

(19) DANMARK



(12) PATENTSKRIFT

(11) 167611 B1

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 6095/86

(51) Int.Cl.5

C 01 B 33/34

(22) Indleveringsdag: 17 dec 1986

(41) Alm. tilgængelig: 20 jun 1987

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 29 nov 1993

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 19 dec 1985 IT 23291/85

(73) Patenthaver: *ENRICERCHES S.P.A.; Corso Venezia; 16; Milano, IT, *ENICHEM SYNTHESIS S.P.A.; Via Ruggiero Settimo 55; Palermo, IT, *SNAMPROGETTI S.P.A.; Corso Venezia; 16; Milano, IT

(72) Opfinder: Giuseppe *Bellussi; IT, Aldo *Giusti; IT, Antonio *Esposito; IT, Franco *Buonomo; IT

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

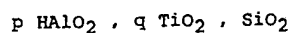
(54) Syntetisk, krystallinsk og porøst materiale med indhold af siliciumoxid, titanoxid samt aluminiumoxid og fremgangsmåde til dets fremstilling

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

6095-86

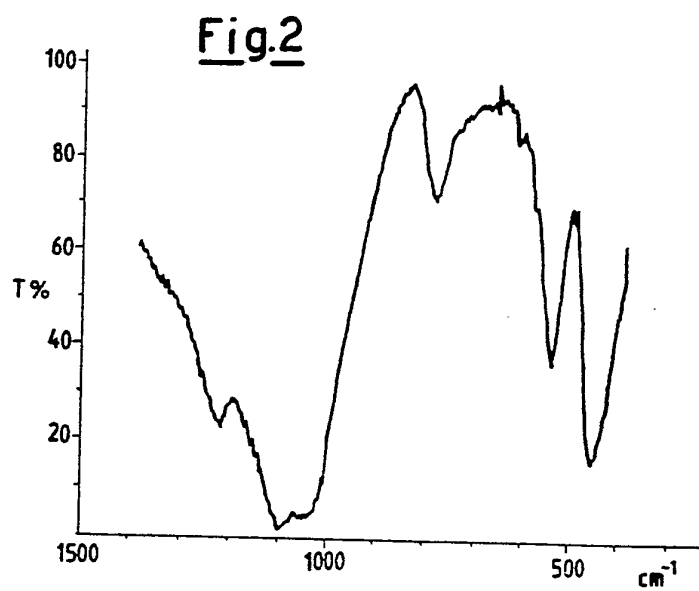
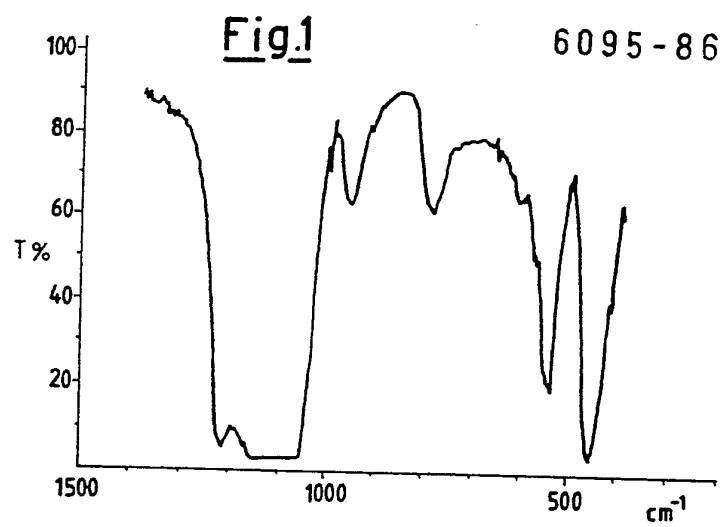
Syntetisk, krystallinsk og porøst materiale af zeolit-type med indhold af siliciumoxid, titanoxid og aluminiumoxid som i kalcineret og vandfri tilstand kan beskrives med den empiriske formel:



hvor i værdien af p er større end nul og mindre eller lig med 0,050, værdien af q er større end nul og mindre end eller lig med 0,025, og H⁺ i HALO₂ i det mindste delvist kan være erstattelig eller erstattet med kationer. Fremgangsmåden til fremstilling af materialet findes også beskrevet.

