Punkt, abhängig von der prozentualen Belegung der Titandioxid-Oberfläche mit SiO_2 , in den Bereich von pH 5 bis 2. Bei einer

100%-igen Belegung der Titandioxid-Oberfläche mit SiO_2 liegt der IEP vom $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ bei $\text{pH} = 3$ bis 2. Je weniger der IEP durch die Behandlung der Titandioxid-Oberflächen mit SiO_2 in Richtung $\text{pH} = 2$ verschoben wird, desto geringer ist der Anteil der Oberflächenabdeckung mit SiO_2 . Umgekehrt erhöht sich
5 somit der Anteil der Partikel-Oberfläche aus Titandioxid, was wiederum zu einer Erhöhung der katalytischen Aktivität führt. Die prozentuale Belegung der Titandioxid-Oberfläche mit SiO_2 ist dabei vom SiO_2 -Gehalt, aber auch vom Verfahren zur Si-Behandlung abhängig. Somit bestimmen nicht nur die strukturellen Eigenschaften (5-Punkt-BET, Porenvolumen) und der absolute SiO_2 -
10 Gehalt, sondern auch die Art und Weise der SiO_2 -Verteilung auf der TiO_2 -Oberfläche die katalytische Performance.

Diese Erkenntnisse haben die Erfinder hier bei der Entwicklung des erfindungsgemäßen Verfahrens und des danach hergestellten pulverförmigen
15 anorganisch nachbehandelten Titanoxids berücksichtigt. Seitens der Erfinder wird somit ein solches pulverförmiges anorganisch nachbehandeltes Titanoxid mit definierten kristallinen Bereichen überwiegend mit Anatas-Modifikation bereitgestellt, bei dem ein Teil der Oberfläche mit SiO_2 oder hydratisierten Vorstufen oder Mischungen davon, insgesamt als Si-haltige Verbindung
20 bezeichnet, belegt ist und so dem Material nach der Trocknung eine erhöhte thermische Stabilität bei nahezu unveränderter katalytischer Aktivität verliehen werden kann. Nach Erkenntnissen der Erfinder sind diese Eigenschaften dadurch erhältlich, dass durch auf den einzelnen Titanoxid-Teilchen mit allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$ abgeschiedenes SiO_2 und hydratisierter
25 Vorformen davon die einzelnen TiO_2 -Teilchen beim Trocknen auf „Abstand“ gehalten werden, so dass die einzelnen kristallinen TiO_2 -Bereiche nicht weiter zusammenwachsen können und somit ausreichend katalytisch aktive Oberfläche zur Verfügung gestellt wird.

30 Erfindungsgemäß wird das pulverförmige anorganisch nachbehandelte Titanoxid somit dadurch erhalten, dass eine Suspension von Titanoxid-Partikeln mit der Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ ($0 < x \leq 1$) mit der oder den Si-haltigen Verbindungen in

Suspension behandelt wird und hierdurch die Oberfläche der genannten Titanoxid-Partikel teilweise damit belegt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist somit ein Verfahren zur Herstellung von pulverförmigem Katalysatormaterial auf Titanoxid-Basis, bei dem:

- eine wässrige Suspension von Titanoxidhydrat-Partikeln und/oder hydratisiertem Titanoxid der allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$, besonders $0,1 < x \leq 1$, oder Mischungen davon, nachfolgend „Titanoxid-Suspension“ genannt, mit mittleren Partikelgrößen von 20 – 500 nm, unter intensiver Rührung und/oder Dispergierung mit einer Lösung einer Si-haltigen Verbindung bevorzugt unter pH-Haltung bei pH-Werten von pH = 3 – 9, insbesondere 4 bis 7 vermischt wird,
- optional der pH-Wert, falls erforderlich, auf den Bereich zwischen 4 und 7 nachgestellt wird,
- die erhaltene Suspension abfiltriert wird,
- der erhaltene Filterkuchen optional mit Wasser gewaschen wird, bis das Filtrat eine Leitfähigkeit von höchstens 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweist, und
- das erhaltene Produkt getrocknet wird.

Der pH-Wert der Titanoxid-Suspension kann vor Zugabe der Si-haltigen Lösung auf pH-Werte von 3,0 bis 9,0, besonders 4,0 bis 8,5, bevorzugt auf 4,0 bis 7,5, besonders bevorzugt auf 4,0 bis 7,0, durch Zugabe von Säure oder Lauge eingestellt werden. Während der Zugabe der Si-haltigen Lösung kann der pH-Wert auf dem zuvor eingestellten pH-Wert gehalten werden.

Dabei werden die Mengen an Titanoxid-haltiger Suspension und der Lösung der Si-haltigen Verbindung so gewählt, dass das erfindungsgemäße Produkt nach einer Trocknung bei 105 °C für mind. 2 Stunden, wie oben beschrieben, einen Gesamtgehalt an TiO_2 plus SiO_2 von mindestens 90 Gew.% aufweist..

Die Suspension von Titanoxid-Partikeln mit der Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ ($0 < x \leq 1$) kann in einer Ausführungsform Metatitansäure der Formel $\text{TiO}(\text{OH})_2$, sein, die bei

dem zur Herstellung von Titandioxid angewendeten Sulfatverfahren als Zwischenprodukt anfällt.

In anderen Herstellungsverfahren kann die Suspension von Titanoxid-Partikeln mit der Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ ($0 < x \leq 1$) auch mittels Fällung, Hydrolyse oder Sol-Gel-Prozessen aus Ti-haltigen Lösungen, insbesondere aus hydrolysierbaren Verbindungen wie TiOSO_4 - oder TiOCl_2 -haltigen Lösungen, erhalten werden, wobei allerdings die Herstellung der Titanoxid-Partikel mit der Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ ($0 < x \leq 1$) mittels des Sulfatverfahrens bevorzugt ist.

10

Diese verwendete „Titanoxid-Suspension“, die diese Suspension von Titanoxidhydrat- und/oder hydratisierten Titanoxid-Partikeln der allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$, besonders $0,1 < x \leq 1$, oder Mischungen davon darstellt, hat bevorzugt folgende Eigenschaften:

- 15 - einen Ti –Gehalt berechnet als Titandioxid von 50 – 400 g TiO_2/l ,
- eine mittlere Partikelgröße von 20 nm – 1000 nm, bevorzugt 20 nm – 500 nm, besonders bevorzugt 50 nm – 200 nm, ganz besonders bevorzugt 50 – 150 nm,
- eine spezifische Oberfläche der Partikel von 200 – 500 m^2/g , bevorzugt 200 – 400 m^2/g , besonders bevorzugt 300 – 400 m^2/g (gemessen nach
20 Trocknung bei 105 °C für mindestens 120 min, mittels N_2 -Porosimetrie, 5-Punkt BET)
- ein totales Porenvolumen der Partikel von $> 0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, bevorzugt $> 0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, besonders bevorzugt $> 0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$ (gemessen nach Trocknung bei 105
25 °C für mindestens 120 min, mittels N_2 -Porosimetrie, 5-Punkt BET)
- die kristallinen Phasen der Partikel liegen nach der Trocknung bei 105 °C für mindestens 120 min überwiegend in der Anatas-Phase vor, d.h. nach Abzug eines linearen Untergrunds beträgt das Verhältnis der Höhe des intensivsten Reflexes der Anatasstruktur (Reflex (101)) zur Höhe des intensivsten
30 Reflexes der Rutil-Struktur (Reflex (110)) mindestens 5:1, bevorzugt mindestens 10:1. Bevorzugt liefert eine XRD-Analyse, durchgeführt gemäß der Beschreibung im Textteil „Methoden“, ausschließlich Reflexe einer Anatasstruktur.

Die eingesetzte Metatitansäure enthält Titan-Sauerstoff-Verbindungen und kann freie sowie gebundene Schwefelsäure enthalten, wobei die kristallinen Anteile der enthaltenen Titan-Sauerstoff-Verbindungen wie zuvor erwähnt in Anatas-
5 Modifikation vorliegen und eine typische Kristallitgröße von ca. 5-15 nm besitzen. Die Titan-Sauerstoff-Verbindungen lassen sich durch die allgemeine Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$, wobei ($0 < x \leq 1$) ist, beschreiben. Die Metatitansäure fällt bei der Herstellung von TiO_2 nach dem Sulfatverfahren als Zwischenprodukt an. Beim Sulfatverfahren wird Ilmenit und/oder Schlacke mit 90%-iger H_2SO_4
10 aufgeschlossen, der entstandene Aufschlusskuchen in Wasser gelöst und die Lösung geklärt. Durch Zugabe von Eisenschrott wird gelöstes dreiwertiges Eisen in die zweiwertige Form überführt, da Fe^{3+} in nachteiliger Weise als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zusammen mit der Metatitansäure ausfallen und an dieser adsorbiert werden würde. Je nach Fe-Gehalt der Lösung fällt nach dem Erkalten der Lösung $\text{FeSO}_4 \cdot x$
15 $7 \text{ H}_2\text{O}$ aus, das aus dem System entfernt wird. Bei der anschließenden Hydrolyse wird das TiOSO_4 in Metatitansäure überführt. Andere Hydratformen wie Orthotitansäure gehen unter Abspaltung von H_2O in Metatitansäure über.

Die Neutralisation der (schwefelsauren) Metatitansäure kann erfindungsgemäß
20 besonders mit einer Lauge, vorzugsweise ausgewählt aus NaOH, Ammoniak, Calciumcarbonat, Calciumhydroxid oder auch $\text{Ba}(\text{OH})_2$, besonders bevorzugt mit NaOH, erfolgen.

Bevorzugt wird die erhaltene neutralisierte Metatitansäure mit Wasser auf eine
25 Leitfähigkeit von höchstens $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ im Filtrat gewaschen, gefolgt von einer Anschlämmung oder einem Aufdispergieren des gewaschenen Filterkuchens, vorzugsweise mit einem Rührer, besonders vorzugsweise mit einem Dissolver.

Die intensive Rührung oder Dispergierung der „Titanoxid-Suspension“ wird
30 bevorzugt mittels Turbinenrührer, Dissolver, Torusmill, Mahlpumpe, Fällpumpe, Batch-Perlmühle oder Rotor-Stator-Dispergiergerät (z.B. ULTRA-TURRAX der Fa. IKA) durchgeführt.

Die Angaben zu Gew.-% in dieser Beschreibung beziehen sich erfindungsgemäß auf das Gesamtgewicht des erfindungsgemäßen pulverförmigen anorganisch nachbehandelten Titanoxids nach dem Trocknen bei 105°C für mindestens 120 Minuten und addieren sich auf 100 Gew.-% des Gesamtgewichts des Materials, wobei die optionalen Komponenten umfasst sind.

Die Titanoxid-Partikel des erfindungsgemäßen Materials haben eine unregelmäßige Form, die näherungsweise als sphärisch beschrieben werden kann. Es handelt sich nicht um röhren-, stäbchen- oder plättchenförmige Materialien.

Als Si-haltige Verbindung kann besonders eine Na_2SiO_3 -Lösung mit einer SiO_2 -Konzentration von 50– 500 g SiO_2/l , besonders 100 – 500 g SiO_2/l , bevorzugt 200 – 400 g SiO_2/l , verwendet werden. Die Zugabe der Si-haltigen Verbindung wird bevorzugt wie folgt durchgeführt: Eine Si-haltige Lösung, z.B. in Form von Na_2SiO_3 -Lösungen mit Konzentrationen von $\text{SiO}_2 = 50 - 500 \text{ g SiO}_2/\text{l}$, wird zu der Titanoxid-Suspension mit der Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ ($0 < x \leq 1$) während der Dispergierung bei einem pH-Wert von 3 – 9, bevorzugt pH 4 – 8,5, besonders 4 bis 7,5, besonders bevorzugt bei pH = 4 – 7, ganz besonders 4,5 bis 7 bis zum Erreichen eines $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis von mindestens 3 zugegeben.

Die so erhaltenen erfindungsgemäßen pulverförmigen Titanoxid- SiO_2 -Katalysatormaterialien können erfindungsgemäß zur Herstellung von erfindungsgemäßen Formkörpern unter Verwendung des folgenden Verfahrens verwendet werden:

1. Herstellung einer wässrigen Titanoxid- SiO_2 -Paste aus:
 - erfindungsgemäßem pulverförmigen Titanoxid- SiO_2 -Katalysatormaterial belegt mit Extrusionshilfsmittel(n),
 - Peptisierungsmittel, bevorzugt Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Essigsäure, Oxalsäure.
 - Wasser, bevorzugt entsalztes Wasser, sowie als optionale Bestandteile

- i. Plastifizierer wie z.B. Cellulose, Clay, Polyvinylalkohole, Polyethylenglycol, bevorzugt Cellulose, besonders bevorzugt Tylose
 - ii. Bindemittel wie TiO_2 -Sole, TiOSO_4 -Lösung, Alumina, SiO_2 -Sole oder Clays, bevorzugt TiO_2 -Sol, TiOSO_4 -Lösung oder $\text{AlO}(\text{OH})$ (Boehmit oder Pseudoboehmit)
 - iii. Basen bevorzugt Ammoniak oder aminhaltige Verbindungen
 - iv. Schmiermittel wie z.B. Glycerin
 - v. Porenbildern wie z.B. Stärke oder Ruß (carbon black)
- Dabei wird der Wassergehalt der Paste bevorzugt so gewählt, dass die Paste mittels eines Extruders (Doppelschnecke) mit Drücken von 1 bis 100 bar, oder, falls erforderlich, bis zu 200 bar durch eine 1 – 5 mm durchmessende Düse gedrückt werden kann;
2. Knetung der erhaltenen Paste, z.B. in einem Doppel-Z-Kneter, für typischerweise 30 – 60 min;
 3. Formgebung, z.B. Extrusion, der Paste zur Herstellung von Formkörpern wie Strängen z.B. mit 1 -5 mm Durchmesser und einer Länge von typischerweise 10 – 25 mm;
 4. Trocknen der Formkörper wie Extrudate zuerst bei 20 bis 30°C, besonders bei 25 °C, für einen Zeitraum von mehr als 1, besonders mehr als 6, ganz besonders mehr als 12 Stunden, anschließend bei 80 – 120 °C, bevorzugt bei 90 °C, für 60 bis 120 min und anschließend Calcinieren bei 300 bis 600°C, besonders bei 350 bis 600 °C, besonders bevorzugt bei 350° bis 450°C, insbesondere bei 400 °C für 1-4 Stunden.
- Als Formgebungshilfsmittel können ein oder mehrere Verbindungen zur Belegung der Oberfläche der TiO_2 - SiO_2 -Partikel verwendet werden, die bei Temperaturen von unterhalb der Umwandlungstemperatur von Anatas in Rutil (915 °C), bevorzugt bis unterhalb 600°C, besonders bevorzugt bis unterhalb von 400°C, bevorzugt möglichst rückstandsfrei, verdampfen, sublimieren oder sich zersetzen.
- Das Extrusionshilfsmittel unterstützt die Formgebung und kann zwischen und/oder auf den Teilchen des pulverförmigen Katalysatormaterials verbleiben und in einer Knetung unterstützend wirken, sowie dazu beitragen, die Teilchen des pulverförmigen Katalysatormaterials vorzugsweise zu vereinzeln. Als

Extrusionshilfsmittel können somit Substanzen zugesetzt werden, die in erster Linie die Bildung einer plastischen Masse während der Knetung und darüber hinaus die mechanische Stabilität des Formkörpers beim Verformen begünstigen. Diese Extrusionshilfsmittel werden beim Calcinieren des Formkörpers entfernt, wobei eine vollständige Entfernung bevorzugt ist.

Bei dem Extrusionshilfsmittel kann es sich vorzugsweise um eine organische Kohlenwasserstoffverbindung handeln, die mindestens eine funktionelle Gruppe, ausgewählt aus Hydroxy, Carboxy, Amino, Imino, Amido, Ester, Sulfonyl, Keto, und deren Thioanaloge, oder mehrere verschiedene davon, enthalten kann und die bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur von Anatas in Rutil (915°C), bevorzugt bis unterhalb 600°C, besonders bevorzugt bis unterhalb von 400°C, beispielsweise bei der Herstellung des erfindungsgemäßen Titandioxid-Formkörpers, verdampft, sich zersetzt oder sublimiert. Bevorzugt ist eine niedermolekulare organische Kohlenwasserstoffverbindung mit mindestens einer funktionellen Gruppe, die ein oder mehrere Sauerstoffatome enthält, wie beispielsweise Hydroxy, Carboxy. Unter einer niedermolekularen organischen Kohlenwasserstoffverbindung wird dabei erfindungsgemäß eine Kohlenwasserstoffverbindung mit ein bis zwölf Kohlenstoffatomen verstanden die mindestens eine der Substituentengruppen, ausgewählt aus Hydroxy, Carboxy, Amino, Imino, Amido, Imido, Ester, Sulfonyl, Keto, und deren Thioanaloge, besonders Hydroxy, Carboxy, aufweist.

So kann das Extrusionshilfsmittel eine Säure, eine Base, ein Alkanolamin oder eine andere Substanz sein, die bei Calcinierung des erfindungsgemäßen Titandioxid-Formkörpers bei Temperaturen unterhalb der Umwandlungstemperatur von Anatas in Rutil (915 °C), bevorzugt bis unterhalb 600 °C, besonders bevorzugt unterhalb von 400 °C verdampft, sich zersetzt oder sublimiert.

30

Das Extrusionshilfsmittel ist bevorzugt eine organische Säure, besonders bevorzugt eine Carbonsäure, insbesondere mit ein bis sechs Kohlenstoffatomen, einschließlich einer Di- und Tricarbonsäure, besonders bevorzugt Essigsäure,

Oxalsäure, Weinsäure, Maleinsäure, oder Zitronensäure, insbesondere Oxalsäure. Als Extrusionshilfsmittel kann bevorzugt auch Salpetersäure, Ammoniak, Alkanolamin oder eine Ammoniak-freisetzende Verbindung verwendet werden. Ebenso können als Extrusionshilfsmittel Kohlenhydrate wie Cellulose, Celluloseether, Tylose, Glukose, Polyacrylamine, Polyvinylalkohol, Stearinsäure, Polyethylenglykol oder Mischungen davon verwendet werden. Nach dem Verdampfen, Sublimieren oder Zersetzen des Extrusionshilfsmittels hat der erfindungsgemäße Formkörper einen Restkohlenstoffgehalt von weniger als 2 Gew.-%, bevorzugt weniger als 1 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Formkörpers nach dem Calcinieren.

Die aus den erfindungsgemäßen Katalysatormaterialien hergestellten Formkörper haben üblicherweise die folgenden Eigenschaften:

- Crushing Strength von > 5 N/mm, besonders > 8 N/mm, vorzugsweise > 10 N/mm, besonders bevorzugt > 15 N/mm, ganz besonders bevorzugt > 25 N/mm;
- Spez. Oberflächen von > 80 m²/g, besonders > 100 m²/g, vorzugsweise > 120 m²/g, besonders vorzugsweise > 150 m²/g, ganz besonders vorzugsweise > 200 m²/g;
- N₂-Porenvolumina von $> 0,2$ cm³/g, vorzugsweise $> 0,3$ cm³/g, besonders vorzugsweise $> 0,6$ cm³/g;
- eine spezifische Gesamtoberfläche pro Volumen von mehr als 100 000 m²/l, bevorzugt mehr als 120 000 m²/l.

Die aus den erfindungsgemäßen Katalysatormaterialien hergestellten erfindungsgemäßen Formkörper können erfindungsgemäß als Katalysator oder Katalysatorträger für katalytisch aktive Metalle wie V, W, Co, Mo, Ni, Fe, Cu, Cr, Ru, Pd, Pt, Ag, Zn für Anwendungen im Bereich der

- Photokatalyse
- Claus Katalyse
- Claus Tail Gas-Behandlung
- SCR-, Hydrotreating-, Gas-to-Liquid-, Fischer-Tropsch- Verfahren etc. eingesetzt werden.

- Ein solcher erfindungsgemäßer beladener Titanoxid-haltiger Formkörper hat in der Regel einen Gehalt an 10 – 35 Gew.% Mo, 0 bis 6 Gew.% Co und/oder Ni, jeweils berechnet als Metalloxid (MoO_3 , CoO und NiO), und einen Gehalt an Titanoxid der allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$, besonders $0,1 < x \leq 1$, und SiO_2 , auf 100 Gew.-% und eine spezifische Oberfläche von mindestens $80 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders mindestens $100 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein Porenvolumen von mehr als $0,25 \text{ cm}^3/\text{g}$ bevorzugt mehr als $0,27 \text{ cm}^3/\text{g}$, wobei sich die Gew.-% auf das Gesamtgewicht der beladenen Titanoxid-haltigen Formkörper beziehen. Der MoO_3 -Gehalt eines solchen erfindungsgemäßen beladenen Titanoxid-haltiger Formkörper kann besonders 18 – 30 Gew.-% betragen. Die Porengröße eines solchen erfindungsgemäßen beladenen Titanoxid-haltiger Formkörper kann im Mittel 7 bis 15 nm betragen.
- Die vorliegende Erfindung wird durch den folgenden experimentellen Teil einschließlich der erfindungsgemäßen Herstellungsbeispiele und Vergleichsbeispiele weiter erläutert.

Methoden

20

Bestimmung der mittleren Partikelgröße

- Zur Bestimmung der mittleren Partikelgröße von Titanoxid der allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$ wird die wässrige „Titanoxid-Suspension“ zunächst in einer Lösung von 1 g Calgon/l deionisiertem Wasser verdünnt, so dass sich eine Konzentration von ca. 0,4 g TiO_2 auf 60 ml Lösung ergibt. Die so verdünnte „Titanoxid“-Suspension wird dann zunächst für 5 min im Ultraschallbad (z.B. Sonorex Super RK106, Firma Bandelin) und Rühren und dann für 5 min mit einem Ultraschallfinger (der Fa. Branson Sonifier W-450 mit Goldbooster zur Amplitudenverstärkung und 3/4 Zoll Hochleistungsresonator) dispergiert. Die Partikelgrößenverteilung wird mittels Photonenkorrelationsspektrometer mit Zetasizer Advanced- Software, z.B. Zetasizer 1000HSa, Fa. Malvern bestimmt. Es wird eine Messung mit multimodaler Berechnung bei einer Messtemperatur von 25°C durchgeführt. Als mittlere Partikelgröße d_{50} wird der d_{50} -Wert der

Volumenverteilung, die unter Berücksichtigung der Dichte der Massenverteilung entspricht, angegeben.

Bestimmung der Phase und Kristallitgröße nach Scherrer

- 5 Zur Bestimmung der Kristallmodifikation (Phasenidentifizierung) wird ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen. Dazu werden die Intensitäten der nach der Bragg-Bedingung an den Netzebenen eines Kristalls gebeugten Röntgenstrahlen gegen den Beugungswinkel 2θ gemessen. Das Röntgendiffraktionsmuster ist typisch für eine Phase.

10

Durchführung und Auswertung

- Das zu untersuchende Material wird mit Hilfe eines Objektträgers auf den Präparationsträger aufgestrichen. Die Auswertung der Pulverdiffraktometrie-Daten erfolgt mit Hilfe der JCPDS-Pulverdiffraktometrie-Datenbank. Die Phase ist
15 identifiziert, wenn das gemessene Beugungsdiagramm dem abgespeicherten Strichmuster entspricht.

Die Messbedingungen sind typischerweise: $2\theta = 10^\circ - 70^\circ$, gemessen in Schritten von $2\theta = 0,02^\circ$, Messzeit pro Schritt: 1,2 s.

- 20 Die Kristallitgröße wird nach der Scherrer-Methode aus der Halbwertsbreite des Anatas-Reflexes bei 2θ von $25,3^\circ$ nach folgender Formel bestimmt:

$$D_{\text{Kristallit}} = K \cdot l / (S \cdot \cos(\theta))$$

wobei:

D Kristallit: Kristallitgröße [nm]

- 25 K: Shapekonstante = 0,9

Theta: Winkellage des Messreflexes $2\theta/2$

S: Halbwertsbreite des Messreflexes

l: Wellenlänge des verwendeten Röntgenstrahls.

- 30 Bestimmung von Silizium gerechnet als SiO_2

Einwiegen und Aufschluss des Materials mit Schwefelsäure/Ammonsulfat, gefolgt von Verdünnung mit dest. Wasser, Filtration und Waschen mit Schwefelsäure.

Anschließend Veraschen des Filters und gravimetrische Bestimmung des SiO₂-Gehaltes.

Bestimmung von Titan gerechnet als TiO₂

- 5 Aufschluss des Materials mit Schwefelsäure/Ammonsulfat bzw. Kaliumdisulfat. Reduktion mit Al zu Ti³⁺. Titration mit Ammoniumeisen-III-sulfat. (Indikator: NH₄SCN)

Berechnung des TiO₂/SiO₂ Verhältnisses

- 10 Die Konzentrationen von Ti und Si, berechnet als TiO₂ und SiO₂, in der Probe werden, wie zuvor angegeben, bestimmt. Anschließend wird das TiO₂/SiO₂ Verhältnis bestimmt, indem der ermittelte Gehalt an TiO₂ durch den ermittelten Gehalt an SiO₂ dividiert wird.

- 15 Bestimmung der spezifischen Oberfläche (Mehrpunkt-Methode) und Analyse der Porenstruktur nach dem Stickstoff – Gassorptionsverfahren (N₂ Porosimetrie)

- Die spezifische Oberfläche und die Porenstruktur (Porenvolumen und Porendurchmesser) werden mittels N₂-Porosimetrie mit dem Gerät Autosorb 6 oder 6B der Firma Quantachrome GmbH durchgeführt. Die Bestimmung der BET
20 Oberfläche (Brunnauer, Emmet und Teller) erfolgt nach DIN ISO 9277, die Messung der Porenverteilung nach der DIN 66134.

Probenvorbereitung (N₂ Porosimetrie)

- Die in die Messzelle eingewogene Probe wird an der Ausheizstation für 16 h unter
25 Vakuum vorgetrocknet. Anschließend erfolgt das Aufheizen unter Vakuum auf 180°C in ca. 30 Min. Die Temperatur wird anschließend eine Stunde unter Beibehaltung des Vakuums gehalten. Die Probe gilt als ausreichend entgast, wenn sich am Degasser ein Druck 20 – 30 Millitorr einstellt und nach Abkoppeln der Vakuumpumpe die Nadel der Vakuumanzeige ca. 2 Minuten lang stabil bleibt.

30

Messung / Auswertung (N₂ Porosimetrie)

Es wird die gesamte N_2 -Isotherme mit 20 Adsorptionspunkten und 25 Desorptionspunkten vermessen. Die Auswertung der Messungen wurde wie folgt durchgeführt:

- 5 Spezifische Oberfläche (Mehrpunkt BET)
5 Messpunkte im Auswertebereich von 0,1 bis 0,3 p/p₀

Auswertung Gesamt-Porenvolumen

Ermittlung des Porenvolumens nach der Gurvich-Regel

- 10 (Bestimmung über den letzten Adsorptionspunkt)

Die Bestimmung des Gesamt-Porenvolumens erfolgt gemäß DIN 66134 nach der Gurvich-Regel. Nach der s.g. Gurvich-Regel wird das Gesamt-Porenvolumen einer Probe aus dem letzten Druckpunkt bei der Adsorptionsmessung bestimmt:

- 15 p. Druck des Sorptivs
p₀. Sättigungsdampfdruck des Sorptivs
V_p. spezifisches Porenvolumen nach der Gurvichregel (das Gesamtporenvolumen bei p/P₀ = 0,99) quasi letzter Adsorptionsdruckpunkt der bei der Messung erreicht wird.

20

Auswertung mittlerer Porendurchmesser (Hydraulischer Porendurchmesser)

Zur Berechnung wird die Beziehung $4V_p/A_{BET}$ herangezogen, entspricht dem „Average Pore Diameter“. A_{BET} spezifische Oberfläche nach ISO 9277.

- 25 Methode zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität

Die Bestimmung der Photoaktivität lässt sich durch den photokatalytischen Abbau von organischen Substanzen in der Gasphase bestimmen, wie z.B. Methanol oder Chloroform, und die Bestimmung der Photoaktivität wird beispielhaft in Schalen mit 90 mm Durchmesser durchgeführt. Von der Pulverprobe werden 50 mg mit
30 100 mg Bariumsulfat Blanc fixe XR-HN (kommerzielles Produkt der Sachtleben Chemie GmbH) im Becherglas in 40 ml VE-Wasser mit Ultraschall unter Rühren dispergiert und in einem Guss in die Petrischale überführt. Die Suspension wird bei 50°C unter Vakuum bis zur vollständigen Trockenheit eingedampft. Es muss

nach der Trocknung eine gleichmäßig deckende Pulverschicht vorliegen. Die präparierte Pulverprobe wird 10 Stunden unter UV-Licht mit ca. 10W/m² konditioniert.

- 5 Zur Bestimmung der photokatalytischen Aktivität wird die Pulverprobe in den Gasreaktor einer Gasphotokatalyse-Einheit (z.B. von der Fa. Ansyco) mit UV-Lampe ($E = 5 - 40 \text{ W/m}^2$) und angeschlossenem Gaschromatograph (mit Split/Splitless-Injektor und FID- und PDD-Detektor, Steuereinheit und Verstärker z.B. „Trace GC Ultra“) eingebaut. Vorab wurde die Belichtungsstärke auf 7 W/m²
- 10 eingestellt und mittels UV-Messgerätes (z.B. PCE-UV34) überprüft. Nach Einbau der Probe wird ein Überdruck von 0,6 bar eingestellt und das System mit synthetischer Luft (50 % rel. Luftfeuchtigkeit) für 10 min gespült. Nach dem Spülvorgang wird ein Gasfluss von 100 l/h eingestellt, der leichte Überdruck auf 0 bar entspannt und 5 Minuten in dieser Einstellung stabilisiert. Danach wird über
- 15 das beheizte Septum 1,0 µl Chloroform (entspricht 12,4 µmol) injiziert. Die Chromatogrammaufnahme erfolgt alle 7 Minuten. Vor Start der Belichtung wird abgewartet, bis sich das Prüfgas im Ad-/Desorptionsgleichgewicht befinden, d.h. bis bei vier aufeinanderfolgenden Messungen der Gehalt des Prüfgases maximal 0,2 µmol vom Mittelwert abweicht. Nach dieser Gleichgewichtseinstellung wird die
- 20 Belichtung mit der UV-Lampe der Gasphotokatalyse-Einheit begonnen. Dann wird der Chloroform-Gehalt im Reaktor alle 7 min mittels GC-Messung gemessen. Vorab wurde das GC für Chloroform kalibriert.

- Die spezifische photokatalytische Abbaurrate in mmol/(h*m²) wird über eine lineare
- 25 Regression unter Nutzung der Daten für 0 und 7 min ermittelt. Die spezifische Abbaurrate wie folgt berechnet:

$$\text{spez. Abbaurrate} = \frac{\Delta n (\text{Substanz})}{\Delta t \cdot A (\text{Probe})}$$

30 Methode zur Bestimmung des Isoelektrischen Punktes

Als Isoelektrischen Punkt von Partikeln bezeichnet man den pH-Wert bei dem das Zetapotential Null ist. Hierbei ist das Zetapotential das elektrische Potential (auch als Coulomb-Potential bezeichnet) an der Abscherschicht eines bewegten

Partikels in einer Suspension. Die elektrophoretische Beweglichkeit wird mit einem so genannten ESA Gerät („PA Field ESA-Gerät“ mit Titrationseinheit) gemessen. Dabei wird die Druckamplitude von Ultraschallwellen gemessen, die dadurch entstehen, dass elektrostatisch geladene Teilchen einem elektrischen Wechselfeld
5 innerhalb einem Frequenzbereich etwa 0,8 – 1,2 MHz ausgesetzt werden.

Es gilt die Gleichung: $ESA = c \cdot \phi \cdot \Delta\rho \cdot \mu$

wobei:

ESA = Elektrokinetic Sonic Amplitude (Signal Druckamplitude)

10 c = Schallgeschwindigkeit in der Lösung

ϕ = Volumenbruch der Teilchen

$\Delta\rho$ = Dichtedifferenz zwischen Teilchen und Lösung

μ = elektrophoretische Beweglichkeit

15 Zur Probenvorbereitung wird das Pulver zunächst mit entsalztem Wasser in einer Flasche unter intensivem Schütteln vermischt (2 Vol-% Pulver). Mit Hilfe des PA Field ESA-Gerätes wird das ESA-Signal der suspendierten Partikeln als Funktion des pH-Wertes der Suspension gemessen. Dazu wird die Suspension mit Salzsäure ($c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol/l}$) und ($c(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol/l}$) titriert. Aus der
20 elektrophoretischen Beweglichkeit lässt sich das Zetapotential berechnen. Für wässrige sowie lösungsmittelhaltige Systeme geschieht dies durch die „PA Field ESA Software“. Die elektrophoretische Beweglichkeit wird als Funktion des pH-Wertes aufgetragen. Der Isoelektrische Punkt entspricht dem pH-Wert bei dem die elektrophoretische Beweglichkeit gleich Null ist.

25

Beispiele

Vergleichsbeispiel 1 (VB1):

Titandioxid in Anatas-Modifikation mit einer spezifischen Oberfläche von ca. 330 m^2/g , einem Porenvolumen von ca. 0,3 cm^3/g und einem Sulfat-Gehalt von ca. 1,5
30 Gew. %/ TiO_2 .

Vergleichsbeispiel 2 (VB2)

833 mL Metatitansäure (Firma Sachtleben Chemie GmbH) mit einem Titandioxidgehalt von 300 g TiO_2 /l wurden in einem 2 l Becherglas vorgelegt. Unter Rührung wurden 67,6 mL Wasserglas (360 g SiO_2 /L) mit einer Rate von 2,0 mL/min zudosiert. Danach wurde der pH-Wert mit 4,5/21 °C bestimmt. Die
5 Suspension wurde 5 min nachgerührt und mit Natronlauge auf pH 6,5/24 °C neutralisiert, wobei bei pH = 5,0 400 ml TE-Wasser zugegeben wurden. Die Suspension wurde auf 60 °C erwärmt und unter Rühren bei dieser Temperatur für 1 Stunde gereift. Die Suspension wurde über eine Nutsche filtriert und gewaschen. Im letzten Waschfiltrat wurde eine Leitfähigkeit von 40 $\mu\text{S}/\text{cm}$ gemessen. Der
10 gewaschene Filterkuchen wurden in vier Stunden im Umluft-Trockenschrank bei einer Temperatur von 150 °C getrocknet und anschließend 10 s in der IKA-Labormühle gemahlen.

Vergleichsbeispiel 3 (VB3)

15 In einem 5 L Becherglas wurden 500 mL TE-Wasser vorgelegt und mit einem Dissolver, Dispermat LL30, und einer Dissolverscheibe von 6 cm Durchmesser gerührt. Zur Fällung wurden die Edukte 1,92 L Titanylsulfat-Lösung (HOMBITYL, $c(\text{TiO}_2) = 112 \text{ g/L}$), 108 mL Na-Silikat-Lösung ($c(\text{SiO}_2) = 200 \text{ g/L}$) und 2,47 L Ammoniak-Lösung ($w(\text{NH}_3) = 15 \%$) unter Rührung innerhalb von ca. 190 min in
20 die Wasservorlage gegeben, dabei wurde der pH-Wert während der Fällung im Bereich pH = 5-6 gehalten. Die Fällung wurde mit einer Drehzahl von 700 min^{-1} begonnen und mit steigendem Fällvolumen auf 1.000 min^{-1} erhöht. Am Ende der Fällung wurde für die Fällsuspension ein pH-Wert von 5,4/gemessen bei 45°C bestimmt. Die Fällsuspension wurde unter Rühren auf 80 °C erhitzt und bei dieser
25 Temperatur für 1 h gereift. Der pH-Wert der Fällsuspension wurde danach mit 4,8/80 °C bestimmt und mit verdünnter Schwefelsäure (20 %ig) auf pH 4,25/80 °C eingestellt. Die Suspension wurde über eine Nutsche filtriert und der Filterkuchen gewaschen. Nach der Waschung wurde eine Leitfähigkeit von 342 $\mu\text{S}/\text{cm}$ im Filtrat bestimmt. Der gewaschene Filterkuchen wurde über Nacht bei 150 °C im
30 Trockenschrank getrocknet und anschließend 10 s in der IKA-Labormühle gemahlen.

Erfindungsgemäßes Beispiel 1 (EB 1):

Eine "Titanoxid-Suspension" mit einer mittleren Partikelgröße von 50 nm und einem TiO_2 Gehalt von 50 g TiO_2/l wurden als Ausgangsmaterial verwendet. 6 l dieser „Titanoxid-Suspension“ wurde mittels Dissolver für 15 min dispergiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit verdünnter Natronlauge auf pH = 6,5
5 eingestellt. Danach wurden 34 ml einer Na-Silikat Lösung mit (350 g SiO_2/l) unter Dissolverdispergierung und innerhalb von 15 min zur Titanoxid-Suspension gegeben. Die Suspension wurde unter intensiver Rührung für 60 min bei 60 °C gereift. Anschließend wurde die Suspension filtriert, gewaschen und sprühgetrocknet.

10

Erfindungsgemäßes Beispiel 2 (EB 2):

Eine "Titanoxid-Suspension" mit einer mittleren Partikelgröße von 50 nm und einem TiO_2 Gehalt von 50 g TiO_2/l wurden als Ausgangsmaterial verwendet. 6 l dieser „Titanoxid-Suspension“ wurde in einer Torus-Mill (Fa. Getzman) für 30 min
15 dispergiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit verdünnter Natronlauge auf pH = 7,5 eingestellt. Danach wurden 68 ml einer Na-Silikat Lösung (350 g SiO_2/l) unter Dispergierung und innerhalb von 30 min zur Titanoxid-Suspension gegeben. Die Suspension wurde unter intensiver Rührung für 60 min bei 60 °C gereift. Anschließend wurde die Suspension filtriert, gewaschen und sprühgetrocknet.

20

Erfindungsgemäßes Beispiel 3 (EB 3):

Eine "Titanoxid-Suspension" mit einer mittleren Partikelgröße von 50 nm und einem TiO_2 Gehalt von 50 g TiO_2/l wurden als Ausgangsmaterial verwendet. 6 l dieser „Titanoxid-Suspension“ wurde in einem Rotor-Stator-Dispergier-Aggregat
25 (ULTRA-TURRAX von IKA) für 15 min dispergiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit verdünnter Natronlauge auf pH = 7,5 eingestellt. Danach wurden 100 ml einer Na-Silikat Lösung (350 g SiO_2/l) unter Dispergierung und innerhalb von 20 min zur Titanoxid-Suspension gegeben. Die Suspension wurde unter intensiver Rührung für 60 min bei 60 °C gereift. Anschließend wurde die Suspension filtriert,
30 gewaschen und sprühgetrocknet.

Erfindungsgemäßes Beispiel 4 (EB 4):

Eine "Titanoxid-Suspension" mit einer mittleren Partikelgröße von 50 nm und einem TiO_2 Gehalt von 100 g TiO_2/l wurden als Ausgangsmaterial verwendet. 1,5 l dieser „Titanoxid-Suspension“ wurde mittels Dissolver für 15 min dispergiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit verdünnter Natronlauge auf $\text{pH} = 6,0$ eingestellt. Danach wurden 15,9 ml einer Na-Silikat Lösung mit (378 g SiO_2/l) unter Dissolverdispergierung und innerhalb von 15 min zur Titanoxid-Suspension gegeben. Die Suspension wurde unter intensiver Rührung für 30 min bei 60 °C gereift. Anschließend wurde die Suspension filtriert, gewaschen und sprühgetrocknet.

10

Erfindungsgemäßes Beispiel 5 (EB 5):

Eine "Titanoxid-Suspension" mit einer mittleren Partikelgröße von 50 nm und einem TiO_2 Gehalt von 100 g TiO_2/l wurden als Ausgangsmaterial verwendet. 1,5 l dieser „Titanoxid-Suspension“ wurde mittels Dissolver für 15 min dispergiert. Der pH-Wert der Suspension wurde mit verdünnter Natronlauge auf $\text{pH} = 6,0$ eingestellt. Danach wurden 31,8 ml einer Na-Silikat Lösung mit (378 g SiO_2/l) unter Dissolverdispergierung und innerhalb von 15 min zur Titanoxid-Suspension gegeben. Die Suspension wurde unter intensiver Rührung für 30 min bei 60 °C gereift. Anschließend wurde die Suspension filtriert, gewaschen und sprühgetrocknet.

20

Die strukturellen Eigenschaften sowie die thermische Stabilität und die photokatalytische Aktivität der erfindungsgemäßen Pulver und der Vergleichsbeispiele sind in der Tabelle 1 aufgelistet.

25

Gemäß dem Stand der Technik sind SiO_2 -stabilisierte Titandioxide bekannt, die nach thermischer Alterung (akzeptable) spezifische Oberflächen von ca. 200 m^2/g aufweisen (siehe z.B. Vergleichsbeispiel 2 und 3). Die photokatalytische Aktivität dieser Produkte ist allerdings auf sehr niedrigem Niveau (Chloroformabbaurate von max. 0,1 $\text{mmol}/\text{h}\cdot\text{m}^2$). Die schlechte photokatalytische Aktivität ist vermutlich durch eine Belegung der photokatalytisch aktiven Titandioxid-Oberfläche mit inaktivem SiO_2 verursacht und gleichzeitig mit vergleichsweise niedrigen IEPs (3,8 – 4,4) verbunden.

30

Reines Titandioxid wie z.B. das kommerziell erhältliche Produkt gemäß VB1 weist zwar annehmbare photokatalytische Abbauraten auf, allerdings sind diese Titandioxide nicht thermisch stabil. Die spez. Oberfläche dieser Produkte liegt
 5 nach 1 h bei 500 °C nur noch bei 80 – 100 m²/g. Folglich können solche Materialien nicht als Katalysator oder Katalysator-Träger für Anwendungen bei erhöhten Temperaturen eingesetzt werden.

Lediglich die erfindungsgemäßen Materialien verbinden eine sehr hohe
 10 photokatalytische Aktivität (Chloroformabbauraten von > 0,7 mmol/h*m²) mit einer hohen thermischen Stabilität, d.h. spezifischen Oberflächen von größer gleich 130 m²/g nach einer thermischen Behandlung von 1 h bei 500 °C.

Tab. 1: Pulvereigenschaften

15

No.	Material	TiO ₂ /SiO ₂ -Verhältnis	IEP	BET [m ² /g]	BET nach Alterung* [m ² /g]	Porenvolumen [cm ³ /g]	Mittlerer Porendurchmesser [nm]	Photokatalytischer Chloroform Abbau [mmol/h*m ²]:
VB1	Titandioxid in Anatas-Modifikation	n.a.	6	350	80	0.3	3.4	0,6
VB2	Titandioxid in Anatas-Modifikation, behandelt mit Na-Silicat-Lösung	10	4.4	295	222	0.3	4.1	<0,1
VB3	Coprecipitation aus TiOSO ₄ , NH ₄ OH, Na-Silicat-Lösung	10	3.8	435	197	0.4	3.8	0,1
EB1	Titanoxid mit SiO ₂	25	5.6	350	~ 160	0.8	9.1	2,0
EB2	Titanoxid mit SiO ₂	12,5	5.3	350	~ 220	0.8	9.1	0,9
EB3	Titanoxid mit SiO ₂	8,5	4.8	350	~ 240	0.8	9.1	0,8
EB4	Titanoxid mit SiO ₂	25	5,7	304	~195	0.75	9	n.a.
EB5	Titanoxid mit SiO ₂	12,5	5,4	311	~190	0,7	9	n.a.

*Alterung für 1 h bei 500 °C

Herstellung von Katalysatorträgern mittels Extrusion

Die in den obigen Beispielen und Vergleichsbeispielen hergestellten Materialien
 20 wurden zur Herstellung von Katalysatorträgern eingesetzt, wobei ein

Extrusionsverfahren unter Verwendung eines Extrusionshilfsmittels angewendet wurde. Danach kann ein belegtes pulverförmiges Katalysatormaterial dadurch erhalten werden, dass eine Suspension von erfindungsgemäßen Partikeln mit dem Extrusionshilfsmittel oder Mischungen mehrerer Extrusionshilfsmittel in Lösung
5 oder Suspension behandelt wird und hierdurch die Oberfläche der erfindungsgemäßen Partikel mit dem(n) Extrusionshilfsmittel(n) belegt wird und die belegten Partikel anschließend zu Formkörpern extrudiert werden.

VB1-E

10 400 g Hombikat M211 (Titandioxid, kommerzielles -Produkt der Fa. Sachtleben) und 64 g einer wässrigen 2,5 %-igen Tyloselösung werden in den Mischtrog des Doppel Z-Kneters eingebracht und ca. 1 min gemischt. Dann wird 60 g einer 10 Gew.-%igen Salzsäure und so lange entsalztes Wasser zugegeben bis die Knetmasse plastisches Verhalten aufweist. Diese Mischung wird dann für 30
15 Minuten geknetet. Anschließend wird 20 g Ammoniakwasser (25% ig) und 20 ml entsalztes Wasser zugegeben und für 30 min geknetet. Die Knetmasse wird dann mittels Extrusion, bei einem Druck von 40 - 70 bar, über eine 1,8 mm Matrize („Quadrilobe“ Form) ausgetragen und auf die gewünschte Länge (ca. 15 – 20 mm) geschnitten. Die so hergestellten Extrudate werden zunächst an Luft getrocknet
20 und anschließend für 60 min auf 90 °C, dann über mehrere Stunden auf die Calciniertemperatur von 400°C aufgeheizt und für 120 min bei dieser Temperatur gehalten, und danach auf Raumtemperatur abgekühlt.

VB2-E

25 400 g Pulver aus Beispiel 2 und 64 g einer wässrigen 2,5 %-igen Tyloselösung werden in den Mischtrog des Doppel Z-Kneters eingebracht und ca. 1 min gemischt. Dann wird 60 g einer 10 Gew.-%igen Salzsäure und so lange entsalztes Wasser zugegeben bis die Knetmasse plastisches Verhalten aufweist (ca. 70 ml). Diese Mischung wird dann für 30 Minuten geknetet. Anschließend wird 20 g
30 Ammoniakwasser (25% ig) und 20 ml entsalztes Wasser zugegeben und für 30 min geknetet. Die Knetmasse wird dann mittels Extrusion, bei einem Druck von 40 - 70 bar, über eine 1,8 mm Matrize („Quadrilobe“ Form) ausgetragen und auf die

gewünschte Länge (ca. 15 – 20 mm) geschnitten. Die so gewonnenen Extrudate werden zunächst an Luft getrocknet und anschließend wie in Beispiel 1 getempert.

EB1-E

- 5 400 g des Pulvers aus EB1 und 64 g einer wässrigen 2,5 %-igen Tyloselösung werden in den Mischtrog des Doppel Z-Kneters eingebracht und ca. 1 min gemischt. Dann wird der pH-Wert der Knetmasse mittels Zugabe von Salzsäure auf pH = 1,5 eingestellt und so lange entsalztes Wasser zugegeben bis die Knetmasse plastisches Verhalten aufweist. Diese Mischung wird dann für 30
- 10 Minuten geknetet. Anschließend wird der pH-Wert der Knetmasse zur Zugabe von Ammoniakwasser (25% ig) auf pH = 5 eingestellt und für weitere 30 min geknetet. Die Knetmasse wird dann mittels Extrusion, bei einem Druck von 20 - 40 bar, über eine 1,8 mm Matrize („Quadrilobe“ Form) ausgetragen und auf die gewünschte Länge (ca. 15 – 20 mm) geschnitten. Die so hergestellten Extrudate werden
- 15 zunächst an der Luft getrocknet und anschließend wie in Beispiel 1 getempert.

EB2-E und EB3-E

Die Herstellung der Extrudate aus den Pulvern aus EB2 und EB3 erfolgte analog zur o.g. Extrusion von Pulver EB1 (EB1-E).

20

Tabelle 2: Extrudat-Eigenschaften

Beispiel	Spez. Oberfläche (5 Pkt-BET) [m ² /g]	Poren- volumen (Total) [cm ³ /g]	Mittlerer Poren- durchmesser [nm]	Phase	SCS [N/mm]	TBD [g/l]	Gesamtoberfläche pro Volumen [5 Pkt-BET x TBD] [m ² /l]
VB1-E	142	0.3	8	Anatase	30	675	95850
VB2-E	n.b.	n.b.	n.b.	Anatase	n.b.	n.b.	
EB1-E	215	0.59	11	Anatase	13	505	108575
EB2-E	255	0.55	9	Anatase	12	617	157335
EB3-E	260	0.58	9	Anatase	15	576	149760

Imprägnierung

- Die in den Beispielen zur Extrusion hergestellten Extrudate wurden zur
- 25 Imprägnierung mit aktiven Metallen wie NiMo- bzw. CoMo vorgesehen. Dazu

wurden zunächst CoMo- bzw. NiMo-haltige Imprägnierlösungen wie folgt hergestellt:

Herstellung der CoMo- oder NiMo-Imprägnier-Lösungen

- 5 Die Imprägnierlösungen wurden in wässriger Lösung unter Verwendung entsprechender Metallverbindungen wie Salze oder Oxide in Gegenwart von Phosphorsäure hergestellt und mit Salpetersäure der pH Wert eingestellt.

Imprägnierung der Extrudate

- 10 Zur Imprägnierung wurden jeweils 100 g der Extrudate in ein rotierendes Gefäß (z.B. Rotationsverdampfer) gegeben. Die Imprägnierlösung wurde langsam (0,5 ml/min) zu den Extrudaten gegeben. Nach der Dosierung der Imprägnierlösung wurden die imprägnierten Extrudate für 24 h gealtert und anschließend erst bei 120 °C getrocknet und dann bei 350 °C geglüht. Nach dieser Glühung sind die
- 15 Katalysatoren fertiggestellt. Die Sulfidierung der Mo-Spezies wird anschließend im Rahmen der so genannten Aktivierungsprozedur im Hydrotreating-Reaktor durchgeführt.

Untersuchung der Hydrotreating-Aktivität

- 20 Die katalytische Performance der Katalysatoren bzgl. der „Hydrodesulfurierung“ (HDS) und der Hydrodenitrogenierung (HDN) wurde am Beispiel eines Vakuum-Gas-Öls (VGO) in einer 16-fach „Trickle-bed Reaktors“ der Firma HTE getestet.

Probenvorbereitung

- 25 Die Katalysatoren wurden ohne vorherige Zerkleinerung als ganze Extrudate getestet. Dazu wurden Extrudate mit einer Länge von 2-4 mm ausgewählt und in Reaktoren mit inneren Durchmessern von 5 mm gefüllt. Nach dem Befüllen der Reaktoren mit den jeweiligen Katalysatormaterialien wurde Siliziumcarbid SiC (der Größe 125 – 160 µm) in einem Katalysator / SiC- Volumenverhältnis von 1 / 0,65
- 30 dazugegeben. Diese mit SiC-Partikeln verfüllte Katalysator-Schüttung wurde kompaktiert. Die Katalysatormenge wurde dabei so gewählt, dass nach der Kompaktierung ein Reaktorvolumen von jeweils 2 ml gefüllt war. Die eingefüllte Katalysatormasse berechnet sich aus der Stampfdichte (Tapped bulk density,

TBD) der Katalysatoren (siehe Tab. 3). Insgesamt enthält der Reaktor drei Zonen, die obere und untere Zone werden ausschließlich mit SiC-Partikeln (125 – 160 µm) gefüllt, die mittlere Zone ist mit der oben beschriebenen Mischung aus SiC und Katalysator-Extrudaten gefüllt.

5

Rohstoffe

Als Rohstoff wurden ein „Vakuum-Gas-Öl“ (VGO) (*Rohstoff für einen Mild Hydrocracker*) mit folgenden Eigenschaften verwendet:

Schwefelgehalt: 27075 mg S /kg

10 Stickstoffgehalt: 968 mg N / kg

Dichte bei 15°C: 0,9273 g/ml

Dichte bei 70°C: 0,8919 g/ml

Für die Aktivierung der Katalysatoren wurde ein LGO feed (Light Gas Oil) mit
15 Dimethyldisulfid (DMDS) versetzt. Das resultierende LGO/DMDS-Gemisch hatte die folgenden Eigenschaften:

Schwefelgehalt: 24418 mg S /kg

Stickstoffgehalt: 116 mg N / kg

Dichte bei 15°C: 0,8589/ml

20

Aktivierungsprozedur

Vor der Untersuchung der mit Metall belegten Extrudate als Katalysatoren wurden diese in der oben beschriebenen Testeinheit aktiviert. Ziel der Aktivierung ist die Sulfidierung der vorliegenden Mo-Verbindungen zum katalytisch aktiven
25 Molybdän-Sulfid. Dazu wurden die mit den Katalysatoren gefüllten Reaktoren in den Teststand eingebaut und mit der LGO/DMDS-Mischung beaufschlagt. Dabei wurde eine Druck von 60 bar und eine Raumgeschwindigkeit (Liquid hourly space velocity, LHSV) von 2 h^{-1} verwendet. Das Gas-zu-Öl - Verhältnis (H_2 zur LGO/DMDS-Mischung) lag bei 200 Normliter / (h l). Zur Aktivierung wurde
30 folgendes Temperaturprofil verwendet:

1. Benetzung mit LGO bei ca. 35 °C: 24 h

2. Temperaturerhöhung von 35 °C bis 150°C in Schritten von 25°C/h

3. Temperaturerhöhung von 150 °C bis 250°C in Schritten von 15°C/h

4. T = 250 °C für 14 Stunden bis zum stabilen H₂S Signal
5. Temperaturerhöhung von 250 °C bis 320°C in Schritten von 10°C/h
6. T = 320 °C für 11 Stunden bis zum stabilen H₂S Signal

5 Testbedingungen

Zur Untersuchung der Hydrotreating-Performance der Katalysatoren wurden die folgenden Testbedingungen gewählt:

1. Druck: p = 80 bar,
Gas-zu-Öl Verhältnis: H₂/VGO: 600 NI(H₂)/h/l(VGO),
10 Raumgeschwindigkeit (Liquid hourly space velocity LHSV): 1,0 [1/h],
Temperatur: T = 370°C , 380 °C, 390 °C
2. Druck: p = 120 bar,
Gas-zu-Öl Verhältnis: H₂/feed: 600 NI(H₂)/h/l(VGO).
Raumgeschwindigkeit (Liquid hourly space velocity LHSV): 1,0 [1/h],
15 Temperatur: T= 400 °C and 385 °C

Die verschiedenen Einstellungen wurden für jeweils mindestens drei Tage konstant gehalten. Die Temperaturänderungen wurden mit 10 °C/h durchgeführt.

Analytik des Vakuum-Gas-Öls nach katalytischer Behandlung

- 20 Die flüchtigen organischen Produkte (C1-C7) und die permanenten Gase (H₂, H₂S, TCD) wurden mittels Online-Gaschromatographie analysiert. Zur Bestimmung der Schwefel- und Stickstoffgehalte sowie der Dichten wurden Produktproben gezogen und offline analysiert. Die Ergebnisse der katalytischen Tests sind in der Tab. 3 aufgeführt.

- 25 Die in Tabelle 3 angegebenen Ergebnisse zeigen, dass die erfinderischen Katalysatoren zu deutlich erniedrigten Schwefelgehalten und Stickstoffgehalten im behandelten Vakuum-Gas-Öl führen. Damit wurde gezeigt, dass die erfindungsgemäßen Katalysatormaterialien und die unter deren Verwendung
30 hergestellten und mit aktivem Metall belegten Träger, somit die erfindungsgemäß hergestellten CoMo- und NiMo-Katalysatoren, eine im Vergleich zum Stand der Technik deutlich verbesserte katalytische Performance bzgl. der HDS- und HDN-Aktivität aufweisen.

Tab. 3: Katalysator-Eigenschaften und katalytische Performance

Probe		Metallbeladung			Physikalische Eigenschaften der Katalysatoren					Katalytische Performance (Eigenschaften des VGO nach "katalytischer Behandlung")				
		MoO ₃ [wt. %]	CoO [wt. %]	NiO [wt. %]	Spez. Oberfläche (5 Pkt-BET) [m ² /g]	Porenvolumen (Total) [cm ³ /g]	Mittlere Porengröße [nm]	TBD [g/l]	390 °C, LHSV 1 h ⁻¹ , 80 bar		400 °C, LHSV 1 h ⁻¹ , 120 bar			
									S Gehalt im Produkt [mg/kg]	N Gehalt im Produkt [mg/kg]	S Gehalt im Produkt [mg/kg]	N Gehalt im Produkt [mg/kg]	Produkt-Dichte	
Pulver aus Beispiel														
	VB1	CoMo	24	4.3	-	55	0.14	9	1060	583	127	76	3	0.8333
	VB2	CoMo	24	4.3	-	65	0.09	6	1180	462	109	60	2	0.8313
EB1	CoMo	24	4.3	-	110	0.36	13	943	70	27	24	1	0.8257	
	EB2	CoMo	18	3.6	-	182	0.39	9	871	71	23	24	2	0.8238
EB2	CoMo	24	4.3	-	119	0.32	11	1008	85	31	25	1	0.8256	
EB2	NiMo	27.0	-	4.7	96	0.28	12.0	1014	64	11	22	0	0.8217	
EB3	CoMo	24	4.3	-	122	0.33	11	950	63	23	21	1	0.8239	

Patentansprüche

1. Pulverförmiges Katalysatormaterial auf Titanoxid-Basis, mit einem Gehalt von zusammen mindestens 90 Gew.-% hydratisiertes Titanoxid mit der
5 allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$, besonders $0,1 < x \leq 1$ (berechnet als TiO_2) und Siliziumdioxid einschließlich hydratisierter Vorformen davon (berechnet als SiO_2), welches eine spezifische Oberfläche von $> 300 \text{ m}^2/\text{g}$ und einen isoelektrischen Punkt im Bereich $4,0 - 7,0$ aufweist, wobei das $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Gewichtsverhältnis, jeweils als TiO_2 und SiO_2
10 bestimmt, mindestens 3, bevorzugt mindestens 5, und weniger als 30, bevorzugt weniger als 25 beträgt, und sich die Gew.-% auf das Gesamtgewicht des bei 105°C für mindestens 2 Stunden getrockneten Katalysatormaterials beziehen.
- 15 2. Pulverförmiges Katalysatormaterial auf Titanoxid-Basis gemäß Anspruch 1, wobei das Material eine photokatalytische Chloroform-Abbaurrate von mehr als $0,3 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$, bevorzugt mehr als $0,5 \text{ mmol}/(\text{h} \cdot \text{m}^2)$ besitzt.
3. Pulverförmiges Katalysatormaterial auf Titanoxid-Basis gemäß Anspruch 1
20 oder 2 mit einem Gesamtporenvolumen (N_2 -Desorption) von mindestens $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, bevorzugt mehr als $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, besonders bevorzugt mehr als $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$.
4. Pulverförmiges Katalysatormaterial auf Titanoxid-Basis gemäß einem der
25 Ansprüche 1 bis 3, welches nach thermischer Behandlung von 1 h bei 500°C unter Normalatmosphäre eine spezifische Oberfläche von mindestens $80 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders von mindestens $100 \text{ m}^2/\text{g}$, bevorzugt von mindestens $150 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist.
- 30 5. Pulverförmiges Katalysatormaterial auf Titanoxid-Basis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei der isoelektrische Punkt im Bereich von $4,5$ bis $5,9$, bevorzugt im Bereich von $4,7$ bis $5,9$ liegt.

6. Pulverförmiges Katalysatormaterial auf Titanoxid-Basis gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei im Röntgendiffraktogramm das Verhältnis der Höhe des intensivsten Reflexes der Anatasstruktur (Reflex (101)) zur Höhe des intensivsten Reflexes der Rutil-Struktur (Reflex (110)) nach Abzug eines linearen Untergrunds mindestens 5:1, bevorzugt mindestens 10:1 beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung des pulverförmigen Katalysatormaterials auf Titanoxid-Basis nach einem der Ansprüche 1 bis 6, bei dem:
- eine wässrige Suspension von Titanoxidhydrat-Partikeln der allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$, besonders $0,1 < x \leq 1$, bevorzugt mit mittleren Partikelgrößen von 20 – 500 nm unter intensivem Rühren mit einer Si-haltigen Verbindung versetzt wird, wobei der pH-Wert durch die optionale Zugabe einer Säure oder Lauge im Bereich von pH = 3 bis 9, insbesondere 4 bis 7, gehalten werden kann,
 - optional der pH-Wert, falls erforderlich, auf den Bereich zwischen 4 und 7 nachgestellt wird,
 - die erhaltene Suspension abfiltriert wird, und
 - der erhaltene Filterkuchen mit Wasser gewaschen wird, bis das Filtrat eine Leitfähigkeit von höchstens 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ aufweist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem als Si-haltige Verbindung eine Na_2SiO_3 -Lösung mit einer SiO_2 -Konzentration von 100 – 500 g SiO_2/l , bevorzugt 200 – 400 g SiO_2/l , verwendet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem der pH-Wert der Titanoxid-Suspension vor Zugabe der Si-haltigen Lösung auf pH-Werte von 4,0 bis 8,5, bevorzugt auf 4,0 bis 7,5, besonders bevorzugt auf 4,0 bis 7,0, optional durch Zugabe von Säure oder Lauge eingestellt wird und während der Zugabe der Si-haltigen Lösung bevorzugt bei dem zuvor eingestellten pH-Wert gehalten wird.

10. Verwendung des pulverförmigen Katalysatormaterials nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere zur katalytischen Anwendung oder als Träger für katalytisch aktive Metalle zur Anwendung im Bereich Katalyse wie der Photokatalyse, Claus-Katalyse, Claus-Tail-Gas-Behandlung, SCR, Hydrotreating, Gas-to-Liquid-Verfahren, Fischer-Tropsch-Verfahren.
11. Formkörper auf Titanoxid-Basis mit einem Gehalt an pulverförmigen Katalysatormaterial nach einem der Ansprüche 1 bis 6 mit einer spezifischen Oberfläche von $> 80 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$, vorzugsweise $> 120 \text{ m}^2/\text{g}$, besonders vorzugsweise $> 150 \text{ m}^2/\text{g}$, ganz besonders vorzugsweise $> 200 \text{ m}^2/\text{g}$.
12. Formkörper nach Anspruch 11 mit einem Porenvolumen (N_2 , Total) von mehr als $0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$, vorzugsweise mehr als $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, besonders mehr als $0,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, mehr bevorzugt mehr als $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$, ganz besonders bevorzugt mehr als $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$.
13. Formkörper nach Anspruch 11 oder 12 mit einer spezifischen Gesamtoberfläche pro Volumen von mehr als $100\,000 \text{ m}^2/\text{l}$, bevorzugt mehr als $120\,000 \text{ m}^2/\text{l}$.
14. Verwendung der Titanoxid-haltigen Formkörper nach einem der Ansprüche 11 bis 13 als Katalysator oder als Träger für katalytisch aktive Metalle zur Anwendung im Bereich der Katalyse wie der Photokatalyse, Claus-Katalyse, Claus-Tail-Gas-Behandlung, SCR, Hydrotreating, Gas-to-Liquid-Verfahren, Fischer-Tropsch-Verfahren.
15. Titanoxid-haltige Formkörper nach einem der Ansprüche 11 bis 13, die einen Gehalt an 10 – 35 Gew.% Mo, 0 bis 6 Gew.% Co und/oder Ni, berechnet als Metalloxid (MoO_3 , CoO und NiO), und einen Gehalt an Titanoxid der allgemeinen Formel $\text{TiO}_{(2-x)}(\text{OH})_{2x}$ mit $0 < x \leq 1$, besonders $0,1 < x \leq 1$ und SiO_2 , auf 100 Gew.-% aufweisen und die eine spezifische Oberfläche von

mindestens 80m²/g, besonders mindestens 100 m²/g und ein Porenvolumen von mehr als 0,25 cm³/g bevorzugt mehr als 0,27 cm³/g haben, wobei sich die Gew.-% auf das Gesamtgewicht der beladenen Titanoxid-haltigen Formkörper beziehen.

5

16. Titanoxid-haltige Formkörper nach Anspruch 15 wobei der MoO₃-Gehalt 18 – 30 Gew.% beträgt.

17. Titanoxid-haltige Formkörper nach Anspruch 15 oder 16, wobei die mittlere Porengröße bei 7 – 15 nm liegt.

10