



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

205 674

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/ 2378 031

(22) 23.02.82

(44) 04.01.84

- (71) VEB CHEMIEKOMBINAT BITTERFELD;DD;
(72) ROSCHER, WOLFGANG,DR. RER. NAT., DIPL.-CHEM.;
BERGK. KARL-HEINZ,DR. SC. NAT., DIPL.-CHEM., DOZ.;
PILCHOWSKI, 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 HOCHKIESEL-ÄUREHALTIGER ZEOLITHE IV

(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 0,01 bis 10 Ma.-% (bezogen auf die SiO_2 -Gehalte) eines durch Mahlbehandlung aktivierten ZSM-haltigen Materials zur Reaktionsmischung.

Verfahren zur Herstellung hochkieselsäurehaltiger Zeolithe

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.

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, 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 Zeolithkristalle 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
Pyrrolidon, Cholin	ZSM-4	DE-OS 2 615 065
Tetrapropylammonium- verbindungen	ZSM-5	US-PS 3 702 586
Diamine ($C_2 - C_{20}$)	ZSM-5	DE-OS 2 817 576
Tetrapropylphosphonium- verbindungen	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
tertiäres Alkylamin und n-Alkylsulfat	ZSM-12	US-PS 3 832 449

Fortsetzung von Tabelle 1

Organische Verbindung	Zeolith	Literatur
2-(Hydroxyalkyl)-trialkyl- ammoniummethyldiamin 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-1 B	DD-PS 136 831

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

Es ist aber auch bekannt (DE-OS 2 704 039), zeolithische Molekularsiebe aus Reaktionsgenischen 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 veränderte 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 weiterer entscheidender Nachteil in allen 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. Daraus ergeben sich geringe Raum-Zeit-Ausbeuten, die die Verfahren kostenungünstig gestalten. Temperatur- und Druck-erhöhungen führen, wie allgemein bekannt, zur Verkürzung der Kristallisationszeit. Dieser Weg bedingt aber auch eine Kostensteigerung, da einerseits der Energieaufwand zunimmt und andererseits aufgrund der dann erhöhten SiO_2 -Löslichkeit die Ausbeute sinkt.

Einen Weg zur Verkürzung der Kristallisationszeit stellt der Zusatz von Impfkristallen dar. Es wird dadurch eine Verkürzung der Inkubationsperiode der Zeolithkristallisation erreicht. Für hochkieselsäurehaltige Zeolithe ist ein Verfahren bekannt (DE-OS 2 935 123), Zeolithe des ZSM-5- oder ZSM-11-Typs unter Zusatz von 0,01 bis 10 Ma.-% Impfkristallen des betreffenden Zeoliths zur Reaktionsmischung herzustellen. Ebenso wird in der US-PS 4 199 556 die Verwendung von ZSM-5- und ZSM-11-Impfkristallen bei der Herstellung von ZSM-5 und ZSM-11 beschrieben. Jedoch sind auch nach diesen Verfahren bis zur vollständigen Kristallisation der Reaktionsmischung noch Zeiten von 20 bis 96 h erforderlich. Des weiteren setzen die angeführten Verfahren voraus, daß als Impfkristalle ZSM-Produkte in genügend großer Menge und guter Qualität zur Verfügung stehen.

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 die Syntheszeit der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe

durch den Einsatz anorganischer Kristallisationslenker und -beschleuniger verkürzt und damit die Raum-Zeit-Ausbeute erhöht werden kann.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß der wäßrigen Reaktionsmischung zur Herstellung hochkieselsäurehaltiger Zeolithe, bestehend aus mindestens einer Quelle für Siliziumdioxid, einer Quelle für Aluminiumoxid, einer Quelle für Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid und die darüber hinaus auch organische Substanzen mit strukturlenkenden Eigenschaften oder Ammoniak enthalten kann, und die bei erhöhter Temperatur unter Druck eine für die Bildung der erwünschten Verbindung notwendige Zeit gehalten wird, als Kristallisationslenker und -beschleuniger 0,01 bis 10 Ma.-% (bezogen auf die SiO_2 -Gehalte) durch Mahlbehandlung aktiviertes ZSM-haltiges Material zugesetzt wird.