DK 16/611 B1

fortsættes



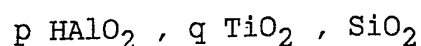
Opfindelse angår et syntetisk materiale med indhold af siliciumoxid, titanoxid og aluminiumoxid, med en krystallinsk, porøs, zeolitagtig struktur, samt en fremgangsmåde til fremstilling af et sådant materiale.

Et sådant materiale ligner strukturelt zeolitten ZSM-5, som beskrevet i US patent 3 702 886, og som i calcineret og vandfri tilstand formelt kan beskrives ved formelen $M_{2/n}O, SiO_2, Al_2O_3$ (hvor M = en kation med valensen n).

Man kender andre syntetiske materialer, der er strukturelt beslægtet med zeolitten ZSM-5, såsom materialet, der beskrives i US patent 4 061 724, der i calcineret og vandfri tilstand formelt beskrives SiO_2 ; materialet, der beskrives i BE patent 886 812, og som i calcineret og vandfri tilstand formelt beskrives ved SiO_2 og TiO_2 ; og materialet beskrevet i EP patentansøgning 77 522, der formelt udgøres af oxider af silicium, aluminium og titan.

Man har nu fundet en hidtil ukendt syntetisk zeolit, som betegnes "titan-aluminium-silicalit", af lignende struktur som silicalit, og som enten kan benyttes som molekylsigte eller som ionbyttermateriale, eller som katalysator ved følgende reaktioner: cracking, selectoforming, hydrogenering og dehydrogenering, oligomerisering, alkylering, isomerisering, dehydrering af oxygenholdige organiske forbindelser, selektiv hydroxylering af organisk materiale ved hjælp af H_2O_2 (oxidation af olefiner, hydroxylering af aromatiske forbindelser).

Det syntetiske, krystallinske og porøse materiale af zeolittype med indhold af oxider af silicium, titan og aluminium, som er formålet med den foreliggende opfindelse, svarer i calcineret og vandfri tilstand til følgende empiriske formel:



hvor p er større end 0 og mindre eller lig med 0,050, q er større end nul og mindre end eller lig med 0,025, og H^+ i $HAIO_2$ kan være i det mindste delvis erstattelig eller erstattet med kationer.

Overgang fra den ene kationiske form til en anden kationisk form kan udføres ved kendte ionbytterfremgangsmåder.

Det syntetiske materiale ifølge opfindelsen viser sig ved røntgenundersøgelse at være krystallinsk.

Man har udført en sådan undersøgelse ved hjælp af et pulverdiffraktometer, forsynet med et elektronisk impulstællersystem, under anvendelse af $CuK\alpha$ -stråling. Til beregning af værdierne for intensitet har man målt højden af toppene og beregnet deres procentvise højde i forhold til den største top.

De vigtigste reflektioner for det calcinerede og vandfri produkt er karakteriseret ved følgende værdier for d (hvor d repræsenterer interplanare afstande):

20

	d Å	Relativ intensitet
	11,14 + 0,10	vs
	9,99 + 0,10	s
25	9,74 + 0,10	m
	6,36 + 0,07	mw
	5,99 + 0,07	mw
	4,26 + 0,05	mw
	3,86 + 0,04	s
30	3,82 + 0,04	s
	3,75 + 0,04	s
	3,72 + 0,04	s
	3,65 + 0,04	m
	3,05 + 0,02	mw
35	2,99 + 0,02	mw

(hvor:

vs = meget kraftig, s = kraftig, m = middel,
mw = middelsvag).

Et sådant diffraktionsspektrum er i det væsent-
5 lige identisk med, hvad man finder hos ZSM-5 og således
også hos andre zeolitter, der er strukturelt beslægtet
med ZSM-5, som nævnt ovenfor.

Det beskrevne materiale udviser et I.R.-spektrum,
der er ejendommeligt ved følgende mest repræsentative
10 værdier for ω_n (hvor ω_n er bølgetallet):

	ω_n cm^{-1}	Relativ intensitet
15	1220 - 1230	w
	1080 - 1110	s
	965 - 975	mw
	795 - 805	mw
	550 - 560	m
20	450 - 470	ms

(hvor: s = kraftig, ms = middelkraftig, m = middel, mw
= middelsvag, w = svag).

I fig. 1 vises I.R.-spektret, hvor abscissen an-
25 giver bølgetallet i cm^{-1} , og ordinaten angiver procent
transmittans.

Et sådant I.R.-spektrum ligner i væsentlig grad,
hvad man finder hos den zeolit, der beskrives i BE pa-
tent 886 812, hvorimod det er betydeligt afvigende fra
30 spektret for ZSN-5 (eller fra lignende strukturer), som
det er vist i fig. 2. Man kan se, at i dette sidstnævnte
spektrum forekommer båndet ved 965-975 cm^{-1} , som er
karakteristisk for titansilicalit ifølge BE 886 812 og
for titan-aluminium-silicalit, ikke.

35 Til opsummering: materialet ifølge opfindelsen er
afvigende fra ZSM-5 ifølge US 3 702 886, både med hen-

syn til den empiriske formel og I.R. spektret; det er afvigende fra zeolitten i BE patent 886 812 med hensyn til den empiriske formel; og det er afvigende fra zeolitten ifølge EP 77 522 med hensyn til I.R. spektret.

5 Ydermere er anvendelsen af omtalte materiale ifølge opfindelsen som katalysator ved de ovenfor angivne reaktioner en yderligere bekræftelse på, at det er forskelligt fra kendte materialer.

Det er en kendsgerning, at både ZSM-5 ifølge US
10 3 702 886 og zeolitten ifølge EP 77 522 kan benyttes som katalysatorer ved sådanne reaktioner som dehydrering af oxygenerede organiske forbindelser, cracking, selectoforming, hydrogenering og dehydrogenering, oligomerisering, alkylering, isomerisering, men de er inaktive ved
15 reaktion mellem organiske forbindelser og H_2O_2 (hydroxylering af phenol til diphenoler, oxidering af olefiner), hvorimod zeolitten ifølge BE 886 812 er inaktiv ved de førstnævnte reaktioner og aktiv ved de sidstnævnte; modsat dette er den omtalte zeolit aktiv ved alle de
20 ovenfor nævnte reaktioner.

Opfindelsen omfatter også en fremgangsmåde til fremstilling af det krystallinske porøse syntetiske materiale som defineret ovenfor.

Fremgangsmåden er ejendommelig ved, at man under
25 hydrotermale betingelser reagerer et derivat af silicium et derivat af titan, et derivat af aluminium og en nitrogenholdig organisk base, idet molforholdet i reaktanterne mellem SiO_2/Al_2O_3 er større end 100, foretrukken i området fra 300-400, molforholdet mellem SiO_2/TiO_2 er
30 større end 5, foretrukken i området 15-25, molforholdet H_2O/SiO_2 er foretrukken i området 10-100, mere foretrukken 30-50. Reaktionen foregår eventuelt under tilstedeværelse af et eller flere salte og/eller hydroxider af alkali- eller jordalkalimetaller, med et molforhold mellem
35 M/SiO_2 (hvor M er alkali- eller jordalkalimetalkation), som er mindre end 0,1, foretrukken lavere end

0,01 eller lig med nul.

I den empiriske formel for materialet er aluminium blevet angivet med formlen HAlO_2 for at understrege, at materialet er på H^+ -formen. Under omtalen af forholdet mellem de forskellige reaktanter benyttes efter sæd-
vane for aluminium formlen Al_2O_3 .

Derivatet af silicium udvælges blandt silicagel, silicasol og alkylsilicater, foretrukken tetraethylsilicat; derivatet af titan udvælges blandt titansalte, såsom f.eks. halogeniderne, og organiske derivater af titan, såsom f.eks. alkyltitanater, foretrukken tetraethyltitanat; derivatet af aluminium udvælges blandt aluminiumsalte, såsom f.eks. halogenider og hydroxider, og organiske derivater, såsom f.eks. alkylaluminater, foretrukken isopropylaluminat.

Den nitrogenholdige organiske base kan være et alkylammoniumhydroxid, foretrukken tetrapropylammoniumhydroxid.

Hvis man anvender tetrapropylammoniumhydroxid, skal forholdet i reaktanterne mellem $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$ (hvor TPA = tetrapropylammonium) ligge i området 0,1-1, foretrukken 0,2-0,4.

