

(19) DANMARK



(12) PATENTSKRIFT

(11) 171312 B1

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 1012/88

(51) Int.Cl.6

B 01 J 21/00

(22) Indleveringsdag: 26 feb 1988

(24) Løbedag: 11 jun 1987

(41) Alm. tilgængelig: 26 feb 1988

(45) Patentets meddelelse bkg. den: 02 sep 1996

(86) International ansøgning nr.: PCT/US87/01447

(86) International indleveringsdag: 11 jun 1987

(85) Videreførelsesdag: 26 feb 1988

(30) Prioritet: 27 jun 1986 US 879787

(73) Patenthaver: *Mobil Oil Corporation; 150 East 42nd Street; New York; NY 10017, US

(72) Opfinder: Brent Allen *Aufdembrink; US, Michael Eugene *Landis; US

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard, Lehmann & Ree A/S

(54) Lagdelt chalcogenidmateriale, katalysator indeholdende dette samt fremgangsmåde til fremstilling af dette

(56) Fremdragne publikationer

(57) Sammendrag:

1012-88

Et lagdelt produkt omfatter et lagdelt chalcogenid af mindst ét grundstof med et atomnummer på 4, 5, 12-15, 20-33, 38-51, 56-83 og større end 90, inklusive, og piller af et chalcogenid af mindst ét grundstof valgt fra grupperne IB, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIIA, VIIIA i det periodiske system, som adskiller chalcogenidlagene, idet mindst ét af chalcogenerne i det lagdelte chalcogenid og i pillerne er forskelligt fra oxygen.

Den foreliggende opfindelse angår et lagdelt chalcogenid-materiale omfattende et lagdelt chalcogenid af mindst ét grundstof med et atomnummer på 4, 9, 12-15, 20-33, 38-51, 56-83 og større end eller lig med 90, og piller af et chalcogenid af mindst ét grundstof valgt fra grupperne IB, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIIA, VIIIA i det periodiske system, som adskiller chalcogenidlagene. Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af dette chalcogenidmateriale.

10

Der kendes mange lagdelte materialer med tredimensionale strukturer, der udviser deres stærkeste kemiske binding i kun to dimensioner. I sådanne materialer dannes de stærkeste kemiske bindinger i todimensionale planer, og der dannes et tredimensionalt fast stof ved opstabling af sådanne planer oven på hinanden, idet vekselvirkningerne mellem planerne er svagere end de kemiske bindinger, der sammenholder et enkelt plan. De svagere bindinger opstår sædvanligvis ved tiltrækning mellem lagene, f.eks. hidrørende fra Van der Waals kræfter, elektrostatisk vekselvirkning og hydrogenbinding. Når den lagdelte struktur har elektronisk neutrale planer, der udelukkende samvirker gennem Van der Waals kræfter, opstår der stor glathed, når planerne glider hen over hinanden uden at støde på de energibarrierer, der opstår ved stærk binding mellem de enkelte lag. Grafit er et eksempel på et sådant materiale. Silicatlagene i en række lermaterialer holdes sammen ved elektrostatisk tiltrækning hidrørende fra ioner mellem lagene. Desuden kan hydrogenbindingsvekselvirkninger opstå direkte mellem komplementære steder på tilstødende lag, eller de kan hidrøre fra interlamellære brodannende molekyler.

30

35

Laminerede eller lagdelte materialer, såsom lermaterialer, kan modificeres, således at deres overfladeareal forøges. Især kan afstanden mellem lagene forøges væsentligt ved absorption af forskellige opkvædningsmid-

ler, såsom vand, ethylenglycol, aminer og ketoner, der indføres i det interlamellære rum og skubber lagene fra hinanden.

- 5 De interlamellære rum i sådanne lagdelte materialer er imidlertid tilbøjelige til at falde sammen, når de molekyler, der optager rummet fjernes, f.eks. når lermaterialet udsættes for høje temperaturer. Sådanne lagdelte materialer med forøget overfladeareal er derfor ikke egnede
10 til brug i kemiske processer, der indebærer endog blot moderat belastende betingelser.

- Størrelsen af adskillelsen mellem de enkelte lag kan bestemmes under anvendelse af standardteknik, f.eks. røntgendiffraktion, til bestemmelse af den basale afstand,
15 også kendt som "repetitionsafstanden" eller "d-afstanden". Disse værdier angiver afstanden mellem f.eks. den øverste kant af et lag og den øverste kant af dettes nabostillide lag. Hvis lagtykkelsen er kendt, kan afstanden
20 mellem lagene bestemmes ved subtraktion af lagtykkelsen fra den basale afstand.

- Man har på forskellig måde forsøgt at tilvejebringe lagdelte materialer med forøget afstand mellem lagene, som
25 udviser termisk stabilitet. Hovedparten af teknikken beror på indføring af et uorganisk "pilleunderstøtningsmiddel" mellem lagene i det lagdelte materiale. I US patentskrift nr. 4 216 188 beskrives eksempelvis et lermateriale, som er tværbundet med metalhydroxid fremstillet
30 ud fra en stærkt fortyndet kolloid opløsning indeholdende fuldt adskilte enhedslag og et tværbindingsmiddel omfattende en kolloid metalhydroxidopløsning. Ved denne fremgangsmåde er det imidlertid nødvendigt at arbejde med en stærkt fortyndet opløsning af leret (mindre end 1
35 g/liter) for at tilvejebringe fuld separering af lagene før inkorporering af pilleopbygningsmaterialet og positivt ladede arter af tværbindingsmidler.

I US patentskrift nr. 4 248 739 beskrives stabil pilleunderstøttet ler fremstillet ud fra ler af smectit-typen omsat med kationiske metalkomplekser af metaller, såsom aluminium og zirconium. De fremkomne produkter udviser stor adskillelse mellem lagene og termisk stabilitet.

I US patentskrift nr. 4 176 090 beskrives et lermateriale, hvor der mellem lagene er anbragt polymere kationiske hydroxymetalkomplekser af metaller, såsom aluminium, zirconium og titan. Afstande mellem lagene på op til 1,6 nm nævnes, skønt eksemplerne på calcinerede prøvematerialer kun udviser afstande, som er begrænset til ca. 0,9 nm. Disse afstande er i hovedsagen konstante og relaterede til den specifikke størrelse af hydroxymetalkomplekset.

Siliciumholdige materialer må anses for at være særdeles ønskelige arter af pilleunderstøtningsmidler pga. disses fortræffelige termiske stabilitetsegenskaber. I US patentskrift nr. 4 367 163 beskrives en lertype med indskudt siliciumdioxid, som er fremstillet ved imprægnering af et lersubstrat med en siliciumholdig forbindelse, f.eks. et ionisk siliciumkompleks, f.eks. siliciumacetylacetonat, eller en neutral forbindelse, såsom SiCl_4 . Før eller under siliciumimprægneringen kan lermaterialet opkvældes med et passende polært opløsningsmiddel, f.eks. methylenchlorid, acetone, benzaldehyd, tri- eller tetraalkylammoniumioner eller dimethylsulfoxid. Ved denne fremgangsmåde synes der imidlertid kun at blive dannet et monolag af indskudt siliciumdioxid, hvilket fører til et produkt med en lille afstand mellem lagene på 0,2-0,3 nm, bestemt ved røntgendiffraktion.

På trods af den oven for citerede kendte teknik beskriver en række pilleunderstøttende lagdelte materialer, foreligger der stadig et behov for tilvejebringelse af alternative pilleunderstøttede lagdelte materialer, som

giver fagmanden et bredere spektrum af materialer at vælge imellem samt mulighed for ved kontrolleret indføring af forskellige metalatomer i det lagdelte materiale at tilvejebringe katalytisk aktive steder i materialet med henblik på at opnå en katalysator med optimal aktivitet for en given proces, og som samtidigt er i besiddelse af en så høj termisk og hydrotermisk stabilitet, at det er velegnet som katalysator eller katalysatorbærer i forbindelse med carbonhydridomdannelsesprocesser, såsom krakning og hydrokrakning.

Det har nu overraskende vist sig, at ovennævnte behov kan tilfredsstilles med et lagdelt chalcogenidmateriale omfattende et lagdelt chalcogenid af mindst ét grundstof med et atomnummer på 4, 5, 12-15, 20-33, 38-51, 56-83 og større end 90, inklusive, og piller af et chalcogenid af mindst ét grundstof valgt fra grupperne IB, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA, VB, VIA, VIIA, VIIIA i det periodiske system, jvf. Fisher Scientific Co., Cat. No. 5-702-10, 1978, som adskiller chalcogenidlagene, og som er ejendommeligt ved, at mindst ét af chalcogenerne i det lagdelte chalcogenid og i pillerne er forskelligt fra oxygen.

Pillerne er fortrinsvis fremstillet af et polymert chalcogenid, og dette produkt har en d-afstand på mindst 2 nm.

I den foreliggende sammenhæng anvendes betegnelsen "chalcogenid" til at betegne elementer af gruppen bestående af oxider, sulfider, selenider, tellurider og polonider af grundstoffer, som ikke tilhører gruppe VIB. I den foreliggende sammenhæng anses polymere chalcogenider for at omfatte chalcogenider af to eller flere repetitionsenheder, fortrinsvis af tre eller flere repetitionsenheder. Polymerisationsgraden af det interspatiale polymere chalcogenid antages at påvirke den endelige adskillelse mellem lagene i det lagdelte produkt.

Det skal bemærkes, at udtrykket "lagdelt" chalcogenid eller oxid i den foreliggende sammenhæng anvendes i dets almindeligt accepterede betydning, idet det refererer til et materiale, som består af en mangfoldighed af adskilte chalcogenid- eller oxidlag, der kan forskydes bort fra hinanden, således at afstanden mellem nabostillede lag forøges. En sådan forskydning kan måles ved røntgendiffraktionsteknik og/eller ved rumvægtsmålinger.

- 10 Den foreliggende opfindelse angår endvidere en fremgangsmåde til fremstilling af et lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 1, som er ejendommelig ved, at den omfatter trin, hvor man starter med et lagdelt chalcogenid af mindst ét grundstof med et atomnummer på 4, 5, 12-15, 20-15 33, 38-51, 56-83 og større end 90, inklusive, som har dermed associerede anioniske steder, foretager en fysisk adskillelse af lagene i det lagdelte chalcogenid ved indføring af en organisk kationisk forbindelse mellem lagene ved de anioniske steder, indfører en forbindelse, som kan 20 omdannes til et chalcogenid, mellem de adskilte lag i det lagdelte chalcogenid, og derpå omdanner denne forbindelse til chalcogenidpiller, som adskiller nabostillede lag i det lagdelte chalcogenid, idet mindst ét af chalcogenerne i det lagdelte chalcogenid og i chalcogenidpillerne er 25 forskelligt fra oxygen.

Opfindelsen angår yderligere et katalysatormateriale omfattende et chalcogenidmateriale ifølge krav 1 samt et matrixmateriale.

- 30 Den foreliggende opfindelse er særdeles nyttig, idet den åbner mulighed for fremstilling af lagdelte chalcogenidmaterialer med relativt stor interplanær afstand (d-afstand), dvs. større end 1 nm, fortrinsvis større end 2 nm og op til eller endog over 3 nm. Disse materialer kan 35 udsættes for belastende betingelser, f.eks. betingelser som mødes ved calcinering, f.eks. ved temperaturer på ca.

450 °C i ca. to eller flere timer, f.eks. fire timer, i nitrogen eller luft, uden betydelig formindskelse, f.eks. mindre end ca. 10 %, af afstanden mellem lagene. Desuden kan sådanne lagdelte chalcogenider fremstilles uden den voldsomme fortynding, der ofte er nødvendig for at få indført det interspatiale materiale under anvendelse af den kendte teknik. Endelig kan størrelsen af det i slutproduktet indeholdte interspatiale chalcogenid varieres i betydelig grad, fordi chalcogenid-prækursorforbindelsen indføres i en elektrisk neutral form, således at mængden af det i det lagdelte chalcogenid inkorporerede interspatiale materiale ikke afhænger af ladningstætheden af det som adgangsprøvet anvendte lagdelte chalcogenid. Ladningstætheden bør tages i betragtning ved bestemmelse af egnetheden af den kationiske forbindelse, der indføres mellem lagene ved fremgangsmåden med henblik på at forøge afstanden mellem lagene inden pilleopbygningen.

Det andet chalcogen i det lagdelte chalcogenid og chalcogenidpillerne er fortrinsvis oxygen.

Det ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen anvendte lagdelte chalcogenidudgangsmateriale indeholder anioniske steder med associerede interspatiale kationer. Sådanne kationer kan omfatte hydrogenioner, hydroniumioner, aluminiumioner og alkalimetalkationer. Udgangsmaterialet behandles med et "ekspansionsmiddel" omfattende et kilde-materiale til en organisk kation, f.eks. en organoammoniumkation, for at tilvejebringe en udbytning af eller addition til de mellem lagene liggende kationer i udgangsmaterialet, hvorved der tilvejebringes en adskillelse af lagene i dette. Når de mellem lagene liggende kationer f.eks. er hydrogen- eller hydroniumioner, kan kildematerialet for den organiske kation omfatte en neutral forbindelse, f.eks. en organisk amin, der omdannes til en kationisk analog forbindelse under "ekspansionsbehandling". I visse tilfælde kan det være ønskeligt at

fjerne overskydende ekspansionsmiddel, som ikke bindes elektrostatisk i det lagdelte udgangsmateriale, idet man herved åbner mulighed for større efterfølgende tilførsel af chalcogenidprækursor. En sådan fjernelse kan gennemføres ved udvaskning af ekspansionsmidlet med et passende opløsningsmiddel.

Den ovenfor omtalte behandling fører til dannelse af et lagdelt metalchalcogenid med forøget afstand mellem lagene, afhængigt af størrelsen af den indførte organiske kation. Ved en udførelsesform gennemføres en række udbytninger med organisk kation. En organisk kation kan f.eks. udbyttes med en anden organisk kation med større størrelse, således at afstanden mellem lagene forøges trinvis. Kontakten mellem det lagdelte oxid og "hævemidlet" gennemføres fortrinsvis i vandigt medium, således at vand indføres i området mellem lagene i det ekspanderede chalcogenid.

Efter ionbytningen behandles det ekspanderede materiale med en forbindelse, der, fortrinsvis ved hydrolyse, kan omdannes til chalcogenidpiller, som adskiller substratlagerne. Når behandlingen omfatter hydrolyse, kan denne f.eks. gennemføres under anvendelse af det vand, der allerede foreligger i det med den organiske forbindelse ekspanderede chalcogenidmateriale. I dette tilfælde kan hydrolysegraden modificeres ved variation af tørringsgraden af det ekspanderede materiale før tilsætningen af prækursoren for det polymere chalcogenid.

Den mellem lagene anbragte organiske kation skal fortrinsvis have den egenskab, at den kan fjernes fra det lagdelte chalcogenidmateriale uden væsentlig forstyrrelse eller fjernelse af det interspatiale chalcogenid eller dettes prækursor. Organiske kationer, f.eks. n-octylammonium, kan f.eks. fjernes ved behandling ved forhøjet temperatur, f.eks. calcinering i nitrogen eller luft, eller

ved kemisk oxidation, fortrinsvis efter at den interspatiale chalcogenidprækursor er blevet omdannet til chalcogenidpiller.

- 5 Produkterne ifølge opfindelsen, især de calcinerede, udviser et stor overfladeareal, f.eks. større end 200, 400 eller endog 600 m²/g, samt termisk og hydrotermisk stabilitet, der gør disse produkter særdeles velegnede som katalysatorer eller katalytiske bærere for carbonhydridomdannelsesprocesser, f.eks. krakning og hydrokrakning.

- De ifølge opfindelsen anvendte lagdelte chalcogenider er lagdelte chalcogenider af grundstoffer med et atomnummer på 4, 5, 12-15, 20-33, 38-51, 56-83 og større end 90. Når chalcogenet i pillerne ikke er oxygen, er det lagdelte chalcogenid fortrinsvis et oxid. Egnede oxider er oxider af aluminium og silicium, såsom lerarter, f.eks. bentonit. Det lagdelte chalcogenid er imidlertid fortrinsvis "ikke-opkvældeligt", hvorved det adskiller sig fra gængse lerarter, som indeholder octaedrisk koordinerede metaloxidplaner bundet til tetraedrisk koordinerede siliciumdioxidplaner, og som undergår betydelig opkvældning, undertiden i praktisk taget ubegrænset grad, når de bringes i kontakt med vand. Anvendt i relation til et lagdelt chalcogenidmateriale defineres udtrykket "ikke-opkvældeligt" til betegnelse af et lagdelt chalcogenidmateriale, som udviser en forøgelse af d-afstanden, der ikke overstiger 0,5 nm, sammenlignet med materialet før behandling, når det bringes i kontakt med mindst 10 g vand pr. g lagdelt chalcogenid ved 23 °C i 24 timer. Til disse materialer hører H₂Ti₃O₇, Na₂Ti₃O₇ og KTiNbO₅ samt visse lagdelte silicater, f.eks. magadiit, natrosilit, kenyait, makatit, nekoit, kanemit, okenit, dehayelit, mackdonaldit og rhodesit, som, i modsætning til opkvældelige lertyper, mangler octaedriske planer, dvs. planer sammensat af atomer, der er octaedrisk koordinerede med oxygenatomer.

I visse tilfælde har det vist sig fordelagtigt at behandle disse lagdelte silicater ved at bringe dem i kontakt med et eller flere polære organiske opløsningsmidler eller vand før eller under udbytningen med kildematerialet til den organiske kation. Det anvendte polære organiske opløsningsmiddel skal udvise et elektrisk dipolmoment i gasfasen på mindst 3,0 Debye (D), fortrinsvis mindst 3,5 og særligt foretrukket mindst ca. 3,8 D. Eksempler på egnede organiske opløsningsmidler er dimethylsulfoxid (DMSO) og dimethylformamid (DMF). En tabel med udvalgte organiske forbindelser og disses elektriske dipolmomenter kan findes i CRC Handbook of Chemistry and Physics, 61st. Edition, 1980-1981 på side E-64 - E-66.

Ved en foretrukken udførelsesform er udgangsmaterialet et lagdelt chalcogenid, fortrinsvis et oxid, af et metal fra gruppe VIA, såsom titan, zirconium og hafnium, idet et lagdelt titanat, f.eks. et trititanat, såsom $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, er særligt foretrukket. Trititanater er handelsgængse materialer, hvis struktur består af anioniske planer af titanocetaedre med alkalimetalkationer mellem lagene, som kan udbyttes med interspatiale H^+ - og H_3O^+ -ioner. En fremgangsmåde til fresmtilling af sådanne materialer findes i US patentskrift nr. 2 496 993. Det er kendt, at afstanden mellem lagene i $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ kan forøges ved erstatning af natriumioner mellem lagene med større octylammoniumioner, jvf. Weiss et al., Angew. Chem/72 Jahrg. i 1960/Nr/2, side 413-415. Trititanatet indeholdende den organiske forbindelse er imidlertid stærkt følsomt over for varme, som kan fjerne det organiske materiale og forårsage kollaps af den lagdelte struktur. Ifølge den foreliggende opfindelse tilvejebringes et stabilt polymert chalcogenid, fortrinsvis omfattende et grundstof valgt fra gruppen bestående af silicium, germanium, tin og bly, f.eks. polymersiliciumdioxid, mellem nabostillede lag, hvilket resulterer i et varmestabilt

materiale, som praktisk taget holder afstanden mellem lagene ved calcinering.

