



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

206 551

Int.Cl.³

3(51) C 01 B 33/28

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 01 B/ 2376 056

(22) 23.02.82

(44) 01.02.84

- (71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;
(72) ROSCHER, WOLFGANG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
BERGK, KARL-HEINZ, DOZ. DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
PILSCHOWSKI, KURT, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.; SCHWIEGER, WILHELM, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;
WOLF, FRIEDRICH, PROF. DR. HABIL. DIPL.-CHEM.; FUERTIG, HELMUT, DR. SC. NAT. DIPL.-CHEM.;
HAEDICKE, UDO, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; HOESE, WERNER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;
KRUEGER, WOLFGANG, DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.; CHOJNACKI, KARLHEINZ, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD PATENTABTEILUNG 4400 BITTERFELD

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON HOCHKIESELSÄUREHALTIGEN ZEOLITHEN V

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis > 10 , die sowohl in reiner Form als auch in Mischungen mit verschiedenen anorganischen Materialien als Füllstoff, Adsorbens, Ionenaustauscher, Katalysator oder Katalysatorträger Verwendung finden können. Die Herstellung der Produkte erfolgt unter Zusatz von Mahlkörpern zur Reaktionsmischung, die vor und/oder während des Kristallisationsprozesses bewegt werden. Das Volumen der zugesetzten Mahlkörper wird günstigerweise im Bereich von 3 bis 25 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Reaktionsmischung, variiert.

2288

WP C 01 B/237 605/6

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis > 10 , die sowohl in reiner Form als auch in Mischungen mit verschiedenen anorganischen Materialien als Füllstoff, Adsorbens, Ionenaustauscher, Katalysator oder Katalysatorträger Verwendung finden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Siliziumreiche Zeolithe, wie z.B. die Typen Y, Erionit und Mordenit, haben Anwendung in Katalysatorsystemen zur Kohlenwasserstoffumwandlung gefunden. Ungünstig ist jedoch, daß für diese Anwendungen eine Modifizierung der Zeolithe durch Ionenaustausch und/oder Imprägnierung vorgenommen werden muß.

Weiterhin werden durch die große Anzahl acider Zentren, hervorgerufen durch die eingebauten Aluminiumgitterbausteine, Reaktionen ausgelöst, die zu einer Inaktivierung der Zeolithe führen. In den letzten Jahren wurden deshalb hochkieselsäurehaltige Zeolithe entwickelt, wie z.B. die der ZSM-Serie, die diese nachteiligen Eigenschaften nicht besitzen.

Weitere Vorteile dieser hochkieselsäurehaltigen Zeolithe gegenüber den oben genannten sind die erhöhte Thermostabilität, die verbesserte Standfestigkeit, der für bestimmte katalytische Kohlenwasserstoffumwandlungen günstige Porendurchmesser von 0,5 bis 0,6 nm und die als hydrophob bezeichneten Oberflächen.

Die hochkieselsäurehaltigen Zeolithe werden nach der herkömmlichen Synthesetechnik aus einem Reaktionsgemisch, bestehend aus mindestens einer Quelle für Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid und Wasser in Gegenwart von organischen Kationen, meist Ammonium- oder Phosphoniumionen bzw. deren Vorprodukten, hergestellt. Das Reaktionsgemisch wird bei erhöhter Temperatur unter Eigendruck bis zur Bildung entsprechender Zeolithe gehalten. Die entstehenden hochkieselsäurehaltigen Zeolithe werden dann von der Mutterlauge abgetrennt und nach bekannten Verfahren aufgearbeitet.

Als organische Kationen bzw. deren Vorprodukte werden für die Synthese der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe bevorzugt die in Tabelle 1 angeführten organischen Verbindungen verwendet.

Tabelle 1: Bevorzugt verwendete organische Verbindungen zur Herstellung hochkieselsäurehaltiger Zeolithe

Organische Verbindung	Zeolith	Literatur
Cholin	ZSM-4	DE-OS 2 615 065
Pyrrolidon		
Tetrapropylammoniumverbindungen	ZSM-5	US-PS 3 702 586
Diamine ($C_2 - C_{20}$)	ZSM-5	DE-OS 2 817 576
Tetrapropylphosphoniumverbindungen	ZSM-5	DE-OS 2 817 577
primäre n-Alkylamine	ZSM-5	DE-OS 2 442 240
Alkylalkohole ($C_1 - C_4$) und Ammoniak	ZSM-5	DE-OS 2 913 552
1,4-Dimethyl-1,4-diazonia-2,2,2-bicyclooctan	ZSM-10	US-PS 3 692 470
Tetrabutylammonium- bzw. -phosphoniumverbindungen	ZSM-11	US-PS 4 112 056

(Fortsetzung von Tabelle 1)

Organische Verbindung	Zeolith	Literatur
tertiäres Alkylamin und n-Alkylsulfat	ZSM-12	US-PS 3 832 449
2-(Hydroxyalkyl)-trialkyl- ammoniummethylen-diamin oder Pyrrolidin	ZSM-21	US-PS 4 076 842
Cholin	ZSM-34	DE-OS 2 749 024
Tetramethylammonium- verbindungen	Alpha	US-PS 3 308 069
Tetraethylammonium- verbindungen	Beta	US-PS 3 308 069
Tetraalkylammonium- verbindungen	Zeta-1	DE-OS 2 548 697
Tri-n-Alkylamin und Alkyl- alkohol	Zeta-3	DE-OS 2 643 929
Tetraalkylammonium- oder -phosphoniumverbindungen	AMS-1B	DD-PS 136 831

Aus der Tabelle 1 geht hervor, daß die bekannten Herstellungsverfahren hochkieselsäurehaltiger Zeolithe aufgrund des notwendigen Zusatzes von organischen Verbindungen als Struktur- lenker technologisch aufwendig (Sicherheitstechnik) und kosten- aufwendig sind.

Es ist aber auch bekannt (DE-OS 2 704 039), zeolithische Mole- kularsiebe aus Reaktionsmischungen herzustellen, die frei von organischen Kationen sind. Die so hergestellten Produkte sind jedoch nicht mit den hochkieselsäurehaltigen Zeolithen der ZSM-Serie oder ähnlichen Zeolithen identisch, da sie über ver- änderte Oberflächeneigenschaften verfügen, die durch IR-Analyse charakterisiert werden können. Die Einsatzmöglichkeiten dieser

Produkte, z.B. als Adsorbens oder Katalysator, sind aufgrund dieses Eigenschaftsbildes stark eingeschränkt.

Als entscheidender Nachteil der aufgeführten Verfahren erweisen sich die langen Kristallisationszeiten. So werden z.B. in der US-PS 3 702 586 für die Herstellung von ZSM-5 bei 175 °C Kristallisationszeiten von 96 h angegeben. Daher resultieren geringe Raum-Zeit-Ausbeuten, die die Verfahren kostenungünstig gestalten. Temperatur- und Druckerhöhungen während der Kristallisation bzw. die Erhöhung des Alkaligehaltes in den Reaktionsmischungen verkürzen, wie allgemein bekannt, die Kristallisationszeit. Diese Varianten zur Synthesezeitverkürzung wirken allerdings auch kostensteigernd, da einerseits der Energieaufwand zunimmt und andererseits aufgrund der dann erhöhten SiO_2 -Löslichkeit die Ausbeute sinkt. Des weiteren wird durch diese Maßnahmen die Bildung anderer unerwünschter kristalliner Phasen gefördert, so daß keine fremdphasenfreien Produkte erhalten werden.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von kristallinen hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis > 10 zu finden, das technisch einfach durchzuführen und kostengünstig ist.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von kristallinen hochkieselsäurehaltigen Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Molverhältnis > 10 zu finden, mit dem durch günstige Verfahrensgestaltung die Fremdphasenbildung unterdrückt und die Kristallisationszeit der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe verkürzt und damit die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen eine wäßrige Reaktionsmischung, die aus mindestens einer Quelle für Siliziumdioxid, einer Quelle für Aluminiumoxid, einer Quelle für Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid besteht, die darüber hinaus auch organische und/oder anorganische Substanzen mit strukturlenkenden und/oder kristallisationsbeschleunigenden Eigenschaften enthalten kann, bei erhöhter Temperatur unter Druck eine für die Bildung der erwünschten Verbindung notwendige Zeit gehalten wird, wobei zur Kristallisationslenkung und -beschleunigung in mindestens einer der Herstellungsstufen Vermischen, Altern und/oder Kristallisieren, oder in beliebigen Kombinationen dieser Herstellungsstufen, das Reaktionsgemisch oder Teile des Reaktionsgemisches sowie Zwischenprodukte während der Herstellung der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe mit Mahlkörpern aus inertem Material bewegt werden.

Mahlkörper in diesem Sinne sind z. B. Kugeln, die sich gegenüber dem Reaktionsmedium inert verhalten. Dazu gehören z. B. Stahl, Porzellan oder Keramik. Die Mahlkörper können auch von ellipsoider, eckiger oder sonstiger Form sein. Für die Synthesen ist jede Apparatur geeignet, in der unter den Synthesebedingungen die Mahlkörper bewegt werden können (z. B. Rührkessel mit besonderer Röhreinrichtung, Rohrtrommelmühlen, Kugelmühlen). Mahlkörpermenge, -art und -größe hängen in bekannter Weise vom jeweiligen Reaktortyp ab. Bei kugelförmiger Gestalt sollten die Mahlkörper beispielsweise einen Durchmesser von 0,5 bis 100 mm haben, wobei die Dimensionierung des Reaktors und die Art der Röhreinrichtung berücksichtigt werden müssen.

Die zugesetzte Menge an inerten Mahlkörpern soll 1 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Vol.-%, des Reaktorinhaltes entsprechen (das Volumen der Kugeln, bezogen auf das der Reaktionsmischung).

Die Zugabe der Mahlkörper kann schon während der Ansatzherstellung oder aber auch vor Beginn der Kristallisation zur

homogenisierten Reaktionsmischung erfolgen. Auch ein späterer Zeitpunkt ist möglich, erweist sich aber nicht als vorteilhaft. In jedem Fall muß eine ausreichende Einwirkung gesichert sein.

Entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren wirken die im Reaktionsmedium bewegten Mahlkörper im Sinne von Kristallisationslenkern. Reaktionsmischungen, die aufgrund ihrer Zusammensetzung nicht zur Bildung von ZSM-haltigen Produkten neigen, können hier entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren durch die Wirkung der bewegten Mahlkörper in die gewünschte Richtung gelenkt werden. Somit kann auf die Verwendung anderer organischer und/oder anorganischer Strukturlenker verzichtet werden. Diese Verfahrensweise führt zu einer erhöhten Betriebssicherheit der technischen Kristallisationen, da die Sicherheitsspannen bezüglich der Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen vergrößert werden. Des weiteren wird durch die bewegten Mahlkörper gegenüber dem Stand der Technik eine Verkürzung der Syntheszeit der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe erreicht.

Erfindungsgemäß kann die Bewegung der Mahlkörper auch in Gegenwart von Impfkristallen durchgeführt werden. Die reibende, prallende und stoßende Kraft der bewegten Kugeln führt zu einer Aktivierung der Impfmaterialien innerhalb des Synthesegemisches. Auf eine Aktivierung der Impfmaterialien vor dem Zusatz zur Reaktionsmischung kann daher verzichtet werden. Die schnelle Massenkristallisation wird darüber hinaus durch die ständige innige Durchmischung von kristalliner Phase und Gelphase im Reaktor begünstigt.

Die erfindungsgemäße Lösung zur Herstellung der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe ist auf alle im Abschnitt "Charakteristik der bekannten technischen Lösungen" aufgeführten Verfahren vorteilhaft anwendbar, wobei sie in jedem Fall zur Verkürzung der Kristallisationszeit führt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hochkieselsäurehaltigen Zeolithe weisen mindestens die in den nachfolgenden Tabellen 2 und 3 zusammengefaßten Werte der Röntgenbeugungslinien und IR-Absorptionsbanden auf.

Tabelle 2: Werte der charakteristischen Röntgenbeugungslinien der hergestellten hochkieselsäurehaltigen Zeolithe

Netzebenenabstand [nm]	relative Intensität
1,12 $\pm$ 0,025	st
1,00 $\pm$ 0,025	st
0,386 $\pm$ 0,007	sst
0,383 $\pm$ 0,006	st
0,376 $\pm$ 0,005	st
0,373 $\pm$ 0,005	st
0,366 $\pm$ 0,005	m

st = stark, sst = sehr stark, m = mittel

Tabelle 3: Werte der charakteristischen IR-Absorptionsbanden der hergestellten hochkieselsäurehaltigen Zeolithe

Absorptionsbande [cm^{-1}]	relative Intensität
440 $\pm$ 3	st
520 $\pm$ 3	st
780 $\pm$ 3	m
1080 $\pm$ 3	sst
1220 $\pm$ 4	sst
1630 $\pm$ 5	m
3440 $\pm$ 6	st
3650 $\pm$ 7	m

st = stark, sst = sehr stark, m = mittel

Sie können für den Einsatz, z.B. in Katalysatoren oder Adsorptionsmitteln, durch auf dem Fachgebiet bekannte Techniken des Ionenaustausches, der Imprägnierung und/oder Verformung weiter modifiziert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiele 1 bis 13

Alle in diesen Beispielen tabellarisch zusammengefaßten Ergebnisse werden aus Reaktionsmischungen erhalten, die eine Zusammensetzung in Molen der Oxide von $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ SiO}_2 \cdot 1500 \text{ H}_2\text{O}$ aufweisen. Variiert werden Kristallisationsbedingungen, wie Kristallisation in Ruhe oder bewegt mit Mahlkörpern, Kristallisationszeit, Kristallisation mit und ohne Impfkristallen.

Zur Herstellung der Reaktionsmischungen werden für einen Standardansatz als Rohstoffe ein Natrium-Kieselsäuresol (SiO_2 -Gehalt ca. 30 Ma.-%), eine wäßrige Natrium-Aluminatlösung (Al_2O_3 -Gehalt ca. 20 Ma.-%), NaOH und H_2O verwendet. Zur Erzielung der gewünschten Ansatzmischung wird einer Lösung aus 93,4 g H_2O , 2,3 g NaOH und 5,0 g Natrium-Aluminatlösung unter Rühren eine Lösung, bestehend aus 100 g Natrium-Kieselsäuresol und 100 g H_2O , zugesetzt. Nach 30-minütigem Rühren bei 580 U/min wird eine homogene Ansatzmischung erhalten und auf Stahllautoklaven als Kristallisationsgefäße verteilt.

Im Fall des Zusatzes von Impfkristallen zur Reaktionsmischung (Beispiele 1 bis 6 und 10) werden diese 15 min vor Beendigung der Homogenisierung der Ansatzmischung zugesetzt und verteilt. Für die Beispiele 1 bis 9 beträgt der Anteil der zugesetzten inerten Mahlkörper 3 Vol.-% der Reaktionsmischung.

Die Kristallisation erfolgt für alle angeführten Beispiele bei 175 °C unter Eigendruck. Die Ergebnisse weist Tabelle 4 aus.

Aus dem Vergleich der Ergebnisse wird die positive Wirkung des erfindungsgemäßen Verfahrens zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen deutlich.

Tabelle 5 zeigt die Werte der Röntgenbeugungslinien des nach Beispiel 6 erhaltenen Kristallisats, das Adsorptionsgleichgewichtskapazitäten bei Raumtemperatur gegenüber Wasserdampf (80 Pa) von 2,35 Ma.-% und gegenüber Benzendampf (2,40 kPa) von 8,53 Ma.-% aufweist.

Tabelle 4: Kristallisationsbedingungen und -ergebnisse für die Beispiele 1 bis 13

Beispiel	Impfkristall- zusatz [7 Ma.-%]	Kristalli- sationszeit [h]	ZSM-5-Anteil (röntgenographisch) [Ma.-%]
Kristallisation in Gegenwart bewegter Mahlkörper			
1	ja	6	24
2	ja	8	84
3	ja	10	100
4	ja	12	99
5	ja	13,5	95
6	ja	24	98
7	nein	24	-
8	nein	47	96
9	nein	120	67
Kristallisation in Ruhe			
10	ja	24	11
11	nein	24	-
12	nein	47	-
13	nein	120	3

Tabelle 5: Werte der Röntgenbeugungslinien des Kristallinates nach Beispiel 6

Netzebenenabstand [nm]	relative Intensität [%]
1,118	37
1,000	35
0,977	15
0,600	20
0,572	15
0,558	14
0,491	12
0,436	11
0,426	10
0,3863	100
0,3834	67
0,3732	48
0,3713	40
0,3641	27
0,345	18
0,341	13
0,305	14
0,298	12

Beispiele 14 bis 17

Die Beispiele 14 bis 17 zeigen die Wirkung von bewegten Mahlkörpern in einer Reaktionsmischung, die eine organische Komponente enthält. Als organische Komponente wird Propylamin eingesetzt. Es werden zur Herstellung der Reaktionsmischung folgende Rohstoffmengen verwendet: 75 g Wasserglas (SiO_2 -Gehalt ca. 27 Ma.-%), 2,6 g $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, 6,3 g konz. H_2SO_4 , 8,3 g Propylamin und 222 g Wasser. Die molare Zusammensetzung dieser Reaktionsmischung beträgt $8,3 \text{ Na}_2\text{O}/36,7 \text{ Propylamin}/19,6 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 93,5 \text{ SiO}_2 \cdot 3877 \text{ H}_2\text{O}$.

Diese Reaktionsmischung wird bis zur Homogenität 15 min bei 580 U/min gerührt und auf Stahlautoklaven verteilt. Die Kristallisationsbedingungen entsprechen denen der Beispiele 1 bis 13. Die Kristallisation wird in Ruhe und in Gegenwart bewegter Mahlkörper durchgeführt. Die Ergebnisse faßt Tabelle 6 zusammen.

Tabelle 6: Kristallisationsbedingungen und -ergebnisse für die Beispiele 14 bis 17 und 19 bis 22

Beispiel	Kristallisationsbedingung	Impfkristallzusatz [5 Ma.-%]	Kristallisationszeit [h]	Produktzusammensetzung [Ma.-% ZSM-]
14)	bewegt mit	nein	24	99
15)	Mahlkörper	nein	96	100
16	in Ruhe	nein	24	amorph
17	in Ruhe	nein	96	Quarz
19)	bewegt mit	ja ¹⁾	12	100
20)	Mahlkörper	ja ²⁾	12	98
21	in Ruhe	ja ¹⁾	12	70
22	in Ruhe	ja ²⁾	12	15

1) vor dem Zusatz zur Reaktionsmischung in einer Kugelmühle aktiviert

2) vor Zusatz zur Reaktionsmischung nicht aktiviert

Beispiel 18

Die Herstellungsbedingungen, die Zusammensetzung der Reaktionsmischung und die Kristallisationsbedingungen entsprechen denen der Beispiele 1 bis 13. Erhöht wird die Menge der Mahlkörper gegenüber den Beispielen 1 bis 9; es werden 25 Vol.-% Mahlkörper (Stahlkugeln, bezogen auf die Reaktionsmischung) zugesetzt.

Nach 24 h Kristallisationszeit wird ein ZSM-5-Produkt erhalten, das dem aus Beispiel 6 entspricht.

Beispiele 19 bis 22

Die Beispiele verdeutlichen den aktivierenden Einfluß der bewegten Mahlkörper im Reaktionsgefäß bei Impfkristallzugabe zur Reaktionsmischung. Die Herstellungsbedingungen, die Zusammensetzung der Reaktionsmischung und die Kristallisationsbedingungen entsprechen denen der Beispiele 1 bis 13. Es werden 5 Ma.-% Impfkristalle, bezogen auf die SiO_2 -Gehalte von Zusatz und Reaktionsmischung, zugesetzt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 6 zusammengefaßt.

Beispiele 23 bis 27

Entsprechend den Beispielen 1 bis 13 werden Reaktionsmischungen unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt (s. Tabelle 7) und bei 175 °C in Gegenwart bewegter Mahlkörper (Stahlkugeln) zur Kristallisation gebracht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind ebenfalls in Tabelle 7 enthalten.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Reaktionsmischungen und Kristallisationsergebnisse für die Beispiele 23-27

Beispiel	Zusammensetzung der Reaktionsmischung $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$	Kristalli- sations- zeit [h]	ZSM-5-Anteil [Ma.-%]
23	8 / 1 / 50 / 1500	24	98
24	4 / 1 / 50 / 1500	72	85
25	2 / 1 / 20 / 600	48	70
26	4 / 1 / 40 / 1200	48	100
27	8 / 1 / 20 / 1200	48	75

E r f i n d u n g s a n s p r u c h

1. Verfahren zur Herstellung von hochkieselsäurehaltigen Zeolithen, bei dem eine wäßrige Reaktionsmischung, die aus mindestens einer Quelle für Siliziumdioxid, einer Quelle für Aluminiumoxid, einer Quelle für Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid besteht, die darüber hinaus auch organische und/oder anorganische Substanzen mit strukturlenkenden und/oder kristallisationsbeschleunigenden Eigenschaften enthalten kann, bei erhöhter Temperatur unter Druck eine für die Bildung der erwünschten Verbindung notwendige Zeit gehalten wird, gekennzeichnet dadurch, daß zur Kristallisationslenkung und -beschleunigung in mindestens einer der Herstellungsstufen Vermischen, Altern und/oder Kristallisieren oder in beliebigen Kombinationen dieser Herstellungsstufen, das Reaktionsgemisch oder Teile des Reaktionsgemisches sowie Zwischenprodukte während der Herstellung der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe mit Mahlkörpern aus inertem Material bewegt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Mahlkörper Kugeln sind.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Anteil der Mahlkörper am Reaktorinhalt 1 bis 50 Vol.-%, vorzugsweise 3 bis 25 Vol.-%, beträgt.