Reaktionen foregår ved en temperatur i området $100-200^\circ\text{C}$, foretrukken $160-180^\circ\text{C}$, ved en pH-værdi i området 9-14, foretrukken 10-12, og i løbet af en tidsperiode på en time til 5 dage, foretrukken 3-10 timer.

Til illustrering af opfindelsen gives nedenfor nogle præparations- og anvendelseseksempler.

30

Eksempel 1

Fremstilling af titan-aluminium-silicalit

Man opløser 0,3 g aluminiumisopropoxid i 54 g af en 18,7 vægt% opløsning af tetrapropylammoniumhydroxid.

I en anden beholder opløser man 2,3 g tetraethylorthotitanat i 41,6 g tetraethylsilikat og tilsætter under omrøring denne opløsning til den først fremstil-

lede opløsning.

Man opheder under stadig omrøring blandingen til 50-60°C, indtil man opnår en enkelfaseopløsning, hvorefter man tilsætter 100 cm³ vand.

- 5 Den opnåede opløsning påfyldes en autoklav og ophedes i fire timer til 170°C under sit eget tryk.

Det udskilte produkt fracentrifugeres og vaskes to gange, idet man igen uddispergerer og centrifugerer det, derefter tørres det en time ved 120°C og calcineres
10 i luften fire timer ved 550°C.

I det opnåede produkt er molforholdet SiO₂/Al₂O₃ 98, og molforholdet SiO₂/TiO₂ er 99, og produktet er allerede i H⁺-formen.

15 Eksempler 2 - 6

I Tabel 1 vises andre titan-aluminium-silicalitter, som er fremstillet i princippet som vist i Eksempel 1, idet man har varieret sammensætningen af reaktanterne og udkrystalliseringstiden.

- 20 Produkterne fra Eksemplerne 2 - 6 er på H⁺-formen, hvorimod produktet, opnået i Eksempel 6 er på Na⁺-formen. Det kan ved kendte fremgangsmåder omdannes til dets H⁺-form.

Ved hjælp af disse præparationseksempler kan man
25 observere, at de største mængder af titan og aluminium, som kan opnås i slutproduktet, ikke er uafhængige af hinanden.

Den mindste værdi for forholdet SiO₂/TiO₂, som man kan opnå i produktet, er ca. 40, og man kan kun opnå
30 den, hvis forholdet SiO₂/Al₂O₃ i produktet er højere end ca. 120.

Hvis man ønsker at opnå forhold SiO₂/Al₂O₃ med lavere værdier end ca. 120, må man acceptere en stigning i forholdet SiO₂/TiO₂.

- 35 Det viser sig, at udkrystallisation forekommer ved værdier af molforholdet SiO₂/Al₂O₃ højere end 150 i

reaktionsblandingen (Eksempler 1-5), og med voksende værdi af forholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i reaktionsblandingen forekommer en aftagende værdi for forholdet $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, og en voksende værdi for forholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i det opnåede produkt.

Forholdet $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ i det opnåede produkt vedbliver med at aftage, indtil det når en minimumværdi på ca. 40, som nås når forholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i reaktionsblandingen ligger i området 300-400; en yderligere vækst af forholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i reaktionsblandingen vil kun medføre, at forholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i produktet vil blive større, hvorimod værdiet af forholdet $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ forbliver næsten konstant.

Hvis værdien af forholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i reaktionsblandingen er lavere end eller lig med 150, er det nødvendigt til reaktionsblandingen at tilsætte salte og/eller hydroxider af sådanne kationer som tetramethylammonium, ammonium, alkalimetaller eller jordalkalimetaller (Eksempel 6) for at opnå udkrystallisering.

Dette medfører også en vækst i forholdet $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ i det opnåede produkt.

Eksempler 7 - 10

Der vises, stadig i Tabel 1, produkter, som ikke besidder samme karakteristika som produkterne nævnt ovenfor.

Man kan fra Eksempel 7, 8 og 9 se, at reaktionsblandingen ikke udkrystalliserer, når den molære sammensætning er som følger:

30

$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	=	100-150
$\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$	=	20
$\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$	=	0,25
$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	=	40

35

og der arbejdes ved temperaturer fra 160-180°C og blan-

dingens eget tryk.

Man kan fra Eksempel 10 se, at blandingen selv efter fem timer ikke udkrystalliserer, selv om der tilsat et alkalimetal ($\text{Na}^+/\text{SiO}_2 = 0,04$), fordi forholdet $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ i reaktionsblandingen er mindre end eller lig med 100.

Eksempel 11

I Tabel 1 vises også produktet fra Eksempel 11, som man opnår ved at gå ud fra samme sammensætning af reaktanterne som i Eksempel 10. Man kan observere, at blandingen efter 96 timers forløb er udkrystalliseret.

I.R.-spektret af dette produkt, vist i fig. 3, er ikke identisk med spektret vist i Fig. 1. Man kan observere fra spektret i fig. 3, at båndet ved $965\text{--}975\text{ cm}^{-1}$ er til stede, men med en meget lavere intensitet end ved spektret i fig. 1, skønt produktet fra Eksempel 11 har et højere indhold af titan. Fra det ovenstående kan man slutte, at tilsætning af en stor mængde alkalimetal ($\text{M}^+/\text{SiO}_2 \geq 0,04$) til reaktionsblandingen kan føre til en vækst af mængden af titan i det opnåede produkt, hvad man kan bestemme ved kemisk analyse, idet man opnår en værdi for forholdet $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, der er lavere end 40, men i sådanne tilfælde er TiO_2 i det mindste delvis i en anden form end i titan-aluminium-silicaliten ifølge opfindelsen og vil ikke medføre et spektrum som i fig. 1, men et spektrum som i fig. 3. I fig. 4 vises afbildet afhængigheden af de maksimale mængder af titan (vist i ordinaten som molforhold $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) og aluminium (vist i abscissen som molforhold $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), som man kan opnå i slutproduktet.

T A B E L 1

Sammensætning af reaktionsblanding					Sammensætning af produkt				
Eks.	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /TiO ₂	Na ⁺ /SiO ₂	TPA ⁺ /SiO ₂	KrySTALLI- H ₂ O/ eringstid		temp. °C	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /TiO ₂
					SiO ₂	timer			
1	250	20	-	0,25	40	4	170	98	99
2	300	20	-	0,25	40	3½	170	124	40
3	400	20	-	0,25	40	3	170	161	46
4	800	20	-	0,25	40	3	170	297	44
5	1200	20	-	0,25	40	3	170	462	43
6	150	20	0,005	0,25	40	4	170	65	155
7	150	20	-	0,25	40	5	170	ingen krystallisation	
8	100	20	-	0,25	40	72	170	ingen krystallisation	
9	100	20	-	0,25	40	5	170	ingen krystallisation	
10	100	20	0,04	0,25	40	5	170	ingen krystallisation	
11	100	20	0,04	0,25	40	96	170	45	18

Eksempel 12

I en rørformet reaktionsbeholder af stål fylder man 1,04 g katalysator af kornstørrelse 18-40 mesh, fremstillet ifølge Eksempel 2. Reaktionsbeholderen anbringes i en elektrisk ovn og opledes efterhånden til reaktionstemperaturen, medens den gennemstrømmes af dimethylether. Man analyserer for de gasformede reaktionsprodukter, idet man udkondenserer flydende produkter i et bad ved 0-5°C og derefter kromatograferer. De flydende produkter vejes for sig selv og analyseres også kromatografisk. Man beregner konversion og selektivitet ved de nedenfor viste formler:

$$\text{Konversion} = \frac{(\text{DME}_{\text{ind}} - \text{DME}_{\text{ud}})}{(\text{DME}_{\text{ind}})}$$

$$\text{Selektivitet} = \frac{(\text{mol i produkt})}{(\text{DME}_{\text{ind}} - \text{DME}_{\text{ud}})}$$

(DME = dimethylether; ind = indgående, ud = udgående).

Reaktionsbetingelser og resultater vises i Tabel 2.

T A B E L 2

T	(°C)	320	342
P	(atm)	1	1
GHSV	(t ⁻¹)	800	1600
Løbetid	(timer)	4	4
30 DME konversion	(%)	96,2	99,6

Sammensætning af produkt (vægt% - H₂O og DME ikke medregnet)

	CH ₃ OH	15,9	2,7
	CH ₄	0,4	0,2
5	C ₂ H ₄	6,4	3,8
	C ₂ H ₆	0,01	0,04
	C ₃ H ₆	2,3	1,5
	C ₃ H ₈	0,7	0,8
	ΣC ₄	3,0	3,4
10	ΣC ₅	0,9	0,6
	ΣC ₆ +	70,3	86,9

Eksempel 13

En lille 250 cm³ glaskolbe påfyldes i den viste rækkefølge med følgende: phenol 56,7 g; vand 8,4 g; acetone 13,5 g; katalysator ifølge Eksempel 2 tre g.

Man opheder under ophedning og tilbagesvaling blandingen til 100°C og tilsætter derefter under samme betingelser i løbet af 45 minutter 10,5 g af 35% (vægt/rumfang) H₂O₂ dråbevis.

55 minutter efter begyndelsen af tilsætningen er al H₂O₂ blevet omdannet, hvorefter man analyserer produkterne gaskromatografisk.

Man opnår et udbytte på 0,08019 mol diphenol, idet man har tilsat 0,099 mol H₂O₂.

Resten af H₂O₂ omdannes til tjære og O₂. I de dannede diphenoler er ortho/paraforholdet 1,18.

P A T E N T K R A V

1. Syntetisk, krystallinsk og porøst materiale af zeolitttype med indhold af siliciumoxid, titanoxid og aluminiumoxid, kendetegnet ved, at det i calcineret og vandfri tilstand kan beskrives med følgende empiriske formel:

$p \text{ HAlO}_2, q \text{ TiO}_2, \text{ SiO}_2$

hvor værdien af p er større end 0 og mindre end eller

12

lig med 0,050, værdien af q er større end 0 og mindre end eller lig med 0,025, H^+ i $HALO_2$ kan være i det mindste delvis erstattelig eller erstattet med kationer; at det besidder et pulverdiffraktionsspektrum, hvori de

5 mest betydningsfulde linier er:

	d	I_{rel}
	$11,14 + 0,10$	vs
	$9,99 + 0,10$	s
10	$9,74 + 0,10$	m
	$6,36 + 0,07$	mw
	$5,99 + 0,07$	mw
	$4,26 + 0,05$	mw
	$3,86 + 0,04$	s
15	$3,82 + 0,04$	s
	$3,75 + 0,04$	s
	$3,72 + 0,04$	s
	$3,65 + 0,04$	m
	$3,05 + 0,02$	mw
20	$2,99 + 0,02$	mw

hvor d repræsenterer interplanare afstande målt i Å, og I_{rel} er de relative intensiteter; idet vs betyder meget kraftig, s betyder kraftig, m betyder middel, mw betyder

25 middelsvag og w betyder svag;

og at dets IR-spektrum i det mindste opviser følgende bånd:

	wn	I_{rel}
	1220 - 1230	w
30	1080 - 1110	s
	965 - 975	mw
	795 - 805	mw
	550 - 560	m
	450 - 470	ms

35

hvor wn er bølgetallet i cm^{-1} , og I_{rel} er de relative

intensiteter, idet s betyder kraftig, ms betyder middelkraftig, m betyder middel, mw betyder middelsvag, og w betyder svag.

2. Fremgangsmåde til fremstilling af syntetisk, krystallinsk og porøst materiale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at man under hydrotermale betingelser sammenreagerer et derivat af silicium, et derivat af titan, et derivat af aluminium og en nitrogenholdig organisk base, eventuelt under tilstedeværelse af ét eller flere salt(e) og/eller hydroxid(er) af alkali- eller jordalkalimetaller, idet molforholdet i reaktanterne mellem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ er større end 100, fortrinsvis mellem 300 - 400, mellem $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ er større end 5, fortrinsvis mellem 15 - 25, mellem $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ligger i området 10-100, fortrinsvis 30-50, og mellem M/SiO_2 (hvor M er alkali- jordalkalimetalkationen) er mindre end 0,1, fortrinsvis 0.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e t e g n e t ved, at derivatet af silicium udvælges blandt silicagel, silicasol og alkylsilikater, derivatet af titan udvælges blandt salte, fortrinsvis halogenider, og organiske derivater af titan, og derivatet af aluminium udvælges blandt salte, fortrinsvis halogenider og hydroxider, og organiske derivater af aluminium.

4. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at alkylsilikatet er tetraethylsilikat.

5. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at de organiske derivater af titan er alkyltitanater, fortrinsvis tetraethyltitanat.

6. Fremgangsmåde ifølge krav 3, k e n d e t e g n e t ved, at de organiske derivater af aluminium er alkylaluminater, fortrinsvis isopropylaluminat.

7. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at den nitrogenholdige base er alkyl-
ammoniumhydroxid , fortrinsvis tetrapropylammoniumhydro-
xid (TPA^+OH^-).

5 8. Fremgangsmåde ifølge krav 2, k e n d e -
t e g n e t ved, at man lader reaktionen foregå ved en
temperatur i området $120-200^\circ\text{C}$, fortrinsvis $160-180^\circ\text{C}$,
ved en pH-værdi i området 9-14, fortrinsvis 10-12 og i
løbet af en tidsperiode på 1 time - 5 dage, fortrinsvis
10 3 - 10 timer.

9. Fremgangsmåde ifølge krav 7, k e n d e -
t e g n e t ved, at molforholdet i reaktanterne mellem
 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$ befinder sig i området 0,1-10.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e -
15 t e g n e t ved, at molforholdet i reaktanterne mellem
 $\text{TPA}^+/\text{SiO}_2$ befinder sig i området 0,2-0,4.

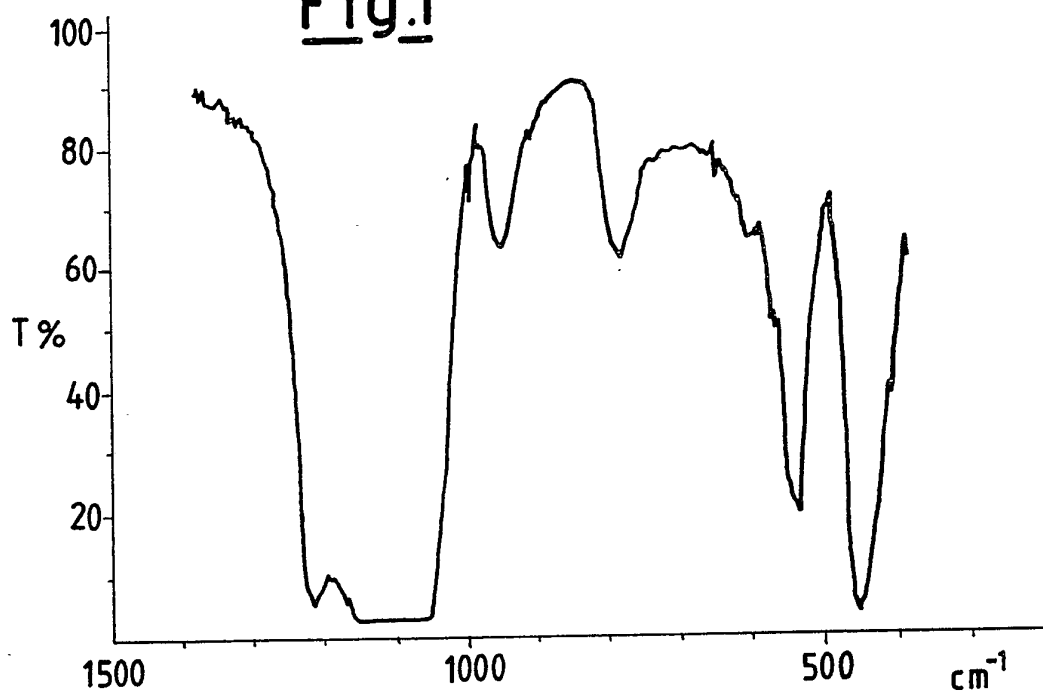
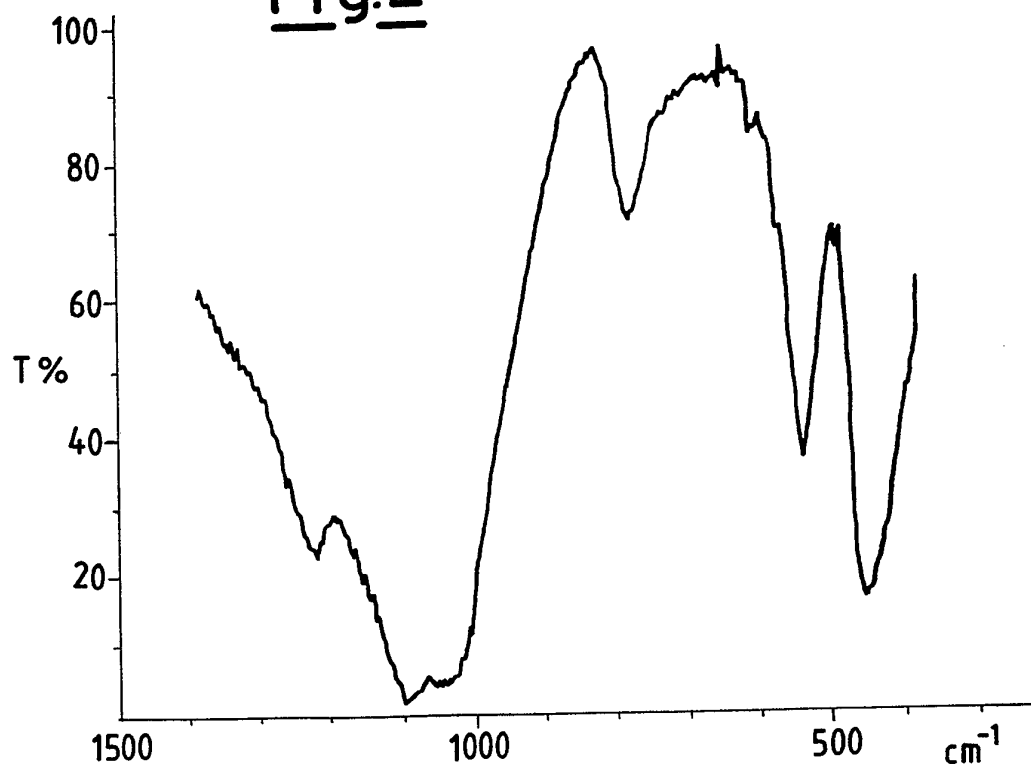
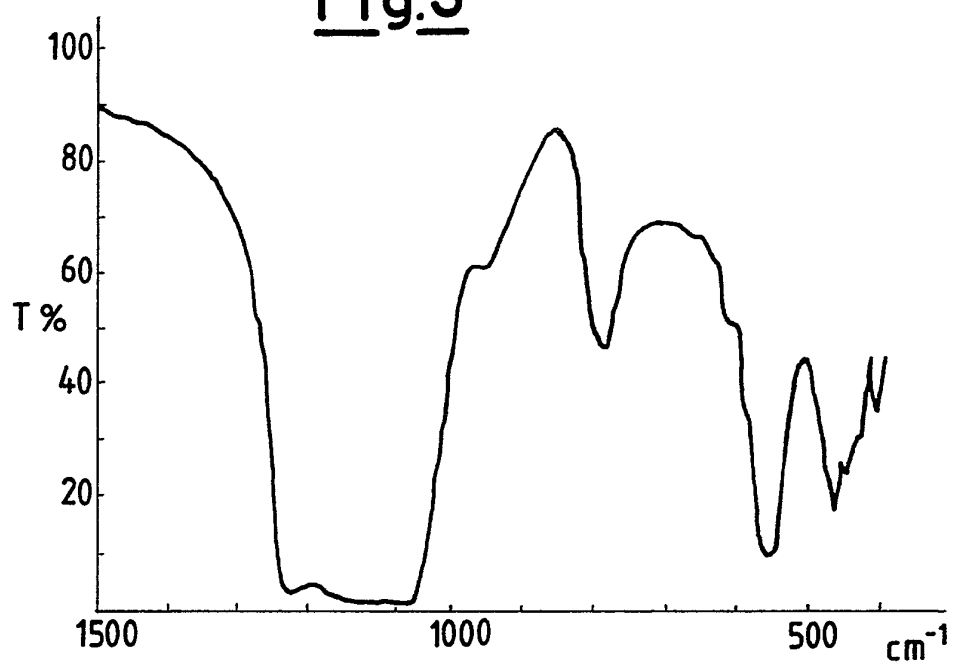
Fig.1Fig.2

Fig.3Fig.4