- 5 Ved en anden foretrukken udførelsesform er chalcogenid-udgangsmaterialet et lagdelt silicat uden octaedriske planer, enten i naturlig eller syntetisk form, såsom megadiit, kenyait eller makatit, som kan indeholde grundstoffer forskellige fra silicium, og som kan indgå i tetraedrisk koordination i gitteret, f.eks. Al, B, Co, Cr, Fe, Ga, In, Ni og Zr. Sådanne lagdelte silicater kan fremstilles ved samkrystallisation i nærværelse af de nødvendige tetravalente ikke-siliciumgrundstoffer, idet ikke-silicium-grundstoffer, der allerede foreligger i det lagdelte silicats krystalgitter alternativt kan substitueres med et tetrakoordineret grundstof. For eksempel kan kenyait indeholdende bor i krystalgitteret efter behandling af aluminiumnitrat føre til en kenyait, som indeholder aluminium i krystalgitteret.
- 10
- 15
- 20 Ved en anden udførelsesform for den foreliggende opfindelse fremstilles syntetiske magadiit-type-materialer, som indeholder piller dannet af ikke-oxidiske polymere chalcogenider. Syntetisk magadiit fremstilles uden vanskelighed ad hydrotermisk vej ud fra en vandig reaktionsblanding indeholdende billige kildematerialer til siliciumdioxid og en alkalimetahydroxid-base. Tetrakoordinerede grundstoffer forskellige fra silicium, f.eks. valgt fra gruppen bestående af Al, B, Cr, Fe, Ga, Co, In, Ni og Zr, kan tilsættes reaktionsblandingen ved fremstilling af syntetiske lagdelte silicater af magadiit-typen. Sådanne grundstoffer vælges fortrinsvis fra gruppen bestående af Al og Fe. Man kan også tilsætte reaktionsblandingen et organisk styremiddel. Reaktionsblandingen til syntetiske materialer af magadiit-typen kan beskrives ved følgende molforhold:
- 25
- 30
- 35

$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ = 10 til uendelig, hvor X kan være Al, B, Cr, Co, Fe, Ga, og/eller Ni

5 $\text{M}^+\text{OH}^-/\text{SiO}_2$ = 0 til 0,6, (fortrinsvis 0,1-0,6) M = et vilkårligt alkalimetal

$\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ = 8 - 500

10 R/SiO_2 = 0 - 0,4

hvor R er en organisk forbindelse, såsom benzyltriethylammoniumchlorid, benzyltrimethylammoniumchlorid, di-benzylldimethylammoniumchlorid, N,N'-dimethylpiperazin, triethylamin eller andre kvaternære forbindelser eller
15 heterocycliske aminer.

Reaktionsblandingen kan holdes ved en temperatur på 100-200 °C i et hvilket som helst tidsrum fra 1 til 150 dage, hvorved der dannes et produkt med følgende sammensætning:

20 % N = 0 - 3, f.eks. 0 til 0,3

$\text{SiO}_2/\text{X}_2\text{O}_3$ = 10 til uendelig, hvor X kan foreligge i tetraedrisk eller octaedrisk position

25 $\text{M}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ = 0 til 0,5, f.eks. 0,05 - 0,1

Det således fremstillede syntetiske lagdelte silicatmateriale har et lille overfladeareal. Indføring af piller af
30 et ikke-oxidisk chalcogenid kan forøge overfladearealet af disse materialer. Ved en anden foretrukken udførelsesform for den foreliggende opfindelse fremstilles syntetiske materialer af kenyait-typen, som indeholder piller af ikke-oxidiske polymere chalcogenider. Kenyait, en lagdelt
35 kiselsyre, som findes i naturen som et natriumsalt $\text{Na}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}\text{H}_2\text{O}$, kan i laboratoriet fremstilles i kaliumformen $\text{K}_2\text{Si}_{22}\text{O}_{45}^{10}\text{H}_2\text{O}$. Syntetisk kenyait kan uden vanske-

lighed fremstilles hydrotermisk ud fra en reaktionsblanding indeholdende billige kildematerialer til siliciumdioxid og base, fortrinsvis KOH. Igen kan man tilsætte tetrakoordinerede grundstoffer forskellige fra silicium, især B, Al og Zr, til reaktionsblandingen til fremstilling af syntetiske lagdelte silicater af kenyaitypen. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ og aluminium-tri-sec-butoxid er egnede reagenser til indførelse af tetrakoordinerede ikke-siliciumgrundstoffer i kenyaityp-krystalstrukturen.

Ved en anden udførelsesform for den foreliggende opfindelse fremstilles porøse molekylsigtematerialer med stort overfladeareal ud fra lagdelte ikke-oxidiske overgangsmetalchalcogenider. Disse har særlig interesse, idet de kan indeholde overgangsmetalatomer med partielt opfyldte d-orbitaler, som kan føre til metal-metal-binding i lagene og derfor usædvanlig katalytisk kemi.

Eksempler på lagdelte overgangsmetalchalcogenider er velkendte. Strukturen af disse materialer og indskydning af alkali- og jordalkalimetallioner i disse er beskrevet i Schollhorn, R.; Meyer, H., Mat. Res. Bull. 1974, 9, 1237 og Jacobson A. J., "Intercalation Chemistry" Academic Press, N.Y., 1982, side 229. Organoammoniumioner kan også findes i området mellem lagene i disse materialer som beskrevet i Schollhorn R., Zagefka H., Butz T., Lerf A., Mat. Res. Bull. 1979, 14, 239; Schollhorn R., Sick E., Lerf A. Mat. Res. Bull. 1975, 10, 1005; Weiss A. og Ruthardt R., Z. Natur. Forsch., 1973, 286, 249 og Schollhorn R., Sick E., og Weiss A, Z Natur. Forsch., 1973 286, 168.

Egnede lagdelte overgangsmetalchalcogenider kan have den empiriske formel MX_2 , hvor X er valgt fra gruppen bestående af S, Se og Te, medens M er et overgangsmetal valgt fra grupperne IVA, IVB, VA, VIA, VIIA og VIIIA i det periodiske system. M er fortrinsvis valgt fra gruppen

bestående af Ti, Zr, Hf (gruppe IVA), Sn, Pb (gruppe IVB), V, Nb, Ta (gruppe VA), Mo, W (gruppe VIA), Tc, Re (gruppe VIIA) og Pt (gruppe VIIIA). M kan foreligge i oktaedrisk koordination og/eller i trigonal prismatisk koordination med X-atomerne. X er fortrinsvis S, således at TiS_2 er et lagdelt materiale, der er særligt velegnet til den foreliggende opfindelse.

Disse lagdelte metaldichalcogenidmaterialer er sædvanligvis elektrisk neutrale. De kan imidlertid reduceres, f.eks. ved kontakt med et vandigt alkalimetalsalt, der fungerer som reduktionsmiddel, f.eks. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, når der er tale om MS_2 -materialer. Andre reduktionsmidler kan omfatte alkalimetalsalte af borhydrid eller sulfid. Reduktionen af det lagdelte materiale fører til dannelse af en negativ ladning på hvert lag, som afbalanceres ved tilstedeværelsen af alkalimetalioner mellem lagene. Påfølgende behandling med ekspansions- eller hævemidler, især af den kationiske type, kan forøges betydeligt ved denne reduktionsbehandling. Der kan imidlertid forekomme betydelig absorption af et neutralt opkvædningsmiddel med MX_2 -materialer, endog uden en sådan reduktion. Mængden af opkvædningsmiddel, f.eks. n-alkylamin, der inkorporeres i det lagdelte materiale, kan være afhængig af arten af metalatomet i laget, dvs. af det lagdelte materials elektroniske båndstruktur. Dette kan også påvirke den mængde prækursor til det polymere chalcogenid, f.eks. en prækursor til et polymert oxid, såsom tetraethylorthosilicat, der senere kan sorberes mellem lagene.

Lagdelte metaldichalcogenider, MX_2 , der er pilleunderstøttet ved den her omhandlede fremgangsmåde, især sådanne, hvor X er svovl, anses for egnede til brug ved oliebehandling, især i forbindelse med fjernelse af heteroatomer fra resid-udgangsmaterialer.

Andre lagdelte oxidmaterialer, der er egnet til anvendelse ved den her omhandlede opfindelse er et Perovskit-relateret lagdelt oxid. Perovskit-relaterede lagdelte oxider tilhører den kendte teknik og er f.eks. beskrevet af Dion M, Ganne M., Tournoux M, i Mat. Res. Bull, 1981, 16, 1429; Galasso F., "Structure, Properties and Preparation of Perovskit Type Compounds", Pergamon Press, 1969; og Jacobson et al, Inorg. Chem., 1985, 24, 3727. Disse materialer samt deres organisk opkvældede analoge, f.eks. octylamin-opkvældede, er beskrevet i US patentskrift nr. 4 593 013. Sådanne materialer kan behandles ved den her omhandlede fremgangsmåde til inkorporering af piller af ikke oxidiske chalcogenider.

De ifølge opfindelsen anvendte Perovskit-relaterede lagdelte oxider kan repræsenteres ved formelen $M_m[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$, skønt varianter af denne formel med oxygenunderskud er kendte. Disse forbindelser kan også anvendes. I denne formel er M en ladningsafbalancerende interspatial kation. $[A_{n-1}B_nO_{3n+1}]$ repræsenterer et Perovskit-lignende lag, hvor A er et eller flere metalatomer, der kan besætte 12-koordinerede positioner, medens B er et metalatom, der kan besætte 6-koordinerede positioner, m er større end 0, fortrinsvis mindre end eller lig med 1, medens n er større end eller lig med 2, fortrinsvis 3-7. Ethvert lag omfatter et kubisk arrangement af hjørnedelte BO_6 -octaedre, hvor A besætter en 12-koordineret position i centret af hver kubus. I den foreliggende sammenhæng omfatter udtrykket "kubisk arrangement" ethvert generelt kubisk eller pseudokubisk arrangement.

Tykkelsen af hvert lag udtrykt som BO_6 -octaedre betegnes med n. Lagene kan med andre ord variere i tykkelse f.eks. mellem 3 og 7 BO_6 -octaedre, afhængigt af det Perovskit-lignende lagdelte materiale. Perovskit-lignende lagdelte materialer behandlet ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen har fortrinsvis lag med en lav ladningstæthed, såle-

des at de udviser de ionbytningssegenskaber, der er nødvendige til inkorporering af de mere almindelige ekspansions- eller hævemidler, før prækursoren til det polymere chalcogenid indskydes. Skønt visse Perovskit-lignende lagdelte materialer har en ladningstæthed pr. formelenhed på to eller mere, har de ved den her omhandlede fremgangsmåde behandlede Perovskit-lignende lagdelte materialer fortrinsvis en ladningstæthed på en eller mindre. Det er imidlertid muligt, at et ekspansionsmiddel med passende form og ladning kan udbyttes med interspatiale kationer i materialer, hvor m er mindre end 1.

M i den ovenfor angivne Perovskit-formel kan være en monovalent, divalent eller trivalent kation, fortrinsvis en monovalent kation valgt fra gruppen bestående af Li, Na, K, Rb, Cs, NH_4 og H, medens A kan være en eller flere mono-, di- eller trivalente kationer valgt fra gruppen bestående af gruppe IA, IIA, IIIB samt lanthaniderne, medens B kan være et eller flere overgangsmetaller valgt blandt Re og grupperne IVB, VB og VIB. Ved en foretrukken udførelsesform kan A_{n-1} være $\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}$, medens B er Nb, således at Perovskit-lagene med andre ord er repræsenteret ved formlen $\text{Ca}_2\text{Na}_{n-3}\text{Nb}_n\text{O}_{3n+1}$. I sådanne tilfælde er M fortrinsvis K, og n er fortrinsvis 3, dvs.

$\text{KCa}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$.

Under fremstillingen af et pilleunderstøttet Perovskit-relateret lagdelt oxid ifølge opfindelsen har det vist sig fordelagtigt at gennemføre opkvældningstrinnet under anvendelse af en kationisk forbindelse eller en prækursor til disse ved temperaturer over omgivelsestemperaturer, f.eks. ved 70-110 °C, f.eks. ca. 100 °C. Den interspatiale ikke-oxidiske prækursor til det polymere chalcogenid indføres ligeledes fortrinsvis i det lagdelte oxid ved temperaturer over omgivelsernes temperatur, f.eks. ved 70-100 °C, f.eks. fra ca. 80 til 90 °C.

Andre egnede lagdelte oxider er lagdelte metaloxider, hvor hvert lag har den almene formel $[M_x \square_y Z_{2(x+y)} O_4]^{q-}$, hvor M er mindst ét metal med valensen n, hvor n er et helt tal mellem 0 og 7, $\square$ betegner en vakant position, Z er et tetravalent metal, fortrinsvis titan, og hvor

$$q = 4y - x(n - 4), \text{ fortrinsvis } 0,6 - 0,9 \text{ og}$$

$$0 < x + y < 2$$

10

Mellem lagene i oxidet vil der forefindes ladningsafbalancerende kationer A med ladningen m, hvor m er et helt tal mellem 1 og 3, fortrinsvis 1. A er fortrinsvis en stor alkalimetalkation valgt fra gruppen bestående af Cs, Rb og K, og M er mindst én divalent eller trivalent metalkation valgt fra gruppen bestående af Mg, Sc, Mn, Fe, Cr, Ni, Cu, Zn, In, Ga og Al. M kan for eksempel være både In og Ga. Strukturmæssigt set består disse blandede metaloxider af lag af $M_x \square_y Z_{1-x-y} O_6$ -octaedre, som er trans-kantdelte i en dimension og cis-kantdelte i en anden dimension, således at der dannes dobbelte octaedriske lag, der er adskilt med A-kationer i den tredje dimensions retning. Titanometallat-materialer med denne formel kan fremstilles ved højtemperatursmeltnings af en blanding af 1) kildemateriale til metaloxid (M), 2) alkalimetalscarbonat eller -nitrat og 3) titandioxid, eller ved smeltning af en blanding af alkalimetallmetallat og titandioxid. En sådan smeltning kan gennemføres i luft i keramiske digler ved temperaturer mellem 600 og 1100 °C efter grundig formaling af udgangsmaterialerne til en homogen blanding. Det fremkomne produkt formales til 20-250 mesh, fortrinsvis ca. 100 mesh før de trin, hvor der foretages opkvældning med organisk materiale og indføring af polymert chalcogenid. Det formalede lagdelte titanometallatmateriale behandles derpå med et "ekspansionsmiddel" som tidligere beskrevet, f.eks. med et vandigt alkylammoniumhalogenid, f.eks. octylammoniumchlorid.

Det har vist sig nødvendigt at holde en lav hydrogenionkoncentration for at hindre dekomponering af titanometallatstrukturen samt for at hindre den foretrukne sorption af hydrogenioner fremfor ekspansionsmidlet. Et
5 pH-interval på 6-10, fortrinsvis 7-8,5, anvendes almindeligvis under behandlingen med ekspansionsmidlet. Efter denne behandling har det vist sig fordelagtigt at udvaske overskydende ekspansionsmiddel under anvendelse af et passende opløsningsmiddel efterfulgt af vask med vand før
10 behandlingen med chalcogenid-prækursoren. En sådan vask tillader større inkorporering af chalcogenid-prækursor i det lagdelte titanometallat, medens vandbehandlingen fører til indtrængning af vand mellem lagene, hvilket bidrager til hydrolysen af prækursoren.

15 Yderligere beskrivelse af de lagdelte titanometallat-udgangsmaterialer samt fremgangsmåder til disses fremstilling kan findes i følgende referencer:

20 Reid, A.F.; Mumme, W.G.; Wadsley, A.D. Acta Cryst. (1968), B24, 1228; Groult, D.; Mercy, C.; Raveau, B. J. Solid State Chem. 1980, 32, 289; England, W.A.; Burkett, J.E.; Goodenough; J.B., Wiseman, P. J. J. Solid State Chem. 1983, 49 300.

25 Anvendelse af de ovenfor beskrevne lagdelte metaloxider som lagdelte metalchalcogenider ifølge opfindelsen tillader indføring af forskellige metalatomer i det behandlede lagdelte chalcogenidmateriale, således at der kan
30 inkorporeres potentielt katalytisk aktive steder i selve det stabile chalcogenidlag. Desuden kan der tilsættes variable mængder metalatomer til tilvejebringelse af en katalysator med optimal aktivitet for en given proces. Den uendelige trans-kantdelte lagstruktur af titanometal-
35 laterne kan, i modsætning til den forskudte 3-blok-struktur af $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$, reducere eller eliminere forskydningen af lagene, der fungerer som en mulig mekanisme for ter-

misk eller hydrotermisk dekomponering af det calcinerede indskudte materiale. Disse titanometallatmaterialer kan besidde endog større termisk stabilitet end silicotitanat-molekylsigter. Desuden kan den variable ladningstæthed på oxidlaget, som er mulig for disse lagdelte metaloxidmaterialer pga. de forskellige oxidationstilstande for det inkorporerede metalatom samt den varierende støkiometri, åbne mulighed for variation i mængden af den organiske kationiske forbindelse, der kan indføres i materialet. Herved tilvejebringes atter variation af den endelige koncentration af chalcogenidpillerne mellem lagene i slutproduktet.

Ved den her omhandlede fremgangsmåde behandles det lagdelte chalcogenidmateriale med en organisk forbindelse, der kan danne kationiske forbindelser, såsom organophosphonium- eller organoammoniumioner, før kildematerialet til det polymere chalcogenid tilsættes.

Indføringen af den organiske kation mellem de nabostillede lag tjener til fysisk adskillelse af lagene, således at det lagdelte chalcogenid er modtageligt for indføring af en elektrisk neutral, hydrolyserbar chalcogenidprækursor mellem lagene. Alkylammoniumkationer har vist sig særligt velegnede i denne forbindelse. C_3 -alkylammoniumkationer og større alkylammoniumkationer, f.eks. n-octylammoniumkationer, kan uden vanskelighed inkorporeres mellem lagene i de lagdelte chalcogenider, hvorved disse "ekspanderes", således at chalcogenidprækursoren kan inkorporeres. Størrelsen af afstanden mellem lagene kan styres med størrelsen af den anvendte organoammoniumion, således at anvendelse af en n-propylammoniumkation fører til en afstand mellem lagene på 0,2-0,5 nm, medens en tilsvarende afstand på 1-2 nm kræver anvendelse af en n-octylammoniumkation eller en kation med ækvivalent længde. Størrelsen og formen af den organiske kation kan være afgørende for om denne overhovedet kan inkorporeres

i den lagdelte chalcogenidstruktur. Store kationer, f.eks. tetrapropylammonium, er eksempelvis almindeligvis uegnede til anvendelse ved den omtalte fremgangsmåde, medens n-alkylammoniumkationer, f.eks. afledt af primære
5 n-alkyl aminer og $R_3R'N^+$ -kationer, hvor R er methyl eller ethyl, og R' er en n-alkylgruppe med mindst 5 carbonatomer, er foretrukne. De organiske ammoniumkationer, der adskiller chalcogenidlagene, kan dannes in situ ved reaktion mellem den neutrale amin og hydrogen-
10 eller hydroniumkationer, som findes mellem lagene i det lagdelte chalcogenidudgangsmateriale. Når kationerne mellem lagene i det lagdelte chalcogenidudgangsmateriale er alkalimetalkationer, kan den organiske ammoniumkation dannes ved forudgående kombination af en amin og en sur
15 vandig opløsning, f.eks. saltsyre, hvorefter det lagdelte chalcogenid behandles med den herved dannede organoammoniumion-opløsning. I begge tilfælde gennemføres behandlingen i et vandigt medium, således at der foreligger vand, der senere kan hydrolysere den elektrisk neutrale,
20 hydrolyserbare chalcogenidprækursor, som derefter indføres i det "ekspanderede" produkt.

De mellem lagene i udgangsmaterialet dannede chalcogenidpiller kan omfatte et chalcogenid, fortrinsvis oxid eller
25 sulfid, af zirconium eller titan eller særlig foretrukket af et grundstof valgt fra gruppe IVB i det periodiske system (jvf. Fisher Scientific CO., Cat. No. 5-702-10, 1978), bortset fra carbon, dvs. silicium, germanium, tin og bly. Andre sådanne grundstoffer kan omfatte
30 grundstoffer fra gruppe VA, f.eks. V, Nb og Ta, fra gruppe IIA, f.eks. Mg, samt fra gruppe IIIB, f.eks. B. Når det lagdelte udgangsmateriale er et ikke-oxidisk chalcogenid, er piller indeholdende polymersiliciumdioxid særligt foretrukne. Når det lagdelte udgangsmateriale er
35 et oxid, er piller indeholdende titandisulfid særligt foretrukne. Chalcogenidpillerne kan desuden indeholde et grundstof, som giver katalytisk aktive sure positioner i

pillerne, fortrinsvis aluminium.

Chalcogenidpillerne dannes ud fra et prækursormateriale, som fortrinsvis indføres mellem lagene i det med organisk forbindelse "ekspanderede materiale" som en kationisk, eller særligt foretrukket elektrisk neutral, hydrolyserbar forbindelse af det eller de ønskede grundstoffer, f.eks. fra gruppe IV B. Prækursormaterialet er fortrinsvis en organometallisk forbindelse, som er flydende ved omgivelsernes temperatur. Som prækursore anvendes især hydrolyserbare forbindelser, f.eks. alkoxider, af de grundstoffer, som ønskes i pillerne. Egnede prækursormaterialer for polymersiliciumdioxid omfatter tetrapropylorthosilicat, tetramethylorthosilicat og, særligt foretrukket, tetraethylorthosilicat. Når pillerne også skal indeholde polymeraluminiumoxid, kan en hydrolyserbar aluminiumforbindelse bringes i kontakt med det med en organisk forbindelse "ekspanderede" materiale før, efter eller samtidig med at det lagdelte udgangsmateriale bringes i kontakt med siliciumforbindelsen. Den anvendte hydrolyserbare aluminiumforbindelse er fortrinsvis et aluminiumalkoxid, f.eks. aluminiumisopropoxid. Hvis man ønsker, at pillerne skal indeholde titanoxid, kan man anvende en hydrolyserbar titanforbindelse, såsom et titanalkoxid, f.eks. titanisopropoxid.

Desuden kan chalcogenidprækursoren indeholde zeolit-prækursore, således at der ved omdannelsesbetingelserne dannes interspatialet zeolitmateriale som i det mindste en del af de polymere oxidpiller.

I dette tilfælde kan kildematerialet til det organiske kationiske ekspansionsmiddel fungere som styremiddel ved zeolitsyntesen. Egnede kildematerialer til den interspatiale organiske kation kan omfatte primære monoalkylaminer eller primære monoalkylammoniumioner, såsom n-octylamin eller n-octylammoniumionen. I US patentskrift nr.

4 151 189 beskrives reagenser og betingelser, der er egnede til dannelse af zeolitkomponenten ved denne udførelsesform. I dette patentskrift beskrives oxider af aluminium, silicium og alkalimetaller, der er egnede til
5 zeolitsyntese, samt styremidler til zeolitsyntese, såsom kildematerialer til organiske nitrogenholdige kationer, såsom C_4 - C_{10} -n-alkylaminer. Egnede kildematerialer til aluminiumoxid omfatter natriumaluminat, aluminiumsulfat og aluminiumoxid, medens egnede kildematerialer til alka-
10 limetaller omfatter alkalimetallhydroxid, f.eks. natriumhydroxid. Egnede reaktionsbetingelser omfatter opvarmning af det lagdelte materiale indeholdende zeolit-prækursorne til en temperatur på fra 99 °C til 260 °C i en periode fra 6 timer til 60 dage, fortrinsvis 149-232 °C i en pe-
15 riode fra 12 timer til 8 dage.

Efter hydrolyse til fremstilling af chalcogenidpillerne og calcinering til fjernelse af det organiske ekspansionsmiddel, kan det pilleunderstøttede slutprodukt inde-
20 holde resterende udbyttelige kationer. Sådanne resterende kationer i det lagdelte materiale kan under anvendelse af kendt teknik ionbyttes med andre kationer til tilvejebringelse eller modifikation af slutproduktets katalytiske aktivitet. På tale som egnede erstatningska-
25 tioner kommer bl. a. cæsium, cerium, cobalt, nikkel, kobber, zink, mangan, platin, lanthan, aluminium, ammonium, hydronium og blandinger af disse.

Når det anvendes som katalysator, kan det være ønskeligt
30 at inkorporere det her omhandlede pilleunderstøttede produkt med et andet materiale, der er resistent over for temperatur og andre driftsbetingelser anvendt ved organiske omdannelsesprocesser. Sådanne materialer omfatter aktive og inaktive materialer og syntetiske eller
35 naturligt forekommende zeoliter samt uorganiske materialer, såsom ler, siliciumdioxid og/eller metaloxider. Sidstnævnte kan enten være naturligt forekommende eller

foreligge i form af gelatinøse bundfald eller geler indeholdende blandinger af siliciumdioxid og metaloxider. Anvendelse af et aktivt materiale sammen med, dvs. kombineret med, det her omhandlede pilleunderstøttede produkt, kan forøge konverteringen og/eller selektiviteten af katalysatoren ved visse organiske omdannelsesprocesser. Inaktive materialer tjener hensigtsmæssigt som fortyndingsmidler til regulering af omdannelsesgraden ved en given proces, således at produkterne kan fremstilles på økonomisk måde uden anvendelse af andre midler til regulering af reaktionshastigheden. Materialerne kan inkorporeres i naturligt forekommende lerarter, f.eks. bentonit og kaolin, til forøgelse af katalysatorens knusningsstyrke under kommercielle driftsbetingelser. Disse materialer, dvs. lerarter, oxider osv., fungerer som bindemidler for katalysatoren. Det er ønskeligt at fremstille en katalysator med god knusningsstyrke, fordi det ved kommerciel anvendelse er ønskeligt at forhindre katalysatoren i at bryde sammen til et pulverlignende materiale. Disse lerbindemidler har normalt kun været anvendt til forøgelse af knusningsstyrken af katalysatoren.

Naturligt forekommende lerarter, som kan kombineres med det pilleunderstøttede produkt, omfatter montmorillonit- og kaolinfamilierne, som omfatter subbentoniter og kaoliner, der er kendt under betegnelserne Dixie-, McNamee-, Georgia- og Florida-ler, samt andre lerarter, hvori hovedmineralet er halloysit, kaolinit, dickit, nacrit eller anauxit. Sådanne lerarter kan anvendes i rå og direkte udvundet tilstand eller efter calcinering, syrebehandling eller kemisk modifikation. På tale som bindemidler til sammenbinding med det her omhandlede materiale kommer endvidere uorganiske oxider, især aluminiumoxid eller siliciumdioxid.

35

Udover de ovennævnte materialer kan det her omhandlede pilleunderstøttede produkt indarbejdes i et porøst ma-

trixmateriale, såsom aluminiumphosphat, siliciumdioxid-aluminiumoxid, siliciumdioxid-magnesiumoxid, siliciumdioxid-zirconiumoxid, siliciumdioxid-thoriumoxid, siliciumdioxid-berylliumoxid, siliciumdioxid-titanoxid, samt ternære kompositioner, såsom siliciumdioxid-aluminiumoxid-thoriumoxid, siliciumdioxid-aluminiumoxid-zirconiumoxid, siliciumdioxid-aluminiumoxid-magnesiumoxid og siliciumdioxid-magnesium-zirconiumoxid.

- 10 De relative forhold mellem det findelte, pilleunderstøttede produkt og den uorganiske oxidgelmatrix kan variere inden for vide grænser, idet indholdet af det pilleunderstøttede produkt kan variere fra 1 til 90 vægt-%. Forholdet ligger sædvanligvis i området fra 2 til 80 vægt-%, især ved fremstilling af kugler eller ekstrudater.

I det følgende illustreres opfindelsen nærmere ved en række eksempler.

20 EKSEMPEL 1

a) Der blev fremstillet en gel ved blanding af 400 g Cabosil-siliciumdioxid i 54,4 g 98 % NaOH og 1,4 kg vand. Gelen blev krystalliseret i en 2 liters polypropylenbeholder ved 100 °C i 23 dage, hvorved der blev fremstillet syntetisk magadiit, som derpå blev filtreret, vasket med varmt vand og tørret natten over ved 121 °C. Det tørrede produkt havde følgende sammensætning (vægt-%):

30	SiO_2	83,3
	Na_2O	6,9
	Al_2O_3	0,01

- 35 100 g af det tørrede produkt blev tilsat til 600 ml destilleret vand, titreret til pH-værdi på 2 med 0,1 N HCl, og holdt ved en pH-værdi på 2 i 24 timer. Efter filtrering, vask med 8 liter destilleret vand og lufttørring

på filtret indeholdt produktet 95 dpm Na.

5 Det fremkomne produkt (80 g) blev behandlet i 24 timer med en opløsning af 80 g octylamin i 160 g DMSO, hvorefter det blev filtreret og lufttørret og derpå opbevaret til påfølgende behandling.

10 b) En prøve på 20 g af det ekspanderede produkt fremstillet i trin a) blev omsat først med hydrogensulfid til indføring af H_2S mellem lagene og derpå med 100 g titantetraaisopropoxid. Titantetraaisopropoxid-reaktionen blev gennemført ved stuetemperatur i 3 dage i en forseglet polypropylenkolbe, hvorefter den fremkomne opslæmning blev filtreret, lufttørret og calcineret i 2 timer ved 538 °C
15 i luft. Produktet var en magadiit pilleunderstøttet med titandisulfid.

EKSEMPEL 2

20 10,0 g af et lagdelt metaldichalcogenid TiS_2 blev reduceret, idet det blev bragt i kontakt med en 1M vandig opløsning af $Na_2S_2O_4$. Det reducerede produkt og 11,5 g n-octylamin, 8,4 g 37,1 %'s HCl og 100 g H_2O blev anbragt i et pyrexrør, som blev evakueret og forseglet. Røret blev
25 opvarmet til 100 °C i 4 dage, hvorefter dets indhold blev filtreret og lufttørret. Dette produkt blev omrørt i oxygenfri H_2O i en dag, hvorefter det blev filtreret og tørret under en strøm af N_2 . Det således fremkomne faste materiale blev derpå behandlet med tetraethylorthosilicat
30 (5g TEOS/g fast materiale) i 72 timer. Efter filtrering og tørring i N_2 blev det faste materiale calcineret i N_2 ved 500 °C i 4 timer. Det herved fremkomne siliciumdioxid-pilleunderstøttede TiS_2 udviste forøget n-hexan- og vand-sorption og forøget overfladeareal i forhold til
35 TiS_2 -udgangsmaterialet.

P a t e n t k r a v :

1. Lagdelt chalcogenidmateriale omfattende et lagdelt
 5 chalcogenid af mindst ét grundstof med et atomnummer på
 4, 5, 12-15, 20-33, 38-51, 56-83 og større end 90, inklu-
 sive, og piller af et chalcogenid af mindst ét grundstof
 valgt fra grupperne IB, IIB, IIIA, IIIB, IVA, IVB, VA,
 10 VB, VIA, VIIA, VIIIA i det periodiske system, som adskil-
 ler chalcogenidlagene, k e n d e t e g n e t ved, at
 mindst ét af chalcogenerne i det lagdelte chalcogenid og
 i pillerne er forskelligt fra oxygen.

2. Lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 1, k e n -
 15 d e t e g n e t ved, at det lagdelte chalcogenid er
 ikke-opkvældeligt.

3. Lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 1, k e n -
 d e t e g n e t ved, at det lagdelte chalcogenid er et
 20 lagdelt oxid, og at pillerne omfatter mindst ét ikke-oxid
 chalcogenid.

4. Lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 3, k e n -
 d e t e g n e t ved, at det lagdelte oxid er et lagdelt
 25 silicat, et lagdelt titanat eller et lagdelt oxid, hvori
 lagene har en Perovskit-relateret struktur eller et
 lagdelt metaloxid, hvori hvert lag har den almene formel:



hvor M er mindst ét metal med valensen n, hvor n er et
 helt tal mellem 0 og 7, betegner en vakant position, Z
 er et tetravalent metal, og hvor

35
$$q = 4y - x(n - 4)$$

 og $0 < x + y < 2$

5. Lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 3, k e n -
d e t e g n e t ved, at pillerne omfatter et sulfid.

5 6. Lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 1, k e n -
d e t e g n e t ved, at det lagdelte chalcogenid har
formlen MX_2 , hvor M er et overgangsmetal, og X er S, Se
eller Te.

10 7. Lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 6, k e n -
d e t e g n e t ved, at pillerne består af et oxid.

8. Lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 7, k e n -
d e t e g n e t ved, at pillerne omfatter polymersilici-
umdioxid.

15 9. Fremgangsmåde til fremstilling af et lagdelt chalco-
genidmateriale ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved,
at den omfatter trin, hvor man starter med et lagdelt
chalcogenid af mindst ét grundstof med et atomnummer på
20 4, 5, 12-15, 20-33, 38-51, 56-83 og større end 90, inklu-
sive, som har dermed associerede anioniske steder, fore-
tager en fysisk adskillelse af lagene i det lagdelte
chalcogenid ved indføring af en organisk kationisk for-
bindelse, fortrinsvis en alkylammonium kation, mellem
25 lagene ved de anioniske steder, indfører en forbindelse,
som kan omdannes til et chalcogenid, mellem de adskilte
lag, og derpå omdanner denne forbindelse til chalcogenid-
piller, som adskiller nabostillede lag i det lagdelte
chalcogenid, idet mindst ét af chalcogenerne i det lag-
30 delte chalcogenid og i pillerne er forskelligt fra oxy-
gen.

10. Fremgangsmåde ifølge krav 9, k e n d e t e g n e t
ved, at den organiske kationiske forbindelse er en alkyl-
35 ammoniumkation.

11. Katalysatormateriale, k e n d e t e g n e t ved, at det omfatter et lagdelt chalcogenidmateriale ifølge krav 1 samt et matrixmateriale.

5

10

15

20

25

30

35