Als ZSM-haltiges Material, das vor dem Zusatz zur Reaktionsmischung einer Mahlaktivierung unterzogen wird, können alle teilkristallinen und vollkristallinen ZSM-Produkte verwendet werden. Weiterhin sind auch Mischkristallisate, die nur geringe ZSM-Anteile enthalten, geeignet. Diese können durch bekannte Syntheseverfahren hergestellt werden oder im Falle der teilkristallinen ZSM-haltigen Materialien durch einfaches Abmischen eines ZSM-Zeoliths mit amorphen Vorstufen hochkieselsäurehaltiger Materialien gewonnen werden. Es können aber auch unvollständig kristallisierte Produkte einer ZSM-Synthese verwendet werden. Sogar röntgenamorphe Vorstufen von ZSM-Synthesen sind im mahlaktivierten Zustand in der Lage, die Kristallisation der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe zu induzieren und zu beschleunigen.

Gegenüber dem bisherigen Stand der Technik ermöglicht das erfindungsgemäße Verfahren eine Verkürzung der Herstellungszeiten hochkieselsäurehaltiger Zeolithe, da die durch Mahlbehandlung aktivierten ZSM-haltigen Materialien gegenüber

unbehandelten eine verbesserte Wirkung im Sinne von Kristallisationslenkern und -beschleunigern besitzen. So kann z.B. die üblicherweise notwendige Kristallisationszeit bei 175 °C von 20 bis 96 h auf 10 bis 12 h gesenkt werden.

Die mechanische Aktivierung kann in jedem bekannten Mahl-
aggregat vorgenommen werden. Geeignet sind z.B. Schwing- oder
Kugelmøhlen. Die mechanische Aktivierung sollte bis zum Be-
ginn der Amorphisierung des kristallinen ZSM-Bestandteils
durchgeföhrt werden, der durch Röntgenanalyse bestimmt wer-
den kann.

Die Zumischung der mahlaktivierten ZSM-haltigen Materialien
kann in die Ausgangsstoffe oder zu jedem beliebigen Zeitpunkt
vor Beginn der Kristallisation in die Synthesemischung erfol-
gen. Durch entsprechende Hilfseinrichtungen ist für eine homo-
gene Verteilung in der Reaktionsmischung zu sorgen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten hoch-
kieselsäurehaltigen Zeolithe sind durch die in Tabelle 2 und
3 angeführten Werte der wesentlichsten Röntgenbeugungslinien
und IR-Absorptionsbanden charakterisiert. 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 wer-
den.

Tabelle 2: Werte der charakteristischen Röntgenbeugungslinien
der hergestellten hochkieselsäurehaltigen Zeolithe

Netzebenenabstand [$\text{\AA}$]	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

AusführungsbeispieleBeispiele 1 bis 10

Aus den Beispielen 1 bis 10 wird die beschleunigende Wirkung der mahlaktivierten ZSM-haltigen Materialien im Vergleich zu den unvorbehandelten auf die Kristallisation der hochkieselsäurehaltigen Zeolithe deutlich.

Um eine Reaktionsmischung der Zusammensetzung, ausgedrückt in Molen der Oxide, von $5 \text{ Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 50 \text{ SiO}_2 \cdot 1500 \text{ H}_2\text{O}$ herzustellen, wird unter Rühren zu einer Lösung, bestehend aus 187 g H_2O , 4,5 g NaOH und 10 g wässriger Natrium-Aluminatlösung (Al_2O_3 -Gehalt ca. 20 Ma.-%) eine verdünnte Natrium-Kieselsäuresollösung, die aus 200 g Natrium-Kieselsäuresol (SiO_2 -Gehalt ca. 30 Ma.-%) und 200 g H_2O besteht, zugesetzt. Bei Rührerdrehzahlen von etwa 580 U/min wird die Reaktionsmischung bis zur Homogenität (30 min) gerührt. Anschließend erfolgt die Zugabe von ZSM-haltigem Material (5 Ma.-%, fremdphasenfrei), und es wird zu seiner Verteilung 15 min nachgerührt.

Es werden 2 Reaktionsmischungen, mit mahlaktiviertem ZSM-haltigem Material (Beispiele 1 bis 6) und mit unvorbehandeltem ZSM-haltigem Material (Beispiele 7 bis 10), hergestellt. Die Mahlaktivierung erfolgt 3 h in einer Laborkugelmühle. Als Kristallisationsgefäße werden Stahlautoklaven verwendet, auf die die homogenisierten Reaktionsmischungen sofort aufgeteilt und der Kristallisationstemperatur von 175 °C unter Eigendruck ausgesetzt werden.

Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Tabelle 4 dargestellt und verdeutlichen die Wirkung der mahlaktivierten ZSM-haltigen Materialien. Tabelle 5 enthält die Werte der Röntgenbeugungslinien des 24 h kristallisierten fremdphasenfreien ZSM-5-Produktes (Beispiel 6). Die Adsorptionsgleich-

gewichtskapazitäten des nach Beispiel 6 erhaltenen Produktes gegenüber Wasserdampf (80 Pa) bzw. Benzendampf (2,40 kPa) betragen bei Raumtemperatur 3,20 Ma.-% bzw. 8,31 Ma.-%.

Tabelle 4: Kristallisationsbedingungen und -ergebnisse für die Beispiele 1 bis 10

Beispiel	zugeseztes ZSM-haltiges Material	Kristalli- sationszeit [h]	ZSM-5-Anteil (röntgenographisch) [Ma.-%]
1	mahlaktiviert	8	2 7
2	"	10	72
3	"	12	97
4	"	15	100
5	"	18	99
6	"	24	99
7	unvorbehandelt	12	14
8	"	15	20
9	"	18	60
10	"	24	92

Tabelle 5: Werte der Röntgenbeugungslinien des Kristallisates nach Beispiel 6

Netzebenenabstand [nm]	relative Intensität [%]
1,119	33
1,000	34
0,977	14
0,604	15
0,579	12
0,556	13
0,491	13
0,436	12
0,3863	100
0,3832	65
0,3745	46

(Fortsetzung Tabelle 5)

Netzebenenabstand [nm]	relative Intensität [%]
0,3716	43
0,3661	27
0,347	17
0,343	15
0,302	18
0,297	11

Beispiele 11 und 12

Entsprechend den Beispielen 1 bis 10 werden zwei Reaktionsmischungen der gleichen molaren Zusammensetzung hergestellt, jedoch werden jeweils nur die Hälfte der angegebenen Rohstoffmengen verwendet. Als ZSM-haltiges Material wird für eine der Reaktionsmischungen ein Produkt eingesetzt, das zu 70 Ma.-% aus ZSM-5-Material besteht; der Rest ist röntgenamorph (Beispiel 11). Durch eine 20-stündige Mahlbehandlung dieses Produktes wird ein 80 Ma.-% röntgenamorphes Material erhalten, das der zweiten Reaktionsmischung zugesetzt wird (Beispiel 12). Die der Reaktionsmischung zugesetzte Menge beträgt jeweils 5 Ma.-% (bezogen auf die SiO_2 -Gehalte von Zusatz und Reaktionsmischung). Nach Kristallisationszeiten von 24 h (Beispiel 11) bzw. 14 h (Beispiel 12) werden bei Kristallisationstemperaturen von 175 °C in beiden Fällen fremdphasenfreie ZSM-5-Produkte erhalten, die dem nach Beispiel 6 gezeigten Eigenschaftsbild entsprechen.

Beispiele 13 bis 16

Entsprechend den Beispielen 1 bis 10 werden Reaktionsmischungen gleicher Zusammensetzung hergestellt und kristallisiert. Variiert wird die Qualität, d.h. die Zusammensetzung des ZSM-haltigen Materials, das im mahlaktivierten Zustand der Reaktionsmischung zugesetzt wird. Aus nachfolgender Tabelle 6

sind die Art und Zusammensetzung des ZSM-haltigen Materials und die Kristallisationsbedingungen ersichtlich.

Tabelle 6: Kristallisationsbedingungen für die Beispiele 13 bis 16

Beispiel	Zusammensetzung des ