

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 646 174**

51 Int. Cl.:

**B01J 21/04** (2006.01)

**B01J 21/06** (2006.01)

**B01J 37/03** (2006.01)

**B01J 35/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.02.2007 PCT/EP2007/051069**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.08.2007 WO07088213**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.02.2007 E 07704353 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.08.2017 EP 1984112**

54 Título: **Mezcla de óxidos que contiene Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>**

30 Prioridad:

**03.02.2006 DE 102006005484**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**12.12.2017**

73 Titular/es:

**HUNTSMAN P&A GERMANY GMBH (100.0%)  
Dr.-Rudolf-Sachtleben-Strasse 4  
47198 Duisburg, DE**

72 Inventor/es:

**GESENHUES, ULRICH;  
PROFT, BERND y  
HIRSCHBERG, ELKE**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 646 174 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mezcla de óxidos que contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$

5 Es objeto de la presente invención una mezcla de óxidos con efecto catalítico, así como un procedimiento para su preparación y su uso.

10 La presente invención se trata principalmente de catalizadores ácidos, porosos y soportes de catalizador que contienen, uno en otro, al menos una solución sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ . En tal caso, los catalizadores y los soportes de catalizador tienen preferiblemente poros que poseen preferentemente un tamaño de poro uniforme con diámetros promedio  $d_{50}$  de 2 a 40 nm, de preferencia un tamaño de poro uniforme con diámetros promedio  $d_{50}$  de 1 a 2 nm.

15 Los poros que poseen un tamaño de poro con diámetros de 2 a 50 nm, también se denominan mesoporos; por un tamaño de poro uniforme se entiende que la distribución logarítmica de diámetros tiene una anchura  $\sigma$  a lo sumo de 0,50.

20 Por volumen de poro en el contexto de la invención se entienden principalmente las contribuciones de los mesoporos y los microporos. Los macroporos, tal como se necesitan en los cuerpos moldeados de catalizador en lugar de los recubrimientos wash-coat (por inmersión) sobre soportes de metal y de cerámica, pueden acentuarse posteriormente en materiales iniciales microporosos y mesoporosos mediante diferentes métodos de fabricación según el estado de la técnica, por ejemplo mediante granulación o extrusión.

25 Por acidez de la mezcla de óxidos se entiende tanto la acidez de Brönsted como también la acidez de Lewis de la superficie de los sólidos. En tal caso, debido a la experiencia experimental en el caso de pigmentos blancos de  $\text{TiO}_2$  reforzados con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (U. Gesenhues, Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 685-694) se supone que las superficies de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disuelto en las mismas, donde Ti se sustituye parcialmente por Al en los sitios para el metal en el sólido, como  $\text{TiO}_2$  puro en estado hidroxilado, es decir, por ejemplo, en la atmósfera de un gas seco a aproximadamente 400 °C, son ácidos de Brönsted. Deshidroxiladas, es decir por ejemplo en atmósfera de gas seco a altas temperaturas, son ácidos de Lewis.

30 Por mezcla en el sentido más estrecho se entiende una mezcla de dos o más componentes químicos presentes en una forma espacialmente separada. Por mezcla en un sentido más amplio se entiende también la solución de dos o más componentes, uno en otro.

35 En el caso de una solución sólida, los componentes se mezclan entre sí a nivel de dispersión atómica/molecular. Las soluciones sólidas pueden ser tanto cristalinas como también amorfas y pueden variar en el contenido de estas sustancias, incluso en el caso de las mismas sustancias disueltas unas en otras.

40 En el sentido de la invención, el término mezcla de óxidos debe entenderse como una mezcla en el sentido más estrecho, la cual puede contener, no obstante una o más soluciones sólidas.

45 Por refuerzo debe entenderse la incorporación estructuralmente definida, dispersa a nivel atómico/molecular de pequeñas cantidades de un componente al volumen de un segundo componente (también llamado luego matriz o red hospedera) para la modificación dirigida de las propiedades del segundo componente, en polvos finos también la incorporación a la capa superficial o a la deposición sobre la misma.

50 La proporción de mezcla de los componentes en el caso de soluciones sólidas y refuerzos se indica de manera práctica, en lugar de % en peso químicamente en % molar. De esta manera, la composición de los lotes experimentales según la invención que deben dar como resultado la soluciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  unas en otras, y de las mezclas de óxido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  con efecto catalítico según la invención se indica en % molar de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En este caso, la diferencia a 100 % molar corresponde a la participación de  $\text{TiO}_2$ . Puesto que los óxidos de metal iónicos se componen en su mayoría de un paquete denso de aniones de oxígeno, en los intersticios de los cuales los iones de metal se almacenan y con frecuencia se reemplazan allí, para mayor simplicidad la composición de los lotes experimentales también puede indicarse en % molar de Al, de manera correspondiente a la fracción molar de iones de Al. En la mezcla binaria  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  la diferencia a 100 % molar corresponde en este caso a la fracción de cantidad de materia de Ti o de los iones de Ti, aquí en cada respecto de la cantidad total de materia de los iones de metal. Habitualmente el óxido del metal reemplazado en la mezcla en más de un 50 % molar forma la red hospedera y el óxido del otro metal forma el refuerzo.

60 Estas observaciones pueden extenderse de un sistema binario a sistemas multicomponentes, por ejemplo si la mezcla de óxidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  con efecto catalítico es reforzada con otros óxidos de metal.

65 En el medio ácido, dependiendo del metal, sus formas previas de óxido o hidratadas pueden resultar como compuestos de estequiometría definida. Por ejemplo, en el caso de Al resultan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{AlOOH}$ . Mientras que en el caso de Ti, según la idea tradicional, resultan hidrato de óxido de titanio o ácido metatitánico  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ , resultados más nuevos muestran que en realidad este se compone de manera preponderante de atansa nanocristalina con

TiO<sub>2</sub> amorfo como residuo. Además, en el caso de Al, el óxido de metal y las formas previas hidratadas pueden transformarse unas en otras como pseudomorfa (B.C. Lippens y J.H. de Boer, Acta Cryst. 17 (1964) 1312). Por lo tanto, en lo sucesivo no siempre se diferencian el óxido y la forma previa hidratada.

5 La acidez y los tamaños uniformes de poro son dos conceptos elementales en el desarrollo del catalizador. Por lo tanto, ya se había reconocido prematuramente que para determinadas reacciones en el tratamiento del petróleo, por ejemplo el craqueo, la superficie del catalizador debía ser ácida (W.H. Meijs, Diss. Univ.Delft 1962; P.A. Lawrance, GB1010834, 1965). Sin embargo, para aplicaciones en el procedimiento de craqueo catalítico-fluido (fluid-catalytic-cracking = FCC) de la industria petrolera, por ejemplo, los catalizadores puros de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tienen demasiada acidez de Lewis lo cual conduce a una abstracción de hidruro no deseada y a una coquización (US-A 2003136707, 2003). Ya desde hace mucho tiempo se había ensayado optimizar la acidez generando una cantidad de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> en forma de mezcla de partículas finas. En el caso de TiO<sub>2</sub> puro, el átomo de metal a temperaturas elevadas, incluso en la superficie, permanece coordinado con los átomos de O a un nivel más alto que en el caso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> puro. Además, TiO<sub>2</sub> adsorbe más agua que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y en caso de una superficie de sólido ideal ambas cosas tiene que conducir a una acidez más baja de Lewis y a una acidez más alta deseada de Brönsted. Además, TiO<sub>2</sub> es más estable térmicamente que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> frente a la reacción con H<sub>2</sub>O, que se genera en el tratamiento del petróleo con catalizadores, compuestos de azufre, como ocurre en el petróleo, por ejemplo. Esto es importante porque los productos de reacción, hidrato de óxido de metal y sulfato de metal respectivamente ya no son activos catalíticamente. Sin embargo, si TiO<sub>2</sub> se disuelve en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en TiO<sub>2</sub>, en cuyo caso el metal del óxido hospedero es reemplazado parcialmente por el metal del óxido de refuerzo en los sitios en el sólido, entonces los sitios del metal de refuerzo forman nuevos centros de ácido de Brönsted y Lewis en la superficie ideal del sólido, según el modelo de cálculo de Tanabe (K. Tanabe, T. Sumiyoshi, K. Shibata, T. Kiyoura y J. Kitagawa, Bull. Chem. Soc. Japan 47 (1974) 1064-1066). Sin embargo, en ese momento no había métodos disponibles para la determinación cuantitativa independiente de la acidez, por ejemplo por desorción con temperatura programada de NH<sub>3</sub> y espectroscopia IR de la piridina adsorbida. Además, el grado logrado de la mezcla de ambos óxidos no ha podido determinarse experimentalmente, por ejemplo mediante microscopía electrónica, ESCA o difracción de rayos X (XRD), en dimensiones atómicas o moleculares. De modo consecuente, tampoco ha podido reconocerse que las particularidades del progreso de la reacción de precipitación, con la cual se genera la forma previa de la mezcla de óxidos y del óxido reforzado, puede tener una influencia decisiva en la estructura y propiedades del producto. Por lo tanto, con frecuencia la descripción de la ruta de preparación no ha sido revelada completamente en el estado de la técnica.

En el estado de la técnica se conocen materiales con Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como componente principal y TiO<sub>2</sub> como componente secundario, casi siempre como componentes de un sistema completo de catalizador. De esta manera, la publicación US-A-3016346 revela mezclas con máximo 5,0 % en peso de TiO<sub>2</sub>. La publicación GB943238 revela mezclas con máximo 25 % en peso de SiO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>. La publicación GB1010834 revela mezclas con 1 a 25 % en peso de TiO<sub>2</sub>. La publicación US-A-3758600 revela mezclas hasta con 60 % en peso de TiO<sub>2</sub>. La publicación US-A-4465790 revela mezclas con 6-8 % en peso de TiO<sub>2</sub>. La publicación WO-A-2004029179 revela una mezcla de óxidos completamente amorfa a rayos X, de una matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con otros óxidos de metal MeO<sub>x</sub> (metal = Me) "dispersados" uniformemente en misma, con una proporción molar de Al/Me > 5. Las publicaciones US-A-5229347 y US-A-5558766 revelan mezclas con 30 % en peso de TiO<sub>2</sub> en las cuales la acidez óptima del catalizador debe encontrarse en una proporción molar de Ti/Al = 1/9. Aquí también por primera vez se pretende una sustitución de Al por Ti en la matriz de óxido. Sin embargo, una solución sólida de TiO<sub>2</sub> en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es termodinámicamente estable realmente sólo en el intervalo porcentual inferior y a temperaturas por encima de 1200°C. Por otra parte, la publicación DE-A-10352816 muestra que Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una mezcla fina con TiO<sub>2</sub> generado mediante precipitación controlada de hidrato de óxido de titanio y Al(OH)<sub>3</sub> o precipitación de hidrato de óxido de titanio sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y calcinación subsiguiente o tratamiento hidrotérmico (hidrotérmico = HT), puede estabilizar la superficie específica y la modificación de anatasa considerada particularmente activa del TiO<sub>2</sub> a altas temperaturas, por ejemplo en la catálisis de centrales energéticas y de gases de escape de automóviles.

50 En contraste con las mezclas de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ricas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes descritas, el estado de la técnica es menos extenso con respecto a las mezclas de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que son ricas en TiO<sub>2</sub>:

55 La publicación DE-A-10352816 revela catalizadores y soportes de catalizador hechos de mezclas de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hasta con 87 % molar de TiO<sub>2</sub>, aunque estas mezclas son precipitados y/o deposiciones de precipitados de TiO<sub>2</sub> sobre Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en cuyo caso Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o un precursor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ya se encuentra presente en forma de partículas finamente dispersadas. El producto de precipitación, por lo tanto, no está presente en forma de una solución sólida, uno en otro, de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>, ni completamente ni en partes.

60 La publicación EP-A-0517136 revela soportes de catalizador con 30 a 70 % en peso de TiO<sub>2</sub> y su preparación, en cuyo caso Al y Ti se distribuyen de manera no uniforme por dominios de aproximadamente 5 µm de tamaño.

65 La publicación EP-A-0798362 revela partículas de catalizador hechas de TiO<sub>2</sub> preferentemente con más de 50 % en peso de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u otros óxidos de metal para elevar la estabilidad ante la temperatura y el área de superficie específica del TiO<sub>2</sub>. En este caso se consideran como equivalentes los diversos procedimientos acuosos conocidos para la preparación de mezclas de TiO<sub>2</sub> y otros óxidos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por ejemplo mediante coprecipitación,

- precipitación consecutiva, impregnación y formación de complejos. En la aplicación para el procedimiento de FCC, tampoco muestran diferencias según los experimentos de los inventores. No se dan indicaciones sobre el área específica, el volumen de poros y otras propiedades de los productos. El segundo óxido provoca un incremento de la estabilidad ante la temperatura del material del catalizador formando una capa barrera sobre  $\text{TiO}_2$ ; una incorporación a la red cristalina de  $\text{TiO}_2$  la desestabilizaría (DE-A-10352816; U.Gesenhues, Chem. Eng. Technol. 24 (2001) 685-694). El segundo óxido puede no disolverse, por lo tanto, en el cristal de  $\text{TiO}_2$ . Los procedimientos para la preparación de las mezclas de óxidos, que fueron revelados en la publicación EP-A-0798362, no conducen por lo tanto a una solución sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$ , uno en el otro.
- La publicación US-A-5922294 revela al  $\text{TiO}_2$  como un soporte de catalizador con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aparentemente disuelto en el primero, con una fracción a lo sumo de 60 % en peso, preparado a partir de alcóxidos de metal mediante calcinación. En tal caso,  $\text{TiO}_2$  en la modificación de anatasa con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aparentemente disuelto en el primero se prepara mediante hidrólisis de una solución alcohólica común de alcóxidos de Ti y Al adicionando agua tratando el producto de precipitación mediante calcinación. Este procedimiento de preparación es obvio porque ambos metales ya se encuentran presentes en mezcla, dispersos a nivel atómico, en la solución de partida. De esta manera, parece que hasta 39 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pueden disolverse en la red cristalina de anatasa. Sin embargo, tales soluciones sólidas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en anatasa son metaestables termodinámicamente frente a la descomposición en rutilo y  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; en la modificación de rutilo son solubles establemente sólo 0,6 a 2,0 % en peso de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (O. Yamaguchi y Y. Mukaida, J.Am.Ceram.Soc. 72 (1989) 330-333). Los productos revelados en la publicación US-A-5922294 se caracterizan mediante porosimetría sólo con respecto a BET. También se ha mostrado que es posible preparar productos con el mismo principio de síntesis que logren un volumen total de poros a lo sumo de  $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ . La modificación de anatasa del  $\text{TiO}_2$  es estable hasta aproximadamente  $850^\circ\text{C}$ ; hasta esta temperatura no pueden verse reflejos de XRD de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por encima de esta temperatura se forman rutilo y corindón (J. Kim, K.C. Song, S. Foncillas, S.E. Pratsinis, J.Eur.Ceram.Soc. 21 (2001) 2863-2872; J. Kim, O. Wilhelm y S.E. Pratsinis, J.Am.Ceram.Soc. 84 (2001) 2802-2808). Igualmente se revela que este principio de síntesis puede afinarse adicionando un formador orgánico de complejos; se obtiene un producto con 50 % molar de Al, y el resto de Ti, que cuando no se calcina es amorfo a rayos X y muestra sólo reflejos de anatasa en el difractograma. El producto y sus derivados son principalmente microporosos, según una determinación según BET al menos 74 % ; el volumen de poros total no excede  $0,31 \text{ cm}^3/\text{g}$  (E.Y. Kaneko, S.H. Pulcinelli, V. Teixeira da Silva, C.V. Santilli, Appl. Catal. A: General 235 (2002) 71-78). Como prueba de que  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se disuelve en anatasa, según el estado de la técnica, en términos generales, se considera la falta de reflejos de las más diferentes modificaciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en un difractograma de rayos X cuidadosamente registrado o la distribución uniforme de de Al y Ti en registros hechos con microscopio electrónico.
- S. Matsuda y A. Kato in Appl.Catal. 8 (1983) 149-165 ofrecen una visión en conjunto de los catalizadores ácidos a base de  $\text{TiO}_2$ , su estructura y su aplicación.
- La preparación de portadores de catalizadores hechos de  $\text{TiO}_2$  con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aparentemente disuelto en el primero ha sido revelada varias veces. No obstante, el caso particular de la preparación de mezclas de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  a partir de soluciones acuosas que contienen Ti y Al sin aditivos orgánicas ha sido divulgado en el estado de la técnica sólo rara vez.
- Por lo tanto, las publicaciones US-A-5229347 y US-A-5558766 divulgan un procedimiento en el cual a una solución común de sulfato de aluminio y  $\text{TiOCl}_2$  o  $\text{TiOSO}_4$  se adicionan cantidades necesarias para la neutralización de una solución de aluminato de sodio sin ácido o base adicionales. De esta manera se precipitan  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y ácido metatitanico más o menos finamente mezclados. El producto de precipitación se seca y se calcina. En este procedimiento es desventajoso que debido a la alta acidez de la solución de  $\text{TiOCl}_2$  puedan prepararse solamente mezclas ricas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{TiO}_2$  y que los iones de  $\text{Na}^+$  por lo general son difíciles de lavar del producto de precipitación durante la neutralización con  $\text{NaAlO}_2$ . El difractograma de rayos X del producto calcinado es menos significativo, no muestra  $\text{TiO}_2$  cristalino, sino solamente  $\gamma\text{-}$  o  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- También se revela un procedimiento en el cual se separa un sol de  $\text{TiO}_2$  y un sol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  separados de una solución de sulfato o nitrato de metal mediante neutralización con solución acuosa de  $\text{NH}_3$  y peptización con  $\text{HNO}_3$ , luego se mezclan, se gelifican con solución acuosa de  $\text{NH}_3$  y se secan así como eventualmente se calcinan a  $400$  a  $1000^\circ\text{C}$ ; por una parte se revelan mezclas de anatasa pura de 5 nm y boehmita, una modificación cristalina de  $\text{AlOOH}$ , con un área de superficie según BET de 390 a  $535 \text{ m}^2/\text{g}$ ; por otra parte se divulgan mezclas de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  con  $\text{TiO}_2$  en la modificación anatasa y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en una forma todavía no aclarada así como un área de superficie según BET a lo sumo de 160 a  $260 \text{ m}^2/\text{g}$ ; el volumen de poros puede ser a lo sumo de  $0,34 \text{ cm}^3/\text{g}$  (S. Sivakumar, C.P. Sibub, P. Mukundan, P. Krishna Pillai y K.G.K. Warriar, Mater. Lett. 58 (2004) 2664-2669). Las mezclas de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  contienen 10 a 57 % molar de Al, cuando no se calcinan, contienen granos cristalinos de anatasa de 4 a 5 nm de tamaño y boehmita, y cuando se calcinan solamente granos cristalinos de  $\text{TiO}_2$ , hasta  $800^\circ\text{C}$  sólo con la modificación anatasa. Esto, así como las modificaciones de las constantes de red de anatasa con el contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de la mezcla calcinada, son consideradas indicaciones de una solución sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en los cristales de anatasa; sin embargo, la confiabilidad de la determinación de las constantes de red cristalina se pone en duda por un valor atípico no comentado (Ti-Al (0.70) en la tabla 1) entre cinco mediciones, así como la falta completa de explicaciones. Además, la creciente inhibición de la conversión de anatasa a rutilo encontrada con contenidos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se

- incrementan en la mezcla (figuras 1 y 2, y el texto) sugiere más bien una ocupación de la superficie de granos cristalinos de anatasa pura con  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . El área de superficie de los productos según BET, cuando no están calcinados, se encuentra en 390 a 535  $\text{m}^2/\text{g}$ , en cuyo caso nuevamente puede verse un valor atípico en Ti-Al (0.70), y constantemente cae mediante calcinación y más lentamente con un contenido creciente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la mezcla. Sin embargo, la confiabilidad de los resultados sobre el volumen de los poros se pone en duda por los valores casi siempre negativos pero no comentados, que se indican incluso con 4 decimales para microporos en la tabla 2. La distribución de los diámetros de mesoporos es unimodal y constantemente cubre el intervalo de 2 a 17 nm.
- La utilidad del tamaño de poro uniforme de un catalizador para el control adicional de reacciones según el tamaño de las moléculas participantes se volvió obvio con la introducción de las zeolitas en los años 70. Las zeolitas son una clase de diferentes aluminosilicatos cristalinos y fosfatos de aluminio isotópicos de estos, cuyos poros son parte de la red cristalina, por lo tanto, de tamaño uniforme. La proporción de Al/Si y Al/P caracterizan la estructura cristalina y, por lo tanto, la anchura de poros que es a lo sumo de 1,2 nm, pero al mismo tiempo determina la acidez. Hasta ahora han sido usadas zeolitas como catalizadores o soportes de catalizador para metales preciosos, metales de transición o metales alcalinos para el procedimiento de FCC de nafta y petróleo pesado, para convertir/isoméricas hidrocarburos con bajo punto de ebullición para el incremento del octanaje de combustibles y para recuperarlos materiales iniciales para la química de materias primas orgánicas. Además, pueden emplearse los catalizadores de este tipo para la síntesis de Fischer-Tropsch y para la preparación de productos químicos orgánicos finos.
- Ha sido establecido que para las reacciones mencionadas en particular son ventajosos los catalizadores y soportes de catalizador mesoporosos y/o microporosos con un tamaño de poro uniforme, en los cuales ajustando las dimensiones de los poros de la mezcla de óxidos al tamaño de molécula de los productos deseados puede influenciarse el espectro de productos en las reacciones que van a catalizarse.
- Una visión en conjunto sobre la preparación, estructura y aplicaciones de los catalizadores con tamaño uniforme de poro puede encontrarse en: F. Schüth, Ber.Bunsenges.Phys.Chem. 99 (1995) 1306-1315; A.Sayari, Chem.Mater. 8 (1996) 1840-1852; E.Höft et al., J.prakt.Chem. 338 (1996) 1-15; J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, Angew.Chem. Int.Ed. 38 (1999) 56-77.
- Además, ha sido establecido que los óxidos de metal mesoporosos y/o microporosos con tamaño uniforme de poros pueden emplearse como material de empaque en columnas cromatográfica es para separar mezclas de sustancias. Esto ya sido demostrado en el caso de  $\text{TiO}_2$  puro, tal como se vende por parte de la compañía Sachtleben Chemie GmbH bajo la marca SACHTOPORE, para productos farmacéuticos, herbicidas, pesticidas e isómeros orgánicos.
- Por lo tanto, los materiales de este tipo pueden generar los productos deseados no solo catalíticamente, sino también separarlos de los productos secundarios no deseados, de manera que puedan combinarse ventajosamente un reactor y un aparato de separación en un procedimiento de producción, ya que este es el concepto ya utilizado económicamente en la destilación reactiva (K. Sundmacher u. M. Ivanova, Chemie in unserer Zeit 37 (2003) 268).
- La publicación US-A-5334368 revela el procedimiento industrial más común para la preparación de estos catalizadores mesoporosos de tamaño de poro uniforme. En este caso, se genera una emulsión a partir de dos líquidos inmiscibles, por ejemplo uno acuoso y uno orgánico, cuya forma y tamaño de micela se controlan mediante la longitud de cadena y otras propiedades de un tensioactivo o agente anfifílico adicionado en calidad de aditivos de direccionamiento de estructura. Los compuestos metálicos o semimetálicos disueltos en la primera o segunda fase líquida, tales como silicato de sodio y de potasio, nitrato de aluminio, pero casi siempre alcóxidos de metales y semimetales son hidrolizados modificando el pH o adicionando un disolvente miscible con agua en el caso de los compuestos de metal y de semimetal disueltos en agua, o adicionando agua en el caso de los compuestos orgánicos de metal y de semimetal. El hidróxido de metal, el aluminosilicato, el fosfato de aluminio o el compuesto correspondiente se deposita luego en las interfaces de la micela. El disolvente orgánico puede retirarse después de la precipitación mediante secado; el tensioactivo o el aditivo orgánico pueden retirarse mediante extracción o calcinación. Una calcinación también es casi siempre requerida para deshidratar los productos de precipitación resultantes en forma hidratada y para transferida una forma estable para la aplicación en la catálisis. En tal caso, la estructura de los poros del material puede colapsar. El retiro de los compuestos orgánicos del producto de precipitación se logra no siempre de modo que el carbono que queda durante la calcinación en forma de productos aromáticos policondensados o capas de grafito en la superficie modifica la actividad catalítica del material. En las superficies de  $\text{TiO}_2$  este acelera la degradación foto catalítica de las moléculas orgánicas del contaminante (C. Lettmann, K. Hildenbrand, H. Kisch, W. Macyk, W. F. Maier, Appl.Catal. B 32 (2001) 215-227), aunque en la aplicación en craqueo de petróleo, tales depósitos de carbono sobre la superficie de los materiales actúan como núcleos para una coquización no deseada. Con el fin de poder retirar el tensioactivo o el aditivo orgánico más fácil, en lugar de la calcinación después del secado puede realizarse un tratamiento hidrotérmico, luego extraerse y nuevamente secarse. Sin embargo, estos pasos procedimentales adicionales encarecen el producto. Una ventaja de la preparación de materiales mesoporosos con tamaño uniforme de poro mediante alcóxidos de metal y de semimetal es que el producto no contiene iones alcalinos. Estos son dañinos para la acidez y la estabilidad térmica del catalizador. Sin embargo, una desventaja es que los reactivos órgano-metálicos y orgánicos son más caros y más peligrosos que los productos químicos acuosos. En algunos productos preparados según este procedimiento se observó una disposición regular de poros de manera que se encontraron reflejos adicionales en el intervalo de

ángulos pequeños del difractograma de rayos X. Procedimientos similares para la preparación se revelan en las publicaciones US-A-5718878, JP-A-20031 19024 y US-A-5140050.

Otros procedimientos para la preparación de óxidos mesoporosos y sus mezclas se divulgan en la literatura científica (J. Kim, K.C. Song, S. Foncillas, S.E. Pratsinis, J.Eur.Ceram.Soc. 21 (2001) 2863-2872; J. Kim, O. Wilhelm, S.E. Pratsinis, J.Am.Ceram.Soc. 84 (2001) 2802-2808). En estos procedimientos, también se forman algunos óxidos mesoporosos con tamaño uniforme de poro mediante co-precipitación de soluciones de alcóxidos de metal sin aditivos de direccionamiento de estructura. Sin embargo, no se divulgan instrucciones técnicas claras de cómo puede ajustarse el diámetro del poro a valores entre 2 y 20 nm, sin importar el nivel de refuerzo.

La publicación EP 1470 859 A1 divulga un portador de catalizador para la purificación de gas de escape que contiene un óxido composite y partículas de óxido de titanio. El óxido composite contiene partículas que forman una solución sólida a partir de óxido de titanio en óxido de aluminio, y otras partículas de óxido, por ejemplo una solución sólida de óxido de zirconio y óxido de titanio. El óxido composite se prepara precipitando una solución de compuestos hidrosolubles del aluminio, del titanio y de otro elemento X, por ejemplo Zr, por medio de una solución alcalina. Después de un envejecimiento, se calcina el precipitado.

REDDY B M ET AL: "X-ray photoelectron spectroscopy study of V2O5 dispersion on a nanosized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> mixed oxide" LANGMUIR, ACS, WASHINGTON, DC, US, Bd. 17, Nr. 4, Februar2001 (2001-02), páginas 11 32-11 37, XP002329970 ISSN: 0743-7463 divulga estudios de difracción de rayos X y espectroscopia fotoelectrónica de óxidos mezclados de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, que se usan como soportes de catalizador para óxido de vanadio. Estos óxidos mezclados se forman mediante una co-precipitación de precursores de aluminio y de titanio en solución acuosa. Como medio de precipitación se prepara amoníaco a partir de urea in situ e hidroliza lentamente los precursores de aluminio y titanio para obtener los hidróxidos correspondientes. Después de separar, lavar y secar, estos se calcinan a 773 K durante 6 horas. El óxido mezclado obtiene una distribución uniforme y un área de superficie BET de 159 m<sup>2</sup>/g. La proporción de Ti/Al de XPS es de aproximadamente 2,6 a 773 K y corresponde a la preparación molar de 1 mol de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1,3 mol de TiO<sub>2</sub>. En la difracción de rayos X no fueron encontrados reflejos de óxido de aluminio ni reflejos de anatasa relativamente anchos.

La publicación EP 0 339 640 A divulga la preparación de materiales composite de óxido de aluminio-óxido de titanio efectuando una co-precipitación controlada de sales de titanio como, por ejemplo, cloruro o sulfato de titanio con sales hidrosolubles de aluminio como, por ejemplo, aluminato de sodio o de potasio o cloruro de aluminio. En tal caso, el pH se mantiene en el intervalo de 4-10, de preferencia 6-9. El titanio se distribuye en este caso en el óxido de aluminio tan homogéneamente que no se obtienen reflejos de difracción de rayos X del óxido de titanio. Por lo tanto, se presenta una solución sólida del óxido de titanio en el óxido de aluminio.

U.GESENHUES, T.RENTSCHLER: "Crystal Growth and Defect Structure of Al<sup>3+</sup>-Doped Rutile" JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, vol. 143, 1999, páginas 210-218, XP002443256 divulga que Al<sup>3+</sup> puede ocupar posiciones de red del Ti<sup>4+</sup> en la red de rutilo. A contenidos más altos de Al<sup>3+</sup> este se encuentra adicionalmente en posiciones de red intermedias y en la superficie. La preparación se efectúa mezclando ácido metatánico hasta con 1 % en peso de óxido de aluminio hidratado y se calcina a 930 hasta 980°C. La mezcla de óxidos según la invención y el procedimiento correspondiente de preparación no se divulgan.

La publicación DE 36 33 030 A1 divulga la preparación de polvo de composite de óxido de aluminio-titanio mediante oxidación con llama de una mezcla de vapor de AlCl<sub>3</sub> y TiCl<sub>4</sub>. De la constante de red reducida Co del rutilo se concluye sobre una solución sólida parcial de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en rutilo que puede ser de hasta 0,5 % en peso. Además de esta solución sólida, se encuentra δ- y γ-óxido de aluminio en óxido de titanio, que se presenta de manera preponderante como rutilo. La mezcla de óxidos según la invención y el procedimiento correspondiente de preparación no se divulgan.

La publicación WO 2005/065823 A divulga la preparación de óxidos complejos de silicio y/o titanio con aluminio. Para la preparación se carga inicialmente una solución común de silicato de sodio y aluminato de sodio. Luego se adiciona una solución de sulfato de titanio a una solución de sulfato de aluminio y esta solución común se adiciona gota a gota durante 15 minutos en la solución de aluminato de sodio hasta que el valor de pH se encuentra a 6,9-7,5. El príncipe estado mostrado se filtra y luego se calienta bajo reflujo en una solución amoniacal diluida. La mezcla de óxidos según la invención y el procedimiento correspondiente de preparación no se divulgan.

Procedimientos aplicables en términos generales para la preparación de mezclas de TiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ricas en TiO<sub>2</sub>, ácidas, mesoporosas, con tamaño uniforme de poro a partir de soluciones acuosas que contienen Ti y Al sin compuestos orgánicos, hasta ahora no se han descrito.

Es objetivo de la presente invención superar las desventajas del estado de la técnica.

Principalmente es objetivo de la presente invención proporcionar una mezcla de óxidos, rica en TiO<sub>2</sub>, con efecto catalítico, que contenga una en otras soluciones sólidas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. Otro objetivo de la invención es que puedan ajustarse la acidez de la mezcla de óxidos. Otro objetivo de la invención es que la mezcla de óxidos posea

mesoporos preferentemente. Otro objetivo de la invención es que la mezcla de óxidos posea microporos preferentemente. Otro objetivo de la invención es que los poros de la mezcla de óxidos tengan preferiblemente un tamaño de poro uniforme. Otro objetivo de la invención es que los poros de la mezcla de óxidos tengan un tamaño de poro ajustable.

5 En tal caso, el procedimiento para la preparación de esta mezcla de óxidos según la invención debe hacer superfluo el uso de los compuestos orgánicos y órgano-metálicos, costosos y peligrosos.

La mezcla de óxidos según la invención está destinada a usarse como catalizador y/o soporte de catalizador.

10 Además, la mezcla de óxidos según la invención puede estar destinada a usarse en sistemas para la separación de sustancias, de preferencia como material de empaque en columnas cromatográficas.

15 Además, la mezcla de óxidos según la invención se destina a poder usarse en el caso de un procedimiento de producción industrial en un mismo aparato, tanto como catalizador y/o soporte de catalizador, como también como fase sólida cromatográfica.

Según la invención del objetivo se logra de manera sorprendente gracias a las características de la reivindicación principal. De preferencia, las configuraciones se encuentran en las reivindicaciones dependientes.

20 Principalmente, el objetivo según la invención se logra gracias a una mezcla de óxidos mesoporosa, ácidas, con efecto catalítico, que contiene al menos una solución sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  uno en el otro, en cuyo caso la mezcla de óxidos posee 0,5 a 45 % molar, preferiblemente 1 a 40 % molar, de modo particularmente preferido 2 a 40 % molar de Al y poros con un diámetro de poro  $d_{50}$  según BJH entre 2 y 50 nm, preferiblemente entre 2 y 40 nm, de modo particularmente preferido entre 2 y 20 nm, en cuyo caso el área de superficie de la mezcla de óxidos según BET se encuentra entre 5 y 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , de modo particularmente preferido entre 30 y 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , de modo particularmente preferido entre 50 y 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , caracterizado porque la distribución logarítmicas de diámetros de los poros tiene una anchura  $\sigma$  a lo sumo de 0,40, de modo particularmente preferido entre 0,05 y 0,40 y el tamaño de partículas  $d_{50}$  de la solución sólida se encuentra desde 0,5 hasta 10  $\mu\text{m}$ .

30 El objetivo según la invención se logra principalmente gracias a una mezcla de óxidos de este tipo, microporosa, con efecto catalítico, que adicionalmente posee microporos con un diámetro de poro  $d_{50}$  entre 1 y 2 nm.

35 La mezcla de óxidos según la invención puede obtenerse mediante el procedimiento según la invención que se describe a continuación. De manera sorprendente ha sido encontrado que la mezcla de óxidos según la invención puede obtenerse principalmente mediante una precipitación lenta. El procedimiento según la invención para la preparación de una mezcla de óxidos según la invención se caracteriza porque se precipitan formas previas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde soluciones acuosas que contienen Ti y Al sin usar compuestos orgánicos u órgano-metálicos, en cuyo caso a la solución de Ti se adiciona lentamente una solución alcalina de Al y a continuación se incrementa el valor de pH adicionando bases, preferiblemente soluciones acuosas básicas, particularmente preferible soluciones acuosas de LiOH, NaOH, KOH o  $\text{NH}_3$ , a 4 a 8, preferiblemente a 6 a 7, tan lentamente que la velocidad de precipitación se encuentra entre 30 y 1 g, preferiblemente entre 30 y 5 g, de modo particularmente preferido entre 28 y 5 g de producto (calculado como  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) por L de volumen de preparación y por hora de duración de precipitación, y la mezcla de óxidos se separa como producto de la precipitación, preferiblemente mediante filtración, opcionalmente se lava, preferiblemente con solución acuosa de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , y opcionalmente se seca. En este caso "despacio", en el contexto de la invención, significa que la velocidad de precipitación se encuentra entre 30 y 1 g, preferiblemente entre 30 y 5 g, de modo particularmente preferible entre 28 y 5 g de producto (calculado como  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) por L de volumen de preparación y por hora de duración de precipitación.

50 Por duración de precipitación se entiende en (a) la duración de la adición de la solución de Ti, en (b) la duración de la adición de la solución de Al, así como de la lejía para aumentar a continuación el valor de pH. Por volumen de preparado se entiende el volumen de la suspensión al final de la precipitación. La proporción en cantidades de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la mezcla de óxidos según la invención es controlada por la proporción en cantidades de las soluciones adicionadas que contienen Ti y Al.

55 • La mezcla de óxidos se separa como producto de precipitación, de preferencia mediante filtración, y se lava preferiblemente con solución acuosa de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  para desplazar iones de  $\text{Na}^+$  y de  $\text{SO}_4^{2-}$ , puesto que estos interfieren al aplicar los catalizadores y soportes de catalizador. Durante la carga de temperatura, los iones de  $\text{Na}^+$  hacen que se encoja la superficie específica y se acelere la conversión de la modificación preferida de anatasa del  $\text{TiO}_2$  en rutilo; Los iones  $\text{SO}_4^{2-}$  pueden pasar a la corriente de producto en caso de una aplicación en la química de petróleo, donde se desean contenidos generalmente bajos de azufre, y por otra parte reaccionan con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  para obtener  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  y de esta manera pueden desactivar el catalizador.

60 • La mezcla de óxidos purificada y secada, eventualmente calcinada o tratada HT.

65

- De manera sorprendente se ha encontrado que la adición lenta según la invención de una solución acuosa de Ti a una solución acuosa de Al o viceversa conduce a una mezcla de óxidos que incluso después de calcinación o de tratamiento HT contiene  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  mezclados entre sí tan finamente que se presenta una solución sólida al menos parcialmente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  uno en otro. Además, ha sido encontrado que se obtienen una distribución amplia del diámetro del poro si, según la invención, de acuerdo con (a), se adiciona una solución acuosa de Ti a una solución acuosa de Al, y que se obtiene un diámetro uniforme de poros, que puede agrandarse mediante calcinación o tratamiento HT de 2 a 3 nm hasta 15 nm, si de acuerdo con (b) se adiciona una solución acuosa de Al a una solución acuosa de Ti.
- De manera sorprendente, el grado de mezclado químico de la mezcla de óxidos que tiene efecto catalítico, preparada según la invención, así como el tamaño de poros y la uniformidad de los poros pueden ajustarse independientemente entre sí y de la proporción de cantidades  $\text{TiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ .
- En contraste con esto, una precipitación de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  e hidrato de óxido de titanio en forma de partículas finas sucesivamente en el mismo recipiente o una adición rápida simultánea de soluciones acuosas que contienen Ti y Al a un valor de pH en el intervalo neutro dieron lugar a productos que después de calcinar o de tratar HT eran una mezcla de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  según XRD y REM con EDX (DE-A-10352816).
- Un refuerzo adicional de la mezcla de óxidos según la invención con otros iones metálicos durante o después de la preparación es posible por medio del método según el estado de la técnica, por ejemplo gracias a sales de metales disueltas en la solución de  $\text{TiOSO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_2$  o  $\text{NaAlO}_2$  o mediante impregnación con soluciones de sal metálica después de precipitación y secado (DE-A-10352816). Adicionalmente, es posible una ocupación de la mezcla de óxidos según la invención con óxidos de metales de transición, por ejemplo de V y/o Mo, con metales nobles u otros metales del grupo VIII B o sus sulfuros según el estado de la técnica.
- La mezcla de óxidos según la invención puede procesar directamente después de la precipitación, después del secado, después de la calcinación o después del tratamiento HT según el estado de la técnica después de un pre-tratamiento para formar gránulos o cuerpos moldeados (DE-A-19913839).
- La mezcla de óxidos con efecto catalítico según la invención se usa, por ejemplo, en calidad de catalizador o de soporte de catalizador en la química de petróleos, la química orgánica básica y la polimerización de olefinas.
- Es objeto de la invención en particular:
- Una mezcla de óxidos que contiene al menos una solución sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  uno en el otro, en cuyo caso la mezcla de óxidos tiene 0,5 a 45 % molar, preferiblemente 1 a 40 % molar, de modo particularmente preferido 2 a 40 % molar de Al y poros con un diámetro de poro  $d_{50}$  según BJH entre 2 y 50 nm, preferiblemente entre 2 y 40 nm, de modo particularmente preferido entre 2 y 20 nm, en cuyo caso el área de superficie específica de la mezcla de óxidos según BET se encuentra entre 5 y 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente entre 30 y 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , de modo particularmente preferido entre 50 y 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , se caracteriza porque la distribución logarítmica de diámetros de los poros tiene una anchura  $\sigma$  a lo sumo de 0,40, de modo particularmente preferido entre 0,05 y 0,40 y el tamaño de partícula  $d_{50}$  de la solución sólida se encuentra en 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ .
- La mezcla de óxidos según la invención se caracteriza porque el volumen de poros de la mezcla de óxidos según BJH se encuentra entre 0,02 y 2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente 0,05 a 1  $\text{cm}^3/\text{g}$ , de modo particularmente preferido 0,05 a 0,7  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
- La mezcla de óxidos según la invención se caracteriza porque el volumen de poros de la mezcla de óxidos es formado por mesoporos en 30 % a 99 % , preferiblemente en 50 % a 99 % , de modo particularmente preferido en 70 a 99 % .
- La mezcla de óxidos según la invención se caracteriza porque el volumen de poros de la mezcla de óxidos es formado en 100 % por mesoporos.
- La mezcla de óxidos según la invención se caracteriza porque posee adicionalmente microporos con un diámetro de poros  $d_{50}$  entre 1 y 2 nm.
- La mezcla de óxidos según la invención se caracteriza porque el tamaño de partícula  $d_{50}$  de la solución sólida se encuentra en 1 a 5, preferiblemente de 1,2 a 3,5 y de modo particularmente preferido de 1,5 a 2,5  $\mu\text{m}$ .
- Un procedimiento para la preparación de una mezcla de óxido según la invención se caracteriza porque se precipitan formas previas hidratadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  desde soluciones acuosas que contienen Ti y Al sin usar compuestos orgánicos u órgano-metálicos, en cuyo caso una solución alcalina de Al se adiciona a la solución de Ti lentamente y a continuación se incrementa el valor de pH adicionando bases, preferiblemente soluciones acuosas básicas, de modo particularmente preferido soluciones acuosas de  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$  o  $\text{NH}_3$ , tal lentamente a 4 a 8, preferiblemente a 6 a 7 que la velocidad de precipitación se encuentra entre 30 y 1 g, preferiblemente entre 30 y 5 g,

de modo particularmente preferido entre 28 y 5 g de producto (calculado como  $TiO_2 + Al_2O_3$ ) por L de volumen de preparación y por hora de duración de precipitación, y la mezcla de óxidos se separa como producto de precipitación, de preferencia mediante filtración, eventualmente se lava, preferentemente con solución acuosa de  $(NH_4)_2CO_3$ , y opcionalmente se seca.

5 El procedimiento según la invención se caracteriza porque la solución acuosa de Ti es una solución acuosa de cloruro, nitrato o sulfato de titanilo que contiene entre 50 y 400 g/L, preferiblemente entre 60 y 300 g/L, de modo particularmente preferido entre 60 y 250 g/L de titanio.

10 El procedimiento según la invención se caracteriza porque la solución acuosa de Al es una solución acuosa de aluminato de metal alcalino que contiene entre 50 y 350 g/L, preferiblemente entre 60 y 300 g/L, de modo particularmente preferido entre 70 y 250 g/L de aluminio.

15 El procedimiento según la invención se caracteriza porque la mezcla de óxidos purificada y secada se calcina a temperaturas entre 350 y 900°C, preferiblemente entre 400 y 850 °C durante un lapso de tiempo entre 1 y 20 horas, preferiblemente entre 2 y 10 horas, de modo particularmente preferido entre 2 y 6 horas.

20 El procedimiento según la invención se caracteriza porque la mezcla de óxidos es tratada de modo hidrotérmico a temperaturas de 100 a 250 °C por un lapso de tiempo entre 1 y 20 horas, preferiblemente entre 2 y 16 horas, de modo particularmente preferido entre 2 y 6 horas.

25 El uso de una mezcla de óxidos según la invención en calidad de catalizador y/u soporte de catalizador, preferiblemente en procedimientos clínicos de catálisis en la industria petroquímica y/o en la síntesis orgánica básica, de modo particularmente preferido en el (hidro)craqueo y/o desulfuración de nafta y petróleo pesado, de modo muy particularmente preferido en el procedimiento de craqueo catalítico fluido (fluid-catalytic-cracking (FCC)) y catalítico profundo (deep-catalytic (DCC)) para materias primas de alto contenido de azufre, así como en el procedimiento HDS (hidrodesulfuración) y en la hidrogenación de componentes aromáticos, en la isomerización y/o deshidrogenación de hidrocarburos con bajo punto de ebullición, de modo muy particularmente preferido en el tratamiento de petróleo para incrementar el rendimiento de olefinas, así como en la isomerización de butano y de buteno, en la síntesis de Fischer-Tropsch, de modo muy particularmente preferido para licuefacción de carbón, y/o en la oxidación parcial de hidrocarburos saturados e insaturados, de modo muy particularmente preferido para obtener ácido acético, ácido acrílico, ácido maleico, ácido ftálico y ácido tereftálico, en la epoxidación de olefinas de cadena larga, de terpenos y de ciclohexano, así como en la hidroxilación de productos aromáticos polinucleares.

35 El uso de una mezcla de óxidos según la invención en sistemas para separación de sustancias, de preferencia como material de empaque en columnas cromatográficas.

40 El uso de una mezcla de óxidos según la invención tanto como catalizador y/o soporte de catalizador, como también en calidad de fase sólida cromatográfica en un mismo aparato en caso de un procedimiento industrial de producción.

Los siguientes ejemplos 2 a 6 según la invención, así como el ejemplo 1 que no es según la invención, y los ejemplos comparativos 1 y 2 se destinan a explicar más detalladamente la invención sin restringirla.

45 En los ejemplos fueron hechos los siguientes estudios en tortas de filtro purificadas y secadas de las mezclas de óxido según la invención después de precipitación así como de las mezclas de óxidos según la invención después de calcinación y de tratamiento HT:

- análisis químico para Ti, Al,  $NH_4$ , Na y  $SO_4$ ;
- 50 • porosimetría con adsorción de  $N_2$ ;
- difracción de rayos X en compuestos cristalinos presentes en, la proporción de ratas y rutilo en la fracción de  $TiO_2$  de la muestra y el tamaño de grano cristalino del  $TiO_2$  según Scherrer;
- 55 • Microscopía electrónica de barrido y de transmisión con estudio de la distribución de Ti y Al mediante EDX a lo largo de líneas de 100 a 200 nm de largo sobre la muestra y áreas de superficie de 5 a 10 nm de grande de la muestra;
- adsorción de pirimidina y espectroscopia de IR,
- 60 • distribución de tamaño de partículas (abreviadamente: TGV) entre 1 y 1000  $\mu m$  con difracción de Fraunhofer.

El método de porosimetría fue estandarizado por la IUPAC (Pure & Appl. Chem. 57 (1985) 603-619); en los ejemplos descritos a continuación se evaluó la microporosidad según el método t, la mesoporosidad según el método BJH (E. P. Barrett, L.G. Joyner y P.P. Halenda, J.Amer.Chem.Soc. 73 (1951) 373 y siguientes). La evaluación de BJH proporciona además informaciones de diámetro de poros hasta 200 a 300 nm. La anchura media  $\sigma$  de la distribución de diámetros de mesoporos según BJH fue determinada aquí a partir de la gráfica del volumen acumulado de poro

frente al logaritmo del diámetro de poro (curva acumulada de la distribución), mediante la lectura del diámetro de poro  $d$ , donde el volumen de poro alcanza 16, 50 y 84 % del valor final y se aplica lo siguiente:  $\sigma_- = \ln(d_{50}/d_{16})$ ;  $\sigma_+ = \ln(d_{84}/d_{50})$ ;  $\sigma = (\sigma_- + \sigma_+)/2$ .

5 Los difractogramas de rayos X fueron registrados con radiación de Cu-Ka según el método de reflexión de Bragg; para la asignación de los reflejos a compuestos cristalinos se utilizaron: el Powder Diffraction File del Internat. Center for Diffraction Data de 1999, y en el caso de óxido de Al los resultados de R. -S. Zhou y R. L. Snyder benützt (Acta Cryst. B47 (1991) 617-630).  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de transición significa aquí todas las modificaciones de AbCb aparte de  $\alpha$  y  $\theta$ .

10 Para la adsorción de piridina y la espectroscopia de IR se prensaron los polvos obtenidos de la mezcla de óxidos según la invención para obtener una pella y se trasladó a una celda de IR con ventanas de  $\text{CaF}_2$ . La muestra fue secada allí en una corriente de gas, la piridina fue adsorbida y luego desorbida nuevamente calentando a  $400^\circ\text{C}$ , y se registró un espectro IR cada  $50^\circ\text{C}$ . Las bandas entre  $1400$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$  muestran piridina absorbida a nivel molecular, centros de ácidos de Brønsted y Lewis sobre la superficie de la muestra y la resistencia de los centros de Lewis (G.Busca, Phis.Chem.Chem.Phis. 1 (1999) 723-736).

15 Para determinar la distribución de tamaño de partículas, las muestras fueron homogeneizadas y trituradas durante 30 segundos en un molino de impacto de laboratorio de la compañía IKA, luego fueron agitadas magnéticamente durante 5 minutos (abreviado 5'MR) en una solución al 0,1 a 0,3 % de un polifosfato de sodio solubilizado de longitud de cadena media con un contenido de  $\text{P}_2\text{O}_5$  aproximadamente de 64 % , por ejemplo Calgon N nuevo de la compañía BK Ladenburg, o dispersado en un baño de ultrasonido durante 10 minutos adicionales (abreviado: 5'MR + 10'US), a continuación se mide en un aparato HELOS de la compañía Sympatec, Clausthal con un rayo láser de 633 nm.

25 Ejemplo 1 (no es según la invención): carga inicial de solución de  $\text{NaAlO}_2$ , adición de solución de  $\text{TiOSO}_4$

A una carga inicial agitada de 117 mL de una solución acuosa de  $\text{NaAlO}_2$  con un contenido de Al de 132 g/L, correspondiente a un contenido de 250 g/L de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se adicionan de manera uniforme 1250 mL de solución de  $\text{TiOSO}_4$ , que contiene 66 g/L de Ti, correspondientes a 110 g/L de  $\text{TiO}_2$ , y se estabiliza con 225 g/L de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , con una velocidad de 10 mL por minuto. Las proporciones cuantitativas corresponden a una composición de la mezcla de óxidos según la invención de 25 % molar de Al, el resto de Ti. Al lograr un valor de pH de 7 en la carga previa, simultáneamente se agrega bombeando hidróxido de sodio al 10 % de manera que se mantenga este valor de pH. Al final de la adición, el volumen es de 4,3 L. La velocidad de precipitación es correspondiente a estos datos de 18,6 g por L y hora. Después sigue agitándose durante 1 hora, se filtra mediante succión y se lava con 24 L de una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  por kg de la suma de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la preparación, y la solución tiene una concentración de 10 g/L. La mezcla de óxidos según la invención se seca. Cada 10 g de la mezcla de óxidos se calcinan en el horno mufla durante 4 horas a 450, 600 y  $800^\circ\text{C}$  y a continuación se investigan.

Los resultados se representan en la tabla 1. Una evaluación de los resultados de los análisis de XRD, REM y EDX muestra que en las mezclas de óxidos según la invención, Al y Ti después de calcinar se encuentran finamente mezclados entre sí, de tal manera que tiene que haberse formado una solución sólida, uno en otro, de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . En tal caso, en la mezcla de óxidos según la invención, se encuentran presentes  $\text{TiO}_2$  cristalino con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disuelto en el mismo (sistema termodinámicamente) o una mezcla de  $\text{TiO}_2$  cristalino puro y una solución sólida amorfa de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uno en otro (sistema termodinámicamente bifásico) o una mezcla de ambos sistemas. Los resultados en la tabla 1 muestran además que la mezcla de óxidos según la invención, no calcinada y calcinada, tiene un área de superficie y una porosidad que son adecuadas para aplicaciones catalíticas y son suficientemente estables a la temperatura.

De manera análoga, las mezclas de óxidos según la invención con las composiciones 40 % molar, 15 % molar, 7 % molar y 3 % molar de Al, el resto respectivamente de Ti, se preparan y se investigan. Los resultados se representan en la tabla 7. Estas muestran valores similares a los de la mezcla de óxidos según la invención con 25 % molar de Al para área de superficie y volumen de poros específicos. Ambos valores disminuyen ligeramente con un contenido creciente de  $\text{TiO}_2$  y marcadamente con la temperatura creciente de calcinación, pero el volumen de foro siempre es mayor que el descrito en Sivakumar, Sibü, Mukundan et al. 2004. Este volumen de poros agrandado es valioso para aplicaciones catalíticas. El diámetro de poro de la evaluación de BJH (mesoporos y poros hasta 200 nm) siempre es no uniforme, tanto antes como también después de la calcinación. No uniforme significa que la curva de acumulación de la distribución de diámetros de poro es casi lineal entre 2 y 200 nm, es decir que no se presenta un diámetro de poro de manera significativamente más frecuente que otros. Al y Ti según REM y EDX siempre se mezclan entre sí exactamente de la misma manera fina que antes, y XRD, para toda las mezclas de  $\text{TiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes de calcinación y para mezclas ricas en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incluso después de calcinación a temperatura baja, no muestra reflejos, después solamente reflejos de anatasa. Solamente en el caso de la mezcla más rica en  $\text{TiO}_2$ , a la temperatura más alta de calcinación también se observan solamente reflejo de rutilo.

Las distribuciones de tamaño de partícula (abreviado: TGV) de las muestras calcinadas siempre fueron bimodales; después de 5'MR el tamaño de partícula máximo fue de aproximadamente 200 nm, después de 5'MR + 10'US de aproximadamente 50 nm. En las tablas 1 y 7 se indica la cantidad de fracción fina que de la porción gruesa

corresponde a la diferencia hasta 100 % . Además se indican los valores  $d_{50}$  de la fracción fina y de la fracción gruesa. Los resultados muestran que las partículas primarias de la precipitación después de calcinación siempre se agregan primero a aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ , de modo independiente de la fracción de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , la temperatura de calcinación y la intensidad de dispersión y además siguen aglomerándose a 25 a 55  $\mu\text{m}$  (después de 5'MR) o 10 a 20  $\mu\text{m}$  (después de 5'MR + 10'US). La fracción fina se incrementa con el contenido creciente de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en las muestras, pero no disminuye con la temperatura creciente de calcinación, lo cual es ventajoso.

Ejemplo 2: Carga inicial de solución de  $\text{TiOSO}_4$ , adición de solución de  $\text{NaAlO}_2$ , neutralización con solución de hidróxido de sodio, calcinación

A una carga inicial agitada de 1250 mL de solución de  $\text{TiOSO}_4$  se adicionan bombeando 117 mL de solución de  $\text{NaAlO}_2$  con 5 mL por minuto; ambas soluciones corresponden a aquellas en el ejemplo 1. Las proporciones cuantitativas corresponden a una composición de la mezcla de óxido según la invención de 25 % molar de Al, el resto de Ti. Después el valor de pH se encuentra por debajo de 2. A continuación, se adiciona bombeando una solución de hidróxido de sodio al 10 % hasta un valor de pH de 2,5 a 20 mL por minuto y hasta un valor de pH de 7 a 10 mL por minuto. En total se necesitan 2930 mL. El volumen del lote es después de 4,3 L; la velocidad de precipitación es de 10,5 g por L y hora. La mezcla de óxidos según la invención sigue agitándose tal como en el ejemplo 1, se lava, se seca, se calcina y se investiga.

Los resultados se representan en la tabla 1. Según XRD, REM y EDX, Al y Ti después de la calcinación se encuentran tan finamente mezclados entre sí que tiene que haberse formado una solución sólida de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uno en otro. Esta se descompone a alta temperatura en los óxidos puros. Los resultados en la tabla 1 muestran además que el material no calcinado y débilmente calcinado tiene área de superficie específica y porosidad suficientes para aplicaciones catalíticas. La estabilidad limitada a la temperatura puede atribuirse al alto contenido de Na. El alto contenido de  $\text{SO}_4$  también puede ser desventajoso para aplicaciones en la catálisis. La distribución de diámetro de poros según BJH es unimodal en el intervalo de 2 a 200 nm y se encuentra en el intervalo de los mesoporos; el diámetro de mesoporos en este material es uniforme y crece con la temperatura de calcinación. El hecho que los productos tengan mesoporos unimodales significa principalmente que en los productos no hay poros con diámetros entre 50 y 200 nm.

Ejemplo 3: Carga inicial de solución de  $\text{TiOSO}_4$ , adición de solución de  $\text{NaAlO}_2$ , neutralización con solución de  $\text{NH}_3$ , calcinación

El experimento se realiza tal como en el ejemplo 2, aunque en lugar de la solución de hidróxido de sodio se adiciona solución acuosa de  $\text{NH}_3$  al 15 % , a 5 mL por minuto, hasta que se alcanza un valor de pH de 7. Además, antes de la filtración se hacen dos lavados por sedimentación en los cuales el preparado se llena con agua desionizada hasta 60 L, se deja reposar por 4 horas y después se extraen por sifón 40 L de sobrenadante transparente. Al final de la adición de la solución de  $\text{NH}_3$ , el preparado tiene un volumen de 2,3 L, la velocidad de precipitación en este ejemplo es de 21,4 g por L y hora. Los resultados se representan en la tabla 1. Las distribuciones de diámetros de poros según BJH corresponden a aquellas del ejemplo anterior, también las distribuciones de los diámetros de mesoporos para el producto de precipitación y los productos calcinados de la mezcla de óxido según la invención son exactamente tan estrechas; la anchura de distribución  $\sigma$  se indica en la tabla 2 en la columna para 25 % molar de Al, el resto de Ti. Los resultados muestran, conjuntamente con REM y EDX:

- el contenido de Na en el producto es más bajo que en la muestra según el ejemplo 2. De esta manera el área de superficie específica permanece más estable a temperaturas más altas que en el caso de las muestras anteriores;
- Al y Ti se mezclan finamente entre si después de la calcinación; se ha formado una solución sólida de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que incluso la alta temperatura ya no se descompone en óxidos puros;
- el volumen de poro proviene de mesoporos y disminuye por la calcinación;
- el diámetro de mesoporos es uniforme a cada temperatura de calcinación y puede ajustarse entre 2 y 15 nm mediante la temperatura.

De manera análoga, las mezclas de óxidos según la invención se preparan con las composiciones 40 % molar, 15 % molar, 7 % molar y 3 % molar de Al, el resto en cada caso de Ti, y se investigan. Los resultados se encuentran en la tabla 2. En ninguna de las mezclas de óxido según la invención es detectable en XRD la fase de rutilo del  $\text{TiO}_2$  y modificaciones de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , incluso a la temperatura más alta de calcinación. La distribución finamente dispersa de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uno en otro se garantiza de acuerdo con TEM con EDX para Al y Ti a lo largo de líneas de 100 a 200 nm de largo sobre la muestra y en zonas de área de 5 a 10 nm incluso en las mezclas de óxidos según la invención con 40 % molar de Al después de calcinación, es decir que en las mezclas de óxidos calcinadas según la invención se componen de a sea completamente de anatasa con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  disuelto en la misma (termodinámicamente una fase) o de anatasa y una solución amorfa de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  uno en otro (termodinámicamente dos fases). El tamaño uniforme de mesoporos ya se encuentra presente en el producto de precipitación (tabla 2) y permanece durante la calcinación

y puede ajustarse casi independientemente de la proporción de Al/Ti de la mezcla de óxidos (tabla 2). Tal como en el ejemplo anterior, todos estos productos no contienen poros con diámetros entre 50 y 200 nm.

5 Las mezclas de óxidos según la invención, de acuerdo con la tabla 2 son ensayadas adicionalmente para su acidez de Brønsted y de Lewis con adsorción de piridina y espectroscopia IR. Las muestras calcinadas a 600°C muestran casi solamente acidez del Lewis, según se esperaba. La concentración superficial de todos los centros ácidos de Lewis puede determinarse a partir de la intensidad de las bandas a 1445 cm<sup>-1</sup> después de calentar en un espectrómetro a 100°C; ésta disminuye con el contenido creciente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de las muestras. La disminución puede atribuirse a la desaparición de los centros débilmente ácidos, la concentración de los centros fuertemente ácidos permanece igual tal como muestra la intensidad de las bandas a 1445 cm<sup>-1</sup> después de calentar en el espectrómetro hasta 400°C y el desarrollo de las tres bandas individuales alrededor de 1600 cm<sup>-1</sup> al calentar. La acidez promedio de los centros superficiales se incrementa con el contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las muestras.

15 Las distribuciones de tamaño de partícula son bimodales con un tamaño de partícula máximo de aproximadamente 100 nm después de 5'MR + 10'US. A diferencia del ejemplo 1 (después de 5'MR + 10'US), la fracción fina es más baja pero se disminuye igualmente con el contenido creciente de TiO<sub>2</sub> en los productos en.

#### Ejemplo 4: Tratamiento HT en lugar de calcinación

20 El experimento se realiza tal como en el ejemplo 3, aunque las tortas de filtro de las mezclas de óxidos según la invención se convierten en soluciones coloidales con agua desionizada a 8 hasta 11 % de sólidos y las suspensiones son tratadas de modo hidrotérmico en una autoclave de acero durante 2 a 16 horas a 120 a 180°C. La mezcla de óxidos según la invención es filtrada, secada e investigada.

25 Los resultados se representan en las tablas 3 a 5:

- también pueden generarse mesoporos de tamaño uniforme con un tratamiento HT en lugar de calcinación, en cuyo caso la distribución de diámetros de los mesoporos en realidad no es tan estrecha como en las muestras que se calcinan;
- 30 • los diámetros de mesoporos también pueden ajustarse con un tratamiento HT en el intervalo deseado de 2 a 15 nm;
- para ajustar el diámetro de mesoporos pueden utilizarse de manera equivalente la temperatura y la duración del tratamiento HT;
- 35 • en el intervalo de diámetros de 50 a 200 nm no hay poros, tal como el ejemplo anterior;
- la solución sólida de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> uno en otro, generada en la precipitación, a altos contenidos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no es tan resistente al tratamiento HT como a la calcinación;
- 40 • el tratamiento HT genera un volumen de poros más grande que la calcinación; no depende del contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y es térmicamente estables: esto es ventajoso para el uso de las mezclas de óxidos según la invención en calidad de catalizador o de soporte de catalizador en el caso de emplearse bajo carga de temperatura y en particular para la preparación de catalizadores o soportes de catalizadores con bajo contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- 45 • las distribuciones de tamaño de partícula son bimodales, tal como en el ejemplo 3 y el tamaño de partícula máximo se encuentra en aproximadamente 50 µm; sin embargo, (después de 5'MR + 10'US) la fracción fina es más alta y la fracción fina crece con un contenido creciente de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y disminuye el diámetro medio del grano fino;

50 Ejemplo 5: Uso de una solución concentrada de TiOSO<sub>4</sub> para la precipitación

El experimento se realiza tal como en el ejemplo 3 a que se carga inicialmente 490 mL de solución de TiOSO<sub>4</sub> con 280 g/L de TiO<sub>2</sub> y 575 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en lugar de 1250 mL de solución de TiOSO<sub>4</sub> con 110 g/L de TiO<sub>2</sub> y 225 g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. La solución de NH<sub>3</sub> se adiciona bombeando además sólo con 3 mL por minuto. Luego el volumen del preparado es de 1,5 L. La velocidad de precipitación es de 20 g por L y hora.

60 Las propiedades de la mezcla de óxidos después del secado y la calcinación se representan en la tabla 6. Los resultados pueden compararse con aquellos de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 25 % molar de Al, el resto de Ti, en la tabla 2.

Después la precipitación con una concentración más alta de la solución de TiOSO<sub>4</sub> empeoran la calidad de la mezcla de óxidos sólo mínimamente. Las precipitaciones con soluciones más altamente concentradas permiten un rendimiento superior de espacio-tiempo y, por lo tanto, son preferibles económicamente.

65

Ejemplo 6: Uso adicional de una solución concentrada de NaAlO<sub>2</sub>

El experimento se realiza tal como en el ejemplo 5, aunque se adicionan bombeando 89 mL de solución de NaAlO<sub>2</sub> con 330 g/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en lugar de 117 mL de solución de NaAlO<sub>2</sub> con 250 g/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La velocidad de precipitación es de 21 g por L y hora.

Las propiedades de la mezcla de óxidos después del secado y la calcinación se reproducen en la tabla 6. Los resultados pueden compararse con aquellos de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 25 % molar de Al, el resto de Ti, en la tabla 2. Después, la precipitación con una concentración más alta de la solución de NaAlO<sub>2</sub> empeoran la calidad de la mezcla de óxidos sólo mínimamente.

Ejemplo comparativo 1: Deposición por precipitación de una forma previa de TiO<sub>2</sub> sobre partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> finamente dispersadas, previamente preparadas

En un matraz de fondo redondo de 6 L con agitador de KPG, condensador de reflujo, termómetro de contacto y manta de calentamiento se cargaron inicialmente 1,5 L de H<sub>2</sub>O y 40 g de un óxido de aluminio comercial con un área de superficie específica de 104 m<sup>2</sup>/g (tamaño de partícula primaria, pirogénica aproximadamente de 15 nm, no aglomerada, según difractograma de rayos X en la modificación δ según datos del fabricante, en la modificación γ o η, pero todavía no θ según Zhou y Snyder) con agitación. A 90°C se adicionan de manera uniforme durante 108 minutos 1710 mL de solución de TiOSO<sub>4</sub>, que contiene 66 g/L de Ti, correspondientes a 110 g/L de TiO<sub>2</sub>, y se estabiliza con 225 g/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Las proporciones cuantitativas corresponden a una composición de la mezcla de óxidos de 25 % molar de Al, el resto de Ti. Luego se cocina por 30 minutos, se filtra continuación, se lava con H<sub>2</sub>O y se seca. Cada 10 g del producto se calcinan en el horno mufla durante 4 horas a 450, 600 y 800°C y se investiga. En el XRD de los productos calcinados, la proporción de intensidad de los reflejos del óxido de aluminio a 2θ = 46° y de anatasa a 2θ = 48° es casi igual con una exactitud de ± 4 % con una mezcla producida mecánicamente a partir del producto inicial del óxido de aluminio y un pigmento blanco anatasa, no modificado superficialmente, químicamente puro, según el procedimiento de sulfato con 25 % molar de Al, el resto de Ti. Otros resultados se representan en la tabla 1. Éstos muestran que no se ha formado una solución uno en otro de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>. No se observa una conversión de anatasa en rutilo.

El ejemplo demuestra que sin un mezclado disperso a nivel molecular, incluso si un componente se deposita mediante precipitación sobre las partículas del otro componente en una capa delgada, lisa, sólo se forman mezclas de TiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante la calcinación.

Además, el producto de este ejemplo comparativo tiene partículas finas según la tabla 1 (de manera predominante <1 μm), que es más difícil de procesar, por ejemplo en el caso del procedimiento wash-coat en la preparación del catalizador.

Ejemplo comparativo 2: Precipitación de una forma previa de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre partículas de una forma previa de TiO<sub>2</sub> previamente preparada

En un matraz de fondo redondo de 6 L con agitador KPG, condensador de reflujo, termómetro de contacto y manta de calentamiento se carga inicialmente 2,00 L de suspensión de un ácido metatitánico lavado pero todavía no blanqueado, proveniente del procedimiento de sulfato para pigmentos de TiO<sub>2</sub> con un contenido calculado de 356 g/L de TiO<sub>2</sub> y en el transcurso de 45 minutos se adicionan 498 mL de solución de aluminato de sodio con un contenido calculado de 304 g/L de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las proporciones cuantitativas corresponden a una composición de la mezcla de óxidos de 25 % molar de Al, el resto de Ti. Al final de la adición, el valor de pH es de 10,7. Después se cocina durante 2 horas. A continuación, con ácido sulfúrico al 20 % durante 30 minutos la mezcla se neutraliza, se filtra, se lava con H<sub>2</sub>O y se seca. Cada 10 g del producto se calcinan en el horno mufla durante 4 horas a 450, 600 y 800°C.

Con REM y EDX, además de los agregados de las partículas primarias de tamaños submicrométricas del ácido metatitánico en el producto no calcinado, pueden verse prismas de varios micrómetros de largo; en el producto calcinado pueden verse gránulos angulares con superficie casi lisa de aproximadamente 1,5 μm de tamaño. Los prismas y los gránulos angulares contienen solamente Al pero no Ti. Los resultados de XRD en la tabla 1 y las investigaciones SEM muestran que los componentes de partida de Al y Ti tienen que haberse mezclado de modo molecular mente disperso ya antes de la precipitación para que formen soluciones sólidas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> uno en otro. En la tabla 1 se representan otros resultados.

La distribución de tamaño de partícula de este producto (tabla 1) es casi unimodal y su tamaño medio de partícula es tal que puede aplicarse catalizadores moldeados en procedimientos wash-coat sin molienda previa.

ES 2 646 174 T3

Tabla 1: Productos hechos de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con 25 % molar de Al, el resto de Ti, influencia de la elección de los materiales iniciales y del procedimiento para precipitación y lavado:

5

Tabla 1 a: después de secado:

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
% NH <sub>4</sub>				-	1,5
ppm Na		13000	2100	26000	60
% SO <sub>4</sub>		<0,01	0,03	4,5	0,71
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	173	196 (7)	424 (279)	296 (190)	417 (35)
volumen de poro (del mismo en mesoporos) [cm <sup>3</sup> /g]		0,29	0,64 (0,47)	0,19 (0,07)	0,36 (0,33)
Diámetro de mesoporos [nm]		ninguno preferido	ninguno preferido	monomodal 3,3	monomodal 2,7
Compuestos cristalinos encontrados	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de transición	Anatasa, Al(OH) <sub>3</sub> Bayerita	- (amorfo)	-(amorfo)	(amorfo)

10

Tabla 1b: calcinado a 450°C:

	Ejemplo comparativo1	Ejemplo comparativo2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	121	102	249 (0)	157 (0)	282 (0)
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]			0,65 ninguno preferido-(amorfo)	0,17 monomodal 3,8 Anatasa	0,30 monomodal 3,6 -(amorfo)
Diámetro de mesoporo [nm]					
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de transición 11	Anatasa, AlOOH Boehmita, η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12			
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]					
TGV después de 5'MR: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [μm] de la fracción fina	93 / < 1	97 / 3,5	40 / 1,8		
TGV después de 5'MR: d <sub>50</sub> [μm] de la fracción gruesa	22	ca. 20	42		
TGV después de 5'MR+ 10'US: Cantidad [ % ] / d50 [nm] de la fracción fina	95 / < 1	97 / 2,4	67 / 1,9		45 / 2,2
TGV después de 5'MR + 10'US: d <sub>50</sub> [μm] de la fracción gruesa	15	ca. 20	17		30

ES 2 646 174 T3

Tabla 1 c: calcinado a 600°C:

	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
Pérdida de peso [ % ]	14,2	10,8	16,7	12,1	14,7
BET (del mismo en Microporos) [m <sup>2</sup> /g]	103	85	98 (0)	71 (0)	167 (0)
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]			0,48	0,15	0,24
Diámetro de mesoporo [nm]			ninguno	monomodal	monomodal
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de transición	Anatasa, η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	preferido Anatasa	6,1 Anatasa	4,5 Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	15	18	11	9	6
TGV después de 5'MR: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [μm] de la fracción fina	89 < 1	92 / 4,2			
TGV después de 5'MR: d <sub>50</sub> [μm] de la fracción gruesa	22	19			
TGV después de 5'MR + 10'US: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [μm] de la fracción fina	90 / < 1	92 / 3,8			
TGV después de 5'MR + 10'US: d <sub>50</sub> [μm] de la fracción gruesa	20	16			

Tabla 1 d: calcinado a 800°C:

	Ejemplo comparativo1	Ejemplo comparativo2	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	96	57 (0)	49 (6)	30	68 (0)
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]		0,25	0,36	-	0,18
Diámetro de mesoporo [nm]		ninguno preferido	grande preferido		monomodal 7,8
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de transición	Anatasa, η-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anatasa	Anatasa, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> de transición	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	24	27	18	23	14

## ES 2 646 174 T3

Tabla 2: productos hechos de  $TiO_2/Al_2O_3$  diferente composición según el procedimiento de calcinación (Ejemplo 3):

Tabla 2a: después de secado:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
% $NH_4$	1,2	1,5	2,0	3,1	3,4
ppm Na	80	60	370	170	110
% $SO_4$	3,9	0,71	0,24	0,06	0,03
BET (del mismo en microporos) [ $m^2/g$ ]	415 (76)	417 (35)	411 (44)	393 (34)	356 (26)
Volumen de poro (del mismo en mesoporen [ $cm^3/g$ ])	0,29 (0,25)	0,36 (0,33)	0,28 (0,24)	0,26 (0,20)	0,25 (0,20)
Mesoporen: $d_{50}$ [nm] / $\pm\sigma$ [-]	2,7 / 0,38	2,7 / 0,37	2,7 / 0,37	2,6 / 0,36	2,7 / 0,38
compuestos cristalinos encontrados	-(amorfo)	-(amorfo)	-(amorfo)	-(amorfo)	-(amorfo)

5

Tabla 2b: calcinado a 450°C:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
Pérdida de peso [ % ]	15,1	13,1	14,7	13,4	10,4
BET (del mismo en microporos) [ $m^2/g$ ]	275 (0)	282 (0)	232 (0)	148 (0)	110 (0)
Volumen de poro (del mismo en mesoporos [ $cm^3/g$ ])	0,30 (0,27)	0,30 (0,27)	0,25 (0,24)	0,19(0,20)	0,17 (0,17)
Mesoporos: $d_{50}$ [nm] / $\pm\sigma$ [-]	3,6 / 0,09	3,6 / 0,07	3,6 / 0,10	4,0 / 0,12	4,7 / 0,15
compuestos cristalinos encontrados	-(amorfo)	(amorfo)	Anatasa	Anatasa	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]			4	7	10
TGV después de 5'MR + 10'US: Cantidad [ % ] / $d_{50}$ [ $\mu m$ ] de la fracción fina	55 / 2,3				
TGV después de 5'MR + 10'US: $d_{50}$ [ $\mu m$ ] de la fracción gruesa	25				

10

Tabla 2c: calcinado a 600°C:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
Pérdida de peso [ % ]	16,8	14,7	15,9	14,4	10,7
BET (del mismo en microporos) [ $m^2/g$ ]	185 (0)	167 (0)	121 (0)	96 (0)	66 (0)
Volumen de poro (del mismo en mesoporos [ $cm^3/g$ ])	0,26 (0,28)	0,24 (0,25)	0,21 (0,22)	0,17 (0,18)	0,14 (0,15)
Mesoporos: $d_{50}$ [nm] / $\pm\sigma$ [-]	4,3 / 0,12	4,5 / 0,14	5,5 / 0,14	5,8 / 0,15	6,3 / 0,14
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	5	6	7	8	12
TGV después de 5'MR + 10'US: cantidad [ % ] / $d_{50}$ [ $\mu m$ ] de la fracción fina	52 / 2,5	45 / 2,2	44 / 2,7	40 / 2,5	30 / 3,1
TGV después de 5'MR + 10'US: $d_{50}$ [mm] de la fracción gruesa	28	30	27	23	25

Tabla 2d: calcinado a 800°C:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
Pérdida de peso [ % ]	19,3	15,3	16,2	14,6	10,8
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	94 (0)	68 (0)	43 (0)	31	17
Volumen de poro (del mismo en Mesoporos [cm <sup>3</sup> /g]	0,21 (0,22)	0,18(0,18)	0,15 (0,15)	0,10 (0,10)	0,06 (0,06)
Mesoporos: d <sub>50</sub> [nm] / ±σ [-]	6,9 / 0,11	7,8 / 0,11	10,5 / 0,13	10,0 / 0,16	8,3 / 0,21
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	10	14	19	21	26
TGV después de 5'MR + 10'US: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [μm] de la fracción fina	45 / 3,4				
TGV después de 5'MR + 10'US: d <sub>50</sub> [μm] de la fracción gruesa	36				

5 Tabla 3: productos hechos de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de diferente composición según el procedimiento de HT:

Tabla 3a: propiedades generales después de 4h de tratamiento HT a 180°C (Ejemplo 4):

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
% NH <sub>4</sub>	0,29	0,21	0,18	0,21	0,14
ppm Na	120	70	120	90	100
% SO <sub>4</sub>	0,8	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	152 (0)	135 (0)	158 (0)	147 (0)	114 (0)
Volumen de poro (del mismo en mesoporos [cm <sup>3</sup> /g]	0,37 (0,37)	0,34 (0,34)	0,37 (0,37)	0,39 (0,39)	0,36 (0,36)
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa, Boehmita	Anatasa, poca Boehmita	Anatasa	Anatasa	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	8	10	9	9	12
TGV después de 5'MR: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [μm] de la fracción fina	46 / 3,1	50 / 2,7	51 / 2,0	53 / 1,4	49 / < 1
TGV después de 5'MR: d <sub>50</sub> [μm] de la fracción gruesa	19	18	15	17	12
TGV después de 5'MR+10'US: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [μm] de la fracción fina	62 / 3,0	65 / 3,0	63 / 1,6	67 / < 1	78 / < 1
TGV después de 5'MR + 10'US: d <sub>50</sub> [μm] de la fracción gruesa	16	13	15	14	11

10

Tabla 3b: adicionalmente 1 h calcinado a 600°C:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
Pérdida de peso [ % ]	8,5	7,0	5,6	4,0	3,4
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	102 (0)	139 (0)	138 (0)	128 (0)	122 (0)
Volumen de poro (del mismo en mesoporos [cm <sup>3</sup> /g]	0,34 (0,34)	0,38 (0,38)	0,34 (0,34)	0,35 (0,35)	0,37 (0,37)
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa, η- o γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anatasa, poco η- o γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Anatasa	Anatasa	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	9	10	10	10	12

Tabla 4: productos hechos de  $TiO_2/Al_2O_3$  de diferente composición según el procedimiento HT, distribución de los diámetros de mesoporos como función de la temperatura de tratamiento HT (Ejemplo 4);  $d_{50}$  en nm /  $\pm\sigma$  sin dimensión:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
Después de secado	2,7 / 0,38	2,7 / 0,37	2,7 / 0,37	2,6 / 0,36	2,7 / 0,38
4h a 120°C tratado con HT	5,5 / 0,20	5,0 / 0,21	4,7 / 0,19	5,9 / 0,23	
4h a 150°C tratado con HT	7,0 / 0,24	6,2 / 0,23	6,4 / 0,22	7,1 / 0,23	
4h a 180°C tratado con HT	8,5 / 0,28	9,5 / 0,29	8,5 / 0,26	10,0 / 0,26	11,5 / 0,25

5

Tabla 5: producto hecho de  $TiO_2/Al_2O_3$  con 40 % molar de Al, el resto deo de Ti, influencia de la duración del tratamiento HT a 150°C (Ejemplo 4):

Duración en h	0	2	4	8	16
BET (del mismo en Microporos) [ $m^2/g$ ]	415 (76)	243 (0)	198 (0)	203 (0)	158 (0)
Volumen de poro [ $cm^3/g$ ]	0,29	0,39	0,37	0,37	0,38
Mesoporos: $d_{50}$ [nm]	2,7	5,8	7,0	6,8	8,8
compuestos cristalinos encontrados	- (amorfo)				Anatasa, Boehmita
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]					9

10

Tabla 6: productos hechos de  $TiO_2/Al_2O_3$  con 25 % molar de Al, el resto deo de Ti: influencia de las concentraciones de las soluciones de Ti y Al utilizadas para la precipitación (ejemplos 5 y 6):

15

Tabla 6a: después de secado

	Ejemplo 5	Ejemplo 6
% $NH_4$	1,1	0,9
ppm Na	260	340
% $SO_4$	1,1	1,3
BET (del mismo en microporos) [ $m^2/g$ ]	329 (132)	338 (143)
Volumen de poro (del mismo en mesoporos [ $cm^3/g$ ])	0,32 (0,28)	0,29 (0,22)
Mesoporos: $d_{50}$ [nm] / $\pm\sigma$ [-]	3,3 / 0,44	4,1 / 0,42
compuestos cristalinos encontrados	-(amorfo)	-(amorfo)

20

Tabla 6b: calcinado a 450°C:

	Ejemplo 5	Ejemplo 6
BET (del mismo en microporos) [ $m^2/g$ ]	237 (0)	214 (0)
Volumen de poro (del mismo en mesoporos [ $cm^3/g$ ])	0,26 (0,27)	0,23 (0,22)
Mesoporos: $d_{50}$ [nm] / $\pm\sigma$ [-]	4,6 / 0,18	5,8 / 0,23
compuestos cristalinos encontrados	-(amorfo)	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]		6

Tabla 6c: calcinado a 600°C:

	Ejemplo 5	Ejemplo 6
BET (del mismo en microporos) [ $m^2/g$ ]	136 (0)	119 (0)
Volumen de poro (del mismo en mesoporos [ $cm^3/g$ ])	0,19 (0,20)	0,17 (0,15)
Mesoporos: $d_{50}$ [nm] / $\pm\sigma$ [-]	7,4 / 0,19	8,6 / 0,22
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	8	10

25

Tabla 7: productos hechos de TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de diferente composición después del procedimiento de calcinación (Ejemplo 1):

5

Tabla 7a: después de secado

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
ppm Na	2000	2100	5900	7500	1300
% SO <sub>4</sub>	0,09	0,03	0,03	0,03	0,03
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	406 (220)	424 (279)	433 (310)	410(270)	389 (240)
Volumen de poro (del mismo en mesoporos [cm <sup>3</sup> /g]	0,61 (0,46)	0,64 (0,47)	0,54 (0,36)	0,68 (0,52)	0,88 (0,75)
compuestos cristalinos encontrados	-(amorfo)	-(amorfo)	-(amorfo)	-(amorfo)	-(amorfo)

Tabla 7b: calcinado a 450°C:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
Pérdida de peso [ % ]	22,1	15,1	15,6	19,9	16,1
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	274 (0)	249 (0)	235 (20)	72 (0)	67 (5)
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	0,50	0,65	0,75 (0,71)	0,52	0,66
compuestos cristalinos encontrados	-(amorfo)	-(amorfo)	-(amorfo)	Anatasa	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]				15	16
TGV después de 5'MR: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [µm] de la fracción fina	50 / 2,1				
TGV después de 5'MR: d <sub>50</sub> [µm] de la fracción gruesa	30				
TGV después de 5'MR + 10'US: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [µm] de la fracción fina	70 / 2,1				
TGV después de 5'MR + 10'US: d <sub>50</sub> [mm] de la fracción gruesa	14				

10

Tabla 7c: calcinado a 600°C:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
Pérdida de peso [ % ]	24,0	16,7	15,8	19,9	16,5
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	164 (0)	98 (0)	80 (0)	61 (3)	53 (6)
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	0,45	0,48	0,48	0,64	0,55
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	11	11	13	16	18
TGV después de 5'MR: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [µm] de la fracción fina	54 / 2,0	40 / 1,8	40 / 1,8	27 / 2,0	17 / 2,0
TGV después de 5'MR: d <sub>50</sub> [µm] de la fracción gruesa	28	42	53	42	42
TGV después de 5'MR + 10'US: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [µm] de la fracción fina	80 / 2,1	67 / 1,9	70 / 1,9	50 / 1,9	43 / 2,0
TGV después de 5'MR + 10'US: d <sub>50</sub> [µm] de la fracción gruesa	15	17	13	21	21

Tabla 7d: calcinado a 800°C:

% molar de Al, resto de Ti	40	25	15	7	3
Pérdida de peso [ % ]	23,8	16,7	15,9	19,7	19,7
BET (del mismo en microporos) [m <sup>2</sup> /g]	76 (5)	49 (6)	35	33	23
Volumen de poro [cm <sup>3</sup> /g]	0,33	0,36			
compuestos cristalinos encontrados	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa	Anatasa, Rutilo
Tamaño de cristalita de anatasa [nm]	17	18	24	25	
TGV después de 5'MR: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [µm] de la fracción fina	57 / 1,9				
TGV después de 5'MR: d <sub>50</sub> [µm] de la fracción gruesa	26				
TGV después de 5'MR + 10'US: Cantidad [ % ] / d <sub>50</sub> [µm] de la fracción fina	66 / 2,0				
TGV después de 5'MR + 10'US: d <sub>50</sub> [µm] de la fracción gruesa	16				

## REIVINDICACIONES

1. Mezcla de óxidos que contiene al menos una solución sólida de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  uno en otro, en cuyo caso la mezcla de óxidos posee 0,5 a 45 % molar, preferiblemente 1 a 40 % molar, de modo particularmente preferido 2 a 40 % molar de Al y poros con un diámetro de poro  $d_{50}$  según BJH entre 2 y 50 nm, preferiblemente entre 2 y 40 nm, de modo particularmente preferido entre 2 y 20 nm, y el área de superficie específica de la mezcla de óxidos según BET se encuentra entre 5 y 800  $\text{m}^2/\text{g}$ , preferiblemente entre 30 y 600  $\text{m}^2/\text{g}$ , de modo particularmente preferido entre 50 y 450  $\text{m}^2/\text{g}$ , que se caracteriza porque la distribución logarítmica de diámetros de los poros tiene una anchura  $\sigma$  a lo sumo de 0,40, de modo particularmente preferido entre 0,05 y 0,40 y el tamaño de partícula  $d_{50}$  de la solución sólida se encuentra de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ .
2. Mezcla de óxidos según la reivindicación 1 que se caracteriza porque el volumen de poro de la mezcla de óxidos según BJH se encuentra entre 0,02 y 2  $\text{cm}^3/\text{g}$ , preferiblemente 0,05 a 1  $\text{cm}^3/\text{g}$ , de modo particularmente preferido 0,05 a 0,7  $\text{cm}^3/\text{g}$ .
3. Mezcla de óxidos según la reivindicación 1 o 2 que se caracteriza porque el volumen de poro de la mezcla de óxidos se forma por mesoporos en 30 % a 99 % , preferiblemente en 50 % a 99 % , de modo particularmente preferido en 70 a 99 % .
4. Mezcla de óxidos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 que se caracteriza porque el volumen de poro de la mezcla de óxidos se forma por mesoporos en 100 % .
5. Mezcla de óxidos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3 que se caracteriza porque adicionalmente posee microporos con un diámetro de poro  $d_{50}$  entre 1 y 2 nm.
6. Mezcla de óxidos según una o varias reivindicaciones 1 a 5 que se caracteriza porque el tamaño de partícula  $d_{50}$  de la solución sólida se encuentra de 1 a 5, preferiblemente de 1,2 a 3,5 y de modo particularmente preferido de 1,5 a 2,5  $\mu\text{m}$ .
7. Procedimiento para la preparación de una mezcla de óxidos según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 que se caracteriza porque las formas previas hidratadas de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a partir de soluciones acuosas que contienen Ti y Al se precipitan sin usar compuestos orgánicos u órgano-metálicos, en cuyo caso una solución alcalina de Al se adiciona lentamente a la solución de Ti y a continuación se incrementa el valor de pH adicionando bases, preferiblemente soluciones básicas acuosas, de modo particularmente preferido soluciones acuosas de LiOH, NaOH, KOH o  $\text{NH}_3$ , tan lentamente de 4 a 8, preferiblemente de 6 a 7, que la velocidad de precipitación se encuentra entre 30 y 1 g, preferiblemente entre 30 y 5 g, de modo particularmente preferido entre 28 y 5 g de producto (calculado como  $\text{TiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) por L de volumen del preparado y hora de duración de precipitación, y la mezcla de óxidos se separa como producto de precipitación, de preferencia por filtración, opcionalmente se lavan, de preferencia con solución acuosa de  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , y opcionalmente se seca.
8. Procedimiento para la preparación según la reivindicación 7 que se caracteriza porque la solución acuosa de Ti es una solución acuosa de cloruro, nitrato o sulfato de titanilo, que contiene entre 50 y 400 g/L, preferiblemente entre 60 y 300 g/L, de modo particularmente preferido entre 60 y 250 g/L de titanio.
9. Procedimiento para la preparación según la reivindicación 7 o 8 que se caracteriza porque la solución acuosa de Al es una solución acuosa de aluminato de metal alcalino que contiene entre 50 y 350 g/L, preferiblemente entre 60 y 300 g/L, de modo particularmente preferido entre 70 y 250 g/L de aluminio.
10. Procedimiento para la preparación según una de las reivindicaciones 7 a 9 que se caracteriza porque la mezcla de óxidos purificada y secada es calcinada a temperaturas entre 350 y 900°C, preferiblemente entre 400 y 850 °C durante un lapso de tiempo entre 1 y 20 horas, preferiblemente entre 2 y 10 horas, de modo particularmente preferido entre 2 y 6 horas.
11. Procedimiento para la preparación según una de las reivindicaciones 7 a 9 que se caracteriza porque la mezcla de óxidos se trata de modo hidrotérmico a temperaturas de 100 a 250 °C durante un lapso de tiempo entre 1 y 20 horas, preferiblemente entre 2 y 16 horas, de modo particularmente preferido entre 2 y 6 horas.
12. Uso de una mezcla de óxidos según una de las reivindicaciones 1 a 6 como catalizador y/o soporte de catalizador, preferiblemente en procedimientos de catálisis química, en la industria petroquímica y/o en la síntesis orgánica básica, de modo particularmente preferido en el (hidro)craqueo y/o desulfuración de nafta y petróleo pesado, de manera muy particularmente preferida en el craqueo catalítico fluido (fluid-catalytic-cracking (FCC)) y catalítico profundo (deep-catalytic (DCC)) para materias primas de alto contenido de azufre, así como en el procedimiento HDS (hidrodesulfuración) y en la hidrogenación de componentes aromáticos, en la isomerización y/o deshidrogenación de hidrocarburos con bajo punto de ebullición, de modo muy particularmente preferido en el procesamiento de petróleo para incrementar el rendimiento de olefina así como en la isomerización de butano y buteno, en la síntesis de Fischer-Tropsch, de modo muy particularmente preferido para licuefacción de carbón y/o en

la oxidación parcial de hidrocarburos saturados e insaturados, de modo muy particularmente preferido para obtener ácido acético, ácido acrílico, ácido maleico, ácido ftálico y tereftálico, en la epoxidación de olefinas de cadena larga, de terpenos y de ciclohexano, así como en la hidroxilación de productos aromáticos polinucleares.

5 13. Uso de una mezcla de óxidos según una de las reivindicaciones 1 a 6 en sistemas para separación de sustancias, de preferencia como material de empaque en columnas cromatográficas.

10 14. Uso de una mezcla de óxidos según una de las reivindicaciones 1 a 6 tanto como catalizador y/o soporte de catalizador, como también como fase sólida cromatográfica en un mismo aparato en caso de un procedimiento de producción industrial.