

Bayerischer Forschungsverbund Katalyse
(FORKAT II)

2. Statusbericht zum Teilprojekt A4

(April 1999 bis März 2000)

**Metalloxide als Katalysatoren für die selektive katalytische
Reduktion von Stickoxiden mit Kohlenwasserstoffen
(HC-SCR-DeNO_x)**

Projektleitung: Priv.-Doz. Dr. P. Härter, TU München

Dr. H.-J. Eberle, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH

1. Einleitung und Zielsetzung

Zur Entfernung von Stickoxiden (NO_x) aus den Abgasen stationärer Emissionsquellen (z.B. Heizkraftwerke) wird heute vorwiegend auf die selektive katalytische Reduktion mittels Ammoniak als Reduktionsmittel zurückgegriffen (NH₃-SCR-DeNO_x) [1]. Mit diesem Verfahren werden die vom Gesetzgeber vorgeschriebenen Emissionswerte von derzeit 100 mg NO pro m⁻³ (49 ppm) zwar erreicht, der Prozeß ist aber für die Industrie u.a. durch den hohen Preis von Ammoniak mit hohen Kosten verbunden. Zudem weist NH₃ einige Eigenschaften (toxisch, korrosiv) auf, die den Wechsel auf ein anderes Reduktionsmittel wünschenswert machen.

Eine sowohl wirtschaftlichere als auch vom Standpunkt der besseren Handhabung günstigere Alternative würden hier Kohlenwasserstoffe bilden, mit denen sich Stickoxide gemäß Gleichung (1) an geeigneten Katalysatoren in Stickstoff, Wasser und Kohlenoxide überführen lassen [2-4].



Einer technischen Umsetzung dieses Verfahrens steht jedoch noch die zu geringe Stabilität der bislang entwickelten Katalysatoren gegenüber verbrennungsspezifischen Begleitstoffen, wie Wasser und Schwefeloxiden im Wege. Gerade die hochaktiven und selektiven zeolithischen Materialien (z.B. Co/Fe-ZSM-5) zeigen unter industriellen Prozeßbedingungen eine rasche Abnahme der katalytischen Aktivität.

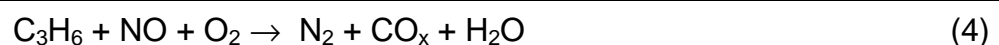
Vor diesem Hintergrund ist das Fernziel unseres FORKAT-Projektes, leistungsfähige Katalysatoren auf der Basis von Metalloxiden zur Verfügung zu stellen, die eine den technischen Erfordernissen genügend hohe Standzeit aufweisen. Von einfachen Trägeroxiden ausgehend, sollen durch systematische Dotierungsexperimente (Screening), begleitet von reaktionsmechanistischen Untersuchungen die Eigenschaften neuartiger, metalloxidischer Katalysatoren verbessert und an technisch relevante Bedingungen (CH_4 oder $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_4\text{H}_{10}$ als Reduktionsmittel, NO_x -Umsätze $> 80\%$, N_2 -Selektivität $> 99\%$, H_2O - und SO_2 -stabil, thermisch bis ca. $500\text{ }^\circ\text{C}$ stabil etc.) herangeführt werden. Den Abschluß der Arbeiten wird schließlich der Aufbau einer Pilotanlage bilden (scale-up), mit der die entwickelten Katalysatoren unter industriellen Prozeßbedingungen getestet werden sollen. Diese Arbeiten werden vom Industriepartner (Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München) übernommen und steht unter fachlicher Leitung von Dr. H.-J. Eberle.

Ein weiterer Schwerpunkt unseres Projektes bildet die Optimierung der Synthese von mesoporösem Titandioxid, bei dem aufgrund der hohen Oberfläche und geordneten Porenstruktur interessante Eigenschaften nicht nur für die DeNO_x -Reaktion zu erwarten sind. Dieser Teil der Arbeiten wird unter Leitung von Priv.-Doz. Dr. P. Härter von der TU München durchgeführt.

2. Ergebnisse

2.1 Sortenabhängigkeit der SCR-Aktivität von TiO_2

Wie in unserem 1. Statusbericht bereits erläutert, haben wir mit den Untersuchungen zur Sortenabhängigkeit der SCR-Aktivität von Titandioxid begonnen [5]. Aus der Literatur war seit längerem bekannt, daß Aluminiumoxide in Abhängigkeit vom Hersteller unterschiedliche DeNO_x -Eigenschaften aufweisen [6]. Als Ursache wurde die unterschiedliche Aktivität der Proben für die postulierten Elementarreaktionen, der Oxidation von NO zu NO_2 (Gl. 2) und der nachfolgenden Reaktion von NO_2 mit C_3H_6 (Gl. 3) zu den Reaktionsprodukten N_2 , CO_x und H_2O genannt [7].



Diese Beobachtung hat uns veranlaßt, Untersuchungen zum Reaktionsmechanismus der C_3H_6 -SCR mit Titandioxid durchzuführen, um so grundlegende Fragen zum Ablauf dieser Reaktion zu klären und herauszufinden, ob möglicherweise eine bestimmte Teilreaktion in den hochaktiven Sorten bevorzugt katalysiert wird. Mit Hilfe verschiedener physikalisch-chemischer Methoden (XRD, BET, Elementaranalyse) sollten anschließend die für eine hohe Aktivitätsmaßgeblichen Parameter ermittelt werden. Die getesteten Titandioxide (Tabelle 1) unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Kristallstruktur (Anatas, Rutil), der chemischen Zusammensetzung und der spezifischen BET-Oberfläche. Als Vergleich für den Einfluss chemischer Spurenbestandteile wurde ein durch Hydrolyse von $Ti(OiPr)_4$ hergestelltes, also chemisch nicht verunreinigtes TiO_2 , mit einer spez. BET-Oberfläche von $128 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ herangezogen. Zur Ermittlung der Phasenabhängigkeit wurde ein Rutil mit hoher spez. Oberfläche von $112 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ vermessen.

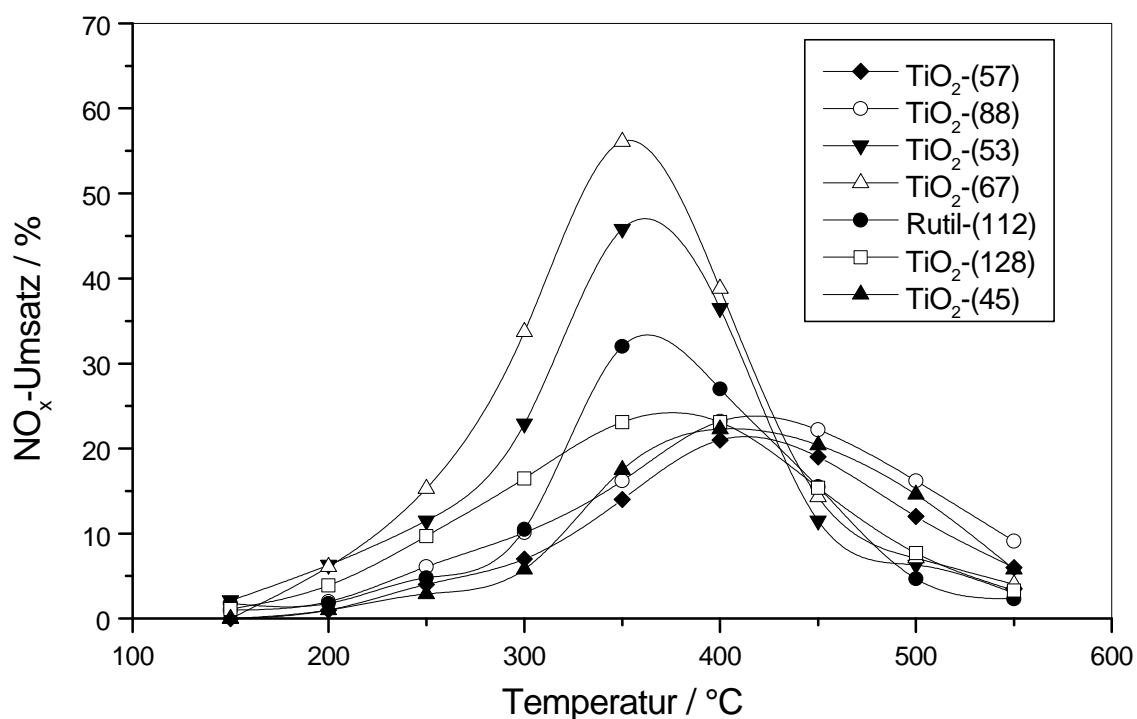
Tabelle 1. Untersuchte Titandioxid-Proben.

Probe	Herstellung	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	Phase (XRD)	Sulfatgehalt / % ^{a)}
TiO_2 -(57)	kommerziell	57	13% Rutil	0.01
TiO_2 -(88)	kommerziell	88	Anatas	1.48
TiO_2 -(53)	kommerziell	53	Anatas	4.46
TiO_2 -(67)	kommerziell	67	Anatas	1.94
Rutil-(112)	kommerziell	112	> 98% Rutil	0.05
TiO_2 -(45)	kommerziell	45	Anatas	2.06
TiO_2 -(128)	$Ti(OiPr)_4 / H_2O$	128	Anatas	< 0.001

^{a)} bestimmt durch ICP-MS.

Abb. 1 zeigt die $DeNO_x$ -Aktivitäten der Titandioxide in Abhängigkeit von der Temperatur für die Gesamtreaktion (3). Die Katalysatoren unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Höhe des maximal erreichten NO_x -Umsatzes ($X_{NO_x}=20-60\%$), als auch in Bezug auf die Temperatur, bei der diese Werte erzielt werden. Eine besonders hohe katalytische Aktivität wurde bei TiO_2 -(67) und TiO_2 -(53) mit 57 bzw. 46% NO_x -Umsatz beobachtet. Werden die Umsatzwerte auf die spez. BET-Oberfläche normiert, so wird deutlich, daß zwischen der SCR-Aktivität und der Oberfläche der Proben kein direkter Zusammenhang besteht. Die Analyse der Porenradien und -volumen mittels N_2 -Physisorption bei 77 K hat ferner keine Korrelation zwischen der Oberflächenstruktur und der katalytischen Aktivität erkennen lassen. Zudem ist die Reaktion offenbar nicht phasensensitiv, denn Rutil-(112) katalysiert die

NO-Reduktion mit Propen ebenfalls sehr gut ($X_{\text{NO}_x}=32\%$). Offenbar spielen diese physikalischen Größen für die katalytische Aktivität von Titandioxid nur eine untergeordnete Rolle. Die Tatsache, daß chemisch sehr reines Titandioxid (hier: TiO_2 -(128)) nur geringe Stickoxidumsätze liefert (23%), gibt Anlaß zur Vermutung, daß die beiden hochaktiven Sorten TiO_2 -(67) bzw. TiO_2 -(53) bisher noch nicht näher charakterisierte Nebenbestandteile ivitytät verantwortlich sind. Diese Erkenntnis steht damit im Widerspruch zu Literaturdaten, nach denen bei Al_2O_3 die SCR-Aktivität parallel mit der chemischen Reinheit zunimmt [7]. Fest steht bisher, daß der Sulfatgehalt (Tabelle 1) der Proben keine Erklärung für die unterschiedlichen SCR-Aktivitäten geben kann (siehe TiO_2 -



67, TiO_2 -45).

Abb. 1. NO_x -Umsätze verschiedenerer TiO_2 -Sorten für die Reaktion $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO} + \text{O}_2$ (1). Experimentelle Bedingungen: 1000 ppm C_3H_6 , NO; 5% O_2 , GHSV=10 kh^{-1} .

In weiteren Experimenten wurde untersucht, welche Funktion Sauerstoff innerhalb der SCR-Reaktion besitzt (Abb. 2). Diese Tests legen den Schluß nahe, daß nicht NO selbst, sondern dessen intermediär durch Reaktion mit Sauerstoff gebildetes Oxidationsprodukt NO_2 reduziert wird. Ein Indiz für diese Annahme liefern die Reaktionen von C_3H_6 mit NO bzw. $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO}_2 + \text{O}_2$. So reagiert ein Gemisch aus C_3H_6 mit NO erst bei oberhalb von ca. 450 °C, also bei Temperaturen, bei der die Reaktion von $\text{C}_3\text{H}_6 + \text{NO} + \text{O}_2$ (3) nahezu abgeschlossen ist. Andererseits findet bei Ersatz von NO durch NO_2 bereits ab ca. 100 °C eine Reaktion statt,

was auf die wesentlich höhere Reaktivität von NO_2 gegenüber NO hinweist. Zudem zeigt der Verlauf der Oxidation von NO mit O_2 , daß TiO_2 diese Reaktion erheblich katalysiert und das Temperaturfenster mit dem der SCR-Reaktion (3) übereinstimmt. Katalysetests haben 2-Sorten mit hoher NO -Oxidationsaktivität auch eine hohe SCR-Aktivität aufweisen. Ferner scheint die Fähigkeit von TiO_2 zur Oxidation von Propen eine Rolle zu spielen, denn mit steigender C_3H_6 -Oxidationsaktivität nimmt auch die SCR-Aktivität zu. Dies ist überraschend, da es sich bei dieser Reaktion eigentlich um eine Konkurrenzreaktion der SCR-Reaktion handelt. Vermutlich fungiert ein partiell oxidiertes Folgeprodukt von Propen als eigentliches Reduktionsmittel für NO_2 . Es wird deshalb angenommen, daß beide Reaktionen parallel zueinander ablaufen. Für eine möglichst hohe SCR-Aktivität von TiO_2 ist demnach nicht nur eine möglichst hohe Aktivität für die NO -Oxidation, sondern auch eine hohe Aktivität zur Propen-Partialoxidation.

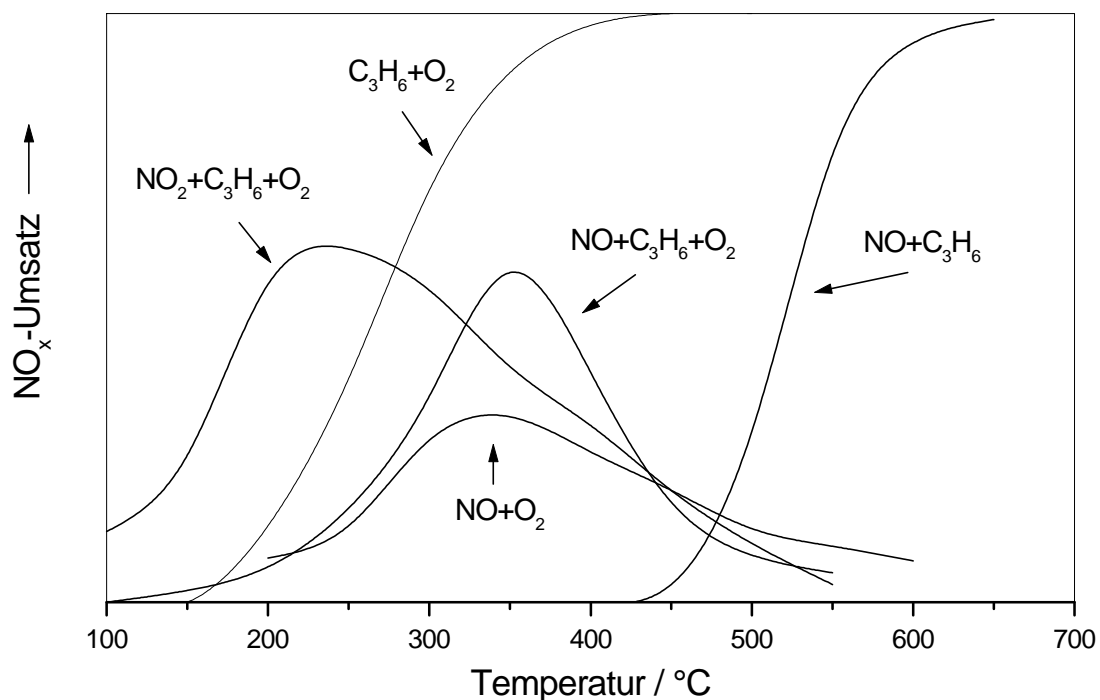
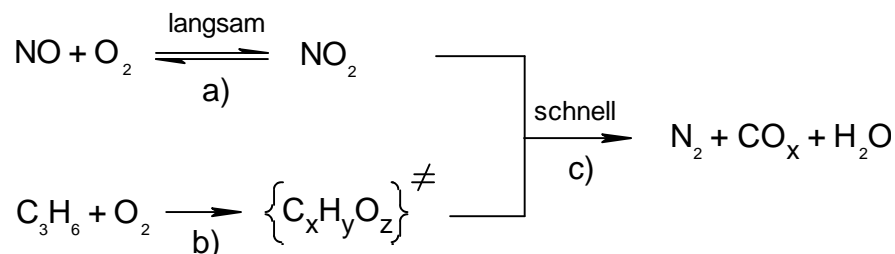


Abb. 2. Schematische Darstellung der Temperaturfenster der über TiO_2 ablaufenden Reaktionen. Exp. Bedingungen: 1000 ppm NO (NO_2), 1000 ppm C_3H_6 , 5% O_2 , GHSV=10 h^{-1} .

Auf Basis dieser Daten wird für die TiO_2 -katalysierte C_3H_6 -SCR ein Oxidations-/Reduktionsmechanismus vorgeschlagen, der die intermediäre Bildung von NO_2 beinhaltet (a), das anschließend durch eine Spezies aus partiell oxidiertem Propen $\{\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\}^\ddagger$ (b) reduziert wird. Damit läßt sich der Reaktionsablauf folgendermaßen formulieren:



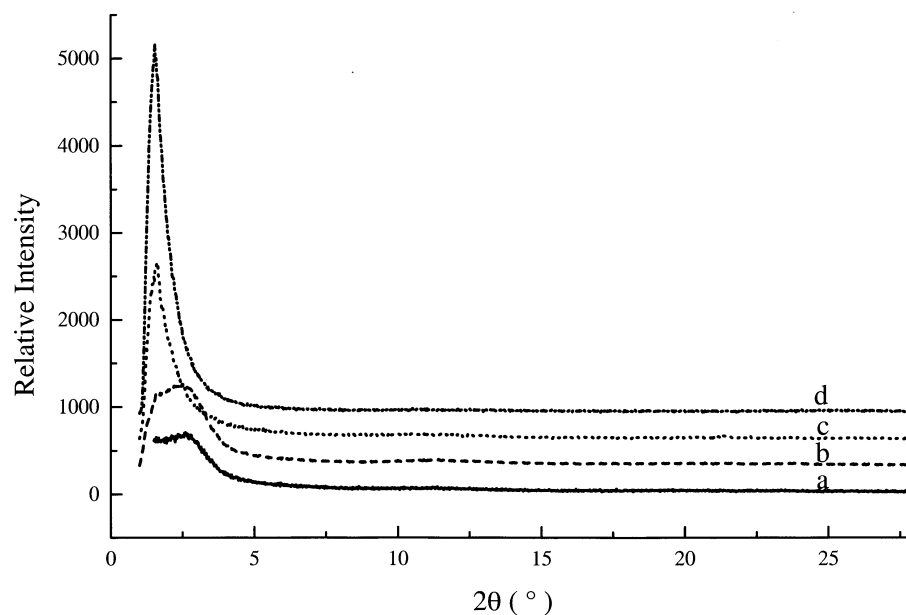
Schema 1. Postulierter Reaktionsmechanismus der C_3H_6 -SCR über TiO_2 .

Auf welche Art und Weise die in den hochaktiven Titandioxid-Sorten enthaltene Spurenbestandteile in den Reaktionsablauf eingreifen, ist noch unklar und bedarf weiterer Untersuchungen. Möglicherweise fördern bestimmte Elemente die NO-Oxidation zu NO_2 , wie dies beispielsweise durch Zusatz oxidationsaktiver Metalloxide (z.B. CeO_2 [8] oder Mn_2O_3 [9]) beschrieben wurde oder diese führen zu einer erhöhten Acidität der Oberfläche. Eine Multi-elementanalyse, die mit den TiO_2 -Sorten durchgeführt wurde, hat bisher noch zu keinem eindeutigen Ergebnis geführt, so daß eine weitere Charakterisierung durch verschiedene oberflächensensitive Verfahren (ISS, IR, ESR usw.) oder temperaturprogrammierte Methoden (z.B. NH_3 -TPD) notwendig wird. Als Resultat dieser Untersuchungen könnte Titandioxid gezielt mit diesen Elementen dotiert und damit die SCR-Aktivität weiter erhöht werden. Mit entsprechenden Untersuchungen wurde begonnen.

2.2 Untersuchungen zur Synthese von mesoporösem Titandioxid

Bei den Versuchen zur Herstellung von mesoporösem Titanoxid wurde bereits im letzten Berichtszeitraum im Gegensatz zu Niobalkoxiden bei entsprechenden Titanalkoholaten keine Wechselwirkung mit, als Templat fungierenden, langkettigen Aminen festgestellt. Das Vorhandensein von Acetylacetonat im Ti-Komplex erhöht jedoch den Lewisäurecharakter was zu einer spektroskopischen Detektierbarkeit einer Wechselwirkung mit Dodecylamin führte. Damit war eine wichtige Voraussetzung für die von Ying und Antonelli [10] propagierte neutrale Aminroute zur Erzeugung von mesoporösen Übergangsmetalloxiden

erfüllt. Dieser Syntheseweg verläuft im Gegensatz zu gängigen Routen für die Herstellung mesoporöser Silicamaterialien nicht über die Ausbildung von Micellen. Die Anwendung dieser Methode auf das System $\text{Ti}(\text{OiPr})_3(\text{acac})/n\text{-Dodecylamin}$ lieferte allerdings, wie die röntgendiffraktometrische Analyse zeigt, nur amorphes templathaltiges Titanoxid. Parallele Experimente mit $\text{Ti}(\text{OiPr})_4/n\text{-Dodecylamin}$ ergaben ebenfalls amorphes templathaltiges Titanoxid. Entsprechendes wurde von Antonelli [11] veröffentlicht. Bei Optimierungsversuchen konnte bei Vorbehandlung des Gemisches $\text{Ti}(\text{OiPr})_4/n\text{-Dodecylamin}$ im Vakuum eine Verbindung isoliert werden, deren Zusammensetzung nach Ausweis des ^1H -NMR-Spektrums und der Elementaranalyse dem Komplex $\text{Ti}(\text{OiPr})_3(\text{NHCH}_2(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_3)$ entspricht. In der Gasphase konnte Isopropanol nachgewiesen werden. Die Bildung dieser Verbindung ist ungewöhnlich, denn normalerweise werden Amidliganden bei Titankomplexen durch Alkohole verdrängt. Hier spielt möglicherweise die Isopropanol geringere Flüchtigkeit des Amines eine Rolle, so daß die Reaktion dadurch in die Richtung der von uns isolierten Verbindung verschoben wird. Die Weiterbehandlung (Hydrolyse, Alterung) dieses Precursors lieferte eine weiße Substanz, deren XRD bei einem Winkel von $2\theta = 3^\circ$ einen breiten Reflex aufweist (Abb. 3a). Offensichtlich ist das strikte



Einhalten einer 1:1 Stöchiometrie von Ti-Precursor und Templat für die Ausbildung geordneter Strukturen notwendig. Die Tatsache, dass bei dem

Abb. 3: Röntgenpulverdiffraktogramm (XRD) von a) templathaltiges TiO_2 vor der Calcinierung, b) nach Behandlung mit Phosphorsäure, c) nach Behandlung mit NaOH-Lösung, d) nach Calcinierung des reinen TiO_2 .

ursprünglich untersuchten Gemisch $\text{Ti}(\text{OiPr})_3(\text{acac})/n\text{-Dodecylamin}$ nur amorphe Proben entstanden, deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung des Amins mit dem Titanalkoxid nur eine Gleichgewichtsreaktion ist, was vermutlich zu einer bevorzugten Hydrolyse des freien Titanalkoxides führt.

Ein kritischer Punkt bei der Synthese mesoporöser Materialien ist die Entfernung des Templats. Bei thermisch stabilen Strukturen wie Silica kann dies durch Calcinieren erreicht werden. Im hier vorliegenden Fall war, wie aus der Literatur bekannt, eine hohe thermische Empfindlichkeit zu erwarten [11b]. Als Vorzug der neutralen Aminroute ist anzusehen, dass Amine bei relativ geringen Temperaturen abgebaut werden können. Die thermogravimetrische Analyse der Probe (Abb. 4a) zeigt, dass im vorliegenden Fall die Thermolyse des organischen Anteils bei Temperaturen oberhalb 200 °C einsetzt, sich aber bis in einen Temperaturbereich oberhalb 500 °C hinzieht. Der Gewichtsverlust unterhalb von 200

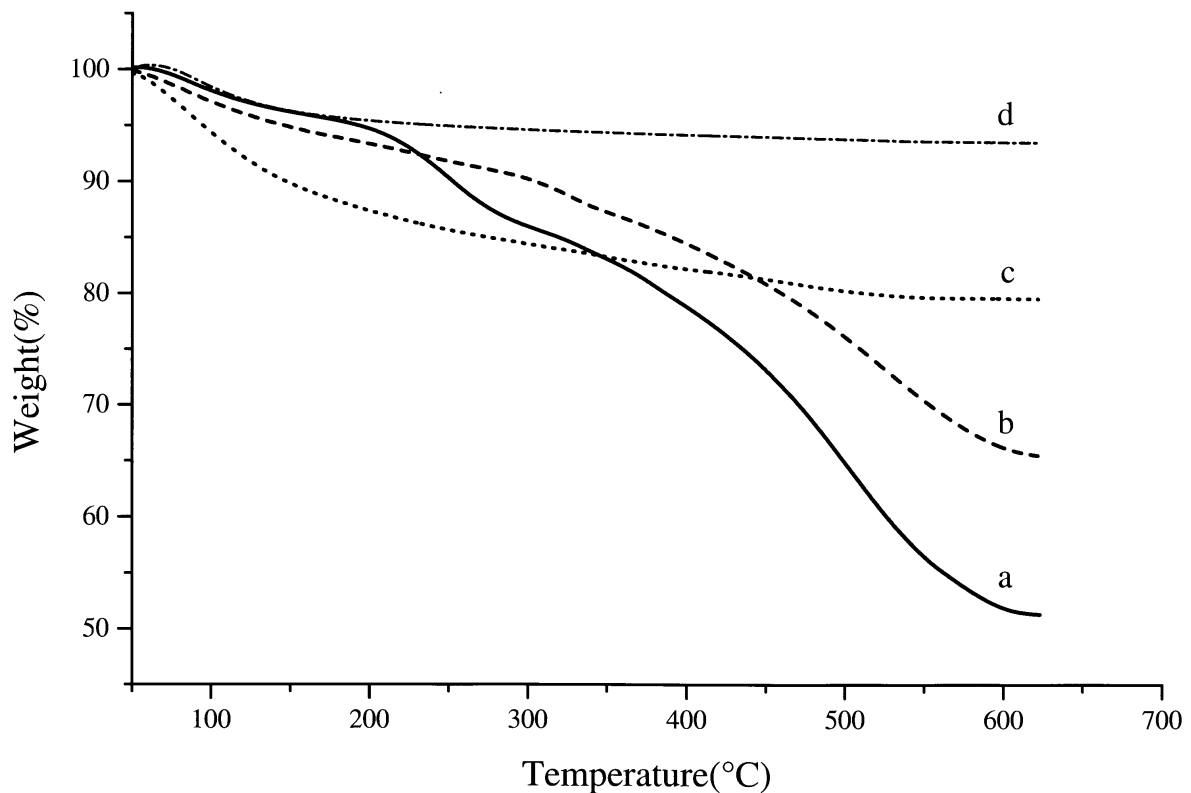


Abb. 4. Thermogravimetrische Analyse von a) templathaltiges TiO_2 , b) Probe nach Säurebehandlung, c) nach Basenbehandlung, d) reines TiO_2

von Wasser zurückzuführen. Bei diesem Temperaturbereich ist mit starken strukturellen Änderungen zu rechnen. Wie sich herausgestellt hat, ist dies insbesondere beim Calcinieren in

Material typisches Verhalten mit einer deutlichen Stufe bei relativen Drücken zwischen 0.4 und 0.9 sowie einer ausgeprägten Hysterese zwischen Adsorption und Desorption von N₂ auf. Die BET-Oberfläche beträgt 211 m²g⁻¹. Die Porenradienverteilung ist vergleichsweise eng und ergibt nach dem Barrett-Joyner-Halenda-Verfahren (BJH) eine durchschnittliche Porengröße von 6.5 nm. Thermische Belastung der Probe bei 450°C ergab kaum eine ₂-Physisorptionsmessungen zu ersehen ist (Abb. 6). Die BET-Oberfläche verringerte sich nur wenig und liegt bei 201 m²g⁻¹. Die Porenradienverteilung hat sich ebenfalls nicht wesentlich verändert und ist weiterhin bei 6.5 nm Porendurchmesser zentriert.

Wird das Titanoxid auf Temperaturen höher als 490 °C erhitzt, so tritt ein Kollaps der Struktur ein und im XRD wird die Bildung von Anatas-TiO₂ angezeigt. Eine solch hohe thermische Stabilität des hier synthetisierten Titanoxids war erstaunlich, denn reine

mesoporöse TiO_2 -Phasen sollten entsprechend den Daten aus der Literatur [11b] bei diesen Temperaturen nicht stabil sein. Eine genaue elementaranalytische Bestimmung aller im Laufe der Präparation beteiligten Elemente ergab schließlich, daß noch ein kleiner Gehalt von Na-Ionen (1-3 %)

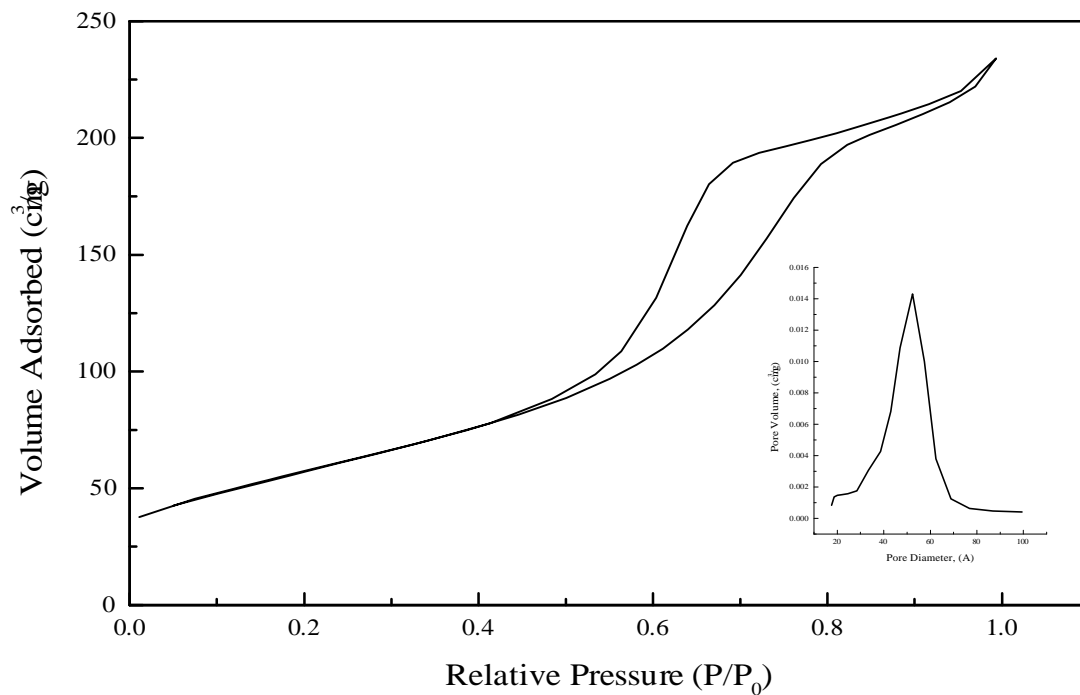


Abb. 5. N_2 -Adsorptions- und Desorptionsisotherme sowie Porendurchmesserverteilung nach BJH von basenbehandeltem TiO_2

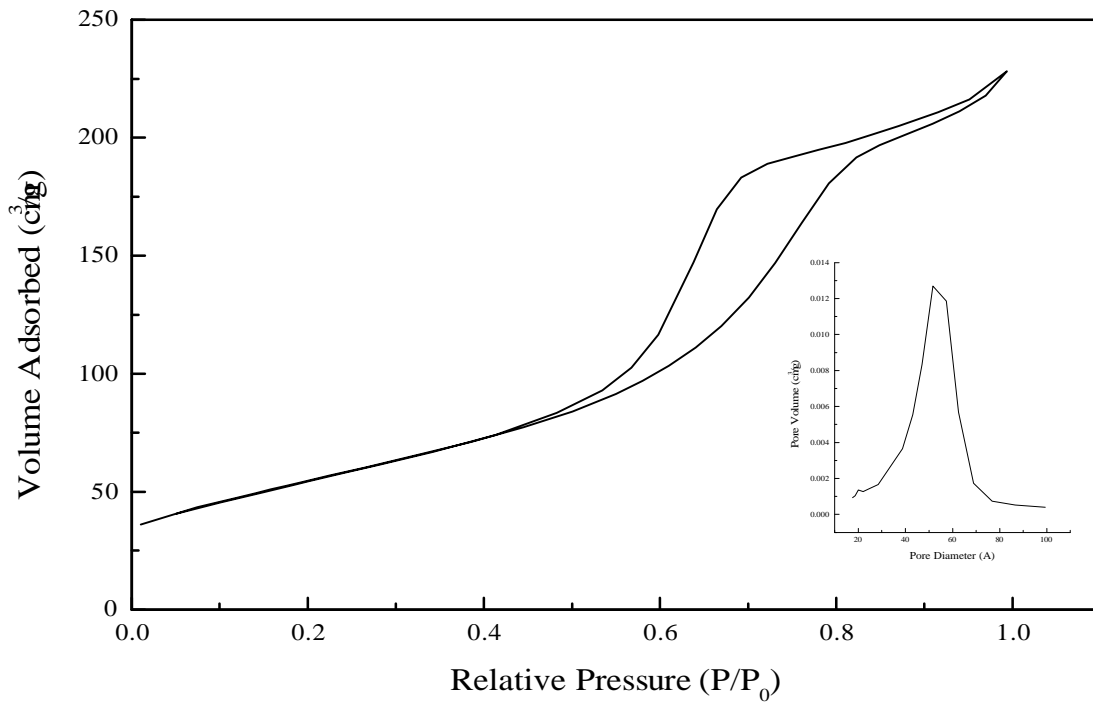


Abb. 6. N₂-Physisorption und Porenradienverteilung der basenbehandelten Probe nach 10-stündigem Calcinieren in N₂ bei 450°C.

vorhanden ist. Bei diesen Na⁺-Ionen handelt es sich nicht um Reste von Natronlauge, sondern gehören zu einer bisher noch nicht identifizierten Spezies. Durch Salzsäurebehandlung können auch diese Verunreinigungen entfernt werden, so dass die neuen Materialien einem TiO₂ mit unterschiedlichen Gehalten an H₂O entsprechen, wie an Hand der TG-Kurve (Abb. 4d) zu ersehen ist. Das XRD (Abb. 3d) liefert einen scharfen Reflex bei einem Winkel von $2\theta = 2.8^\circ$. Durch Optimierung der hier vorgestellten Synthese konnten wir inzwischen TiO₂-Proben erhalten, die aufgrund der BET-Messungen ebenfalls mesoporös sind und eine BET-Oberfläche von 461 m²/g sowie eine enge Porenverteilung mit einem Porendurchmesser von 3.4 nm aufweisen (Abb. 7). Die so hergestellten Proben sind bis 480 °C stabil.

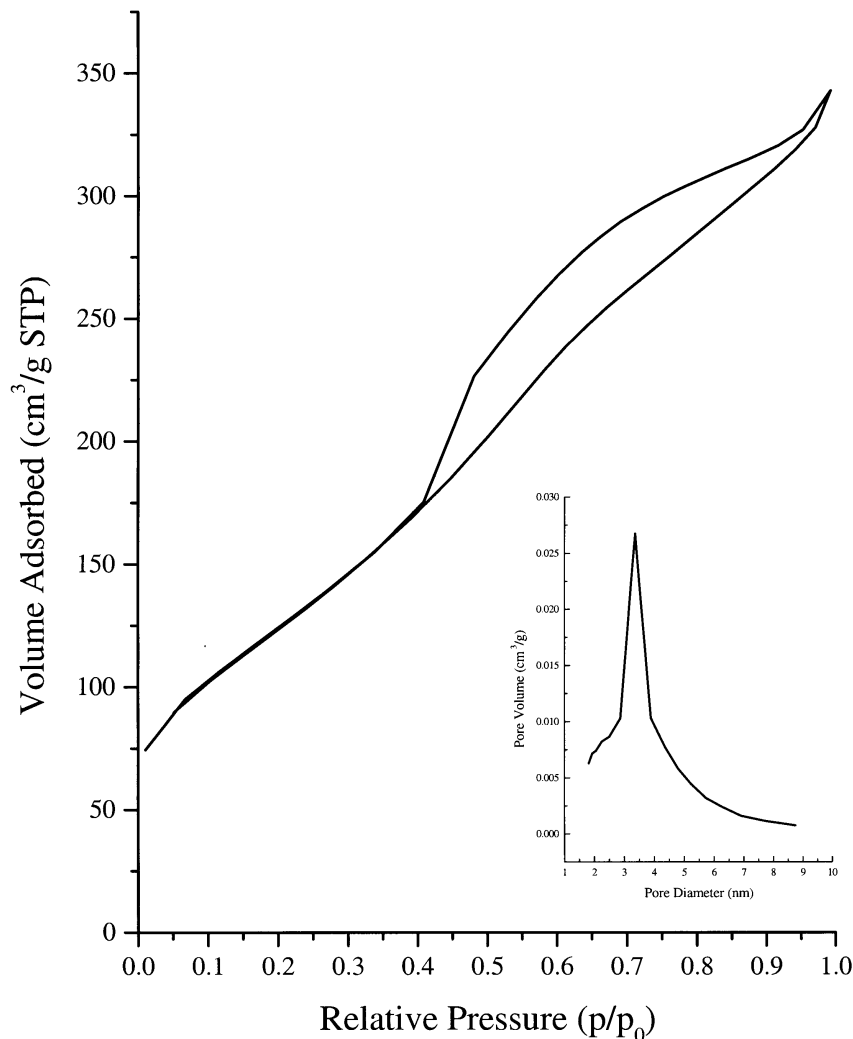


Abb. 7. N_2 -Adsorptionsisotherme und Porendurchmesserverteilung von reinem, mesoporösem TiO_2 .

Das hier vorgestellte Material ist unseres Wissens das erste thermisch stabile mesoporöse Titanoxid. Der derzeitige Stand der Arbeiten erlaubt es uns allerdings noch nicht, mesoporöses TiO_2 gezielt mit einer bestimmte Porengröße herzustellen.

3 Zusammenfassung und Ausblick

Die durchgeführten Katalysetestes mit verschiedenen TiO_2 -Sorten haben gezeigt, daß die SCR-Reaktion mit C_3H_6 als Reduktionsmittel vermutlich unter Beteiligung von NO_2 als Schlüsselintermediat abläuft, welches anschließend durch ein noch nicht identifiziertes Produkt der Propenoxidation zu N_2 reduziert wird. Da die physikalischen Größen wie die spez. BET-

Oberfläche, die Oberflächenmorphologie sowie die Kristallstruktur nur in geringem Maß als Grund für die stark unterschiedliche SCR-Aktivität der TiO₂-Proben in Frage kommen, werden noch nicht bekannte Spurenbestandteile in TiO₂ für diese Unterschiede verantwortlich gemacht. Hier werden oberflächensensitive Untersuchungsmethoden (NH₃-TPD, IR, ESR) zur Klärung dieser Frage beitragen müssen. Bei Kenntnis der aktiven Nebenbestandteile könnte Titandioxid anschließend gezielt mit diesen dotiert werden, um auf diese Weise die Aktivität zu erhöhen. Mit entsprechenden Arbeiten wurde inzwischen begonnen.

Wir konnten zeigen, daß zur Herstellung von mesoporösem TiO₂ die vorherige Bindung des Templats an den metallorganischen Titanprecursor nötig ist. Eine Kombination aus Behandlung mit Phosphorsäure, Calcinierung und Ionenaustausch mit Hydroxid-Ionen sowie die abschließende Entfernung der Natriumionen liefert ein mesoporöses TiO₂, welches eine hohe Oberfläche, enge Porenradienverteilung und vergleichsweise hohe thermische Stabilität besitzt. Versuche, das hier beschriebene mesoporöse Titanoxid in der Katalyse zu testen sind derzeit im Gange. Im weiteren Verlauf des Projekts werden Experimente durchgeführt, die es erlauben, die Porengröße der Materialien gezielt einzustellen. Es ist geplant, dies durch eine Variation der Kettenlänge des Templats bzw. Verwendung anderer Templatgruppen wie z. B. Alkohole zu erreichen. Ebenso wird weiterhin nach dem Grund für die überraschend hohe thermische Stabilität des Materials gefahndet.

4. Literatur

- [1] H. Bosch, F. Janssen, *Catal. Today* **1988**, 2, 369.
- [2] H. Hamada, *Catal. Today* **1994**, 22, 21.
- [3] M. Shelef, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 208.
- [4] M. D. Amiridis, T. Zhang, R. J. Farrauto, *Appl. Catal. B* **1996**, 10, 203.
- [5] T. Bog, Dissertation, TU München, **1999**.
- [6] N. Okazaki, T. Kohno, Y. Imizu, A. Tada, M. Iwamoto, *63rd Annual Meeting of the Chem. Soc. Jpn.* **1992**, Abstr. 2C444.
- [7] N. Okazaki, Y. Shiina, H. Itoh, A. Tada, M. Iwamoto, *Catal. Lett.* **1997**, 49, 169.
- [8] C. Yokoyama, M. Misono, *Catal. Today* **1994**, 22, 59.
- [9] A. Ueda, M. Haruta, *Appl. Catal. B* **1998**, 18, 115.
- [10] a) D. A. Antonelli, A. Nakahira, J. Y. Ying, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 3126; b) D. A. Antonelli, J. Y. Ying, *Chem. Mater.* **1996**, 8, 874.

-
- [11] a) P. T. Tanev, M. Chibwe, T. J. Pinnavaia, *Nature* **1994**, 368, 321; b) D. A. Antonelli, *Microp. Mesop. Mat.* **1999**, 30, 315.
- [12] D. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem.*, **1995**, 107, 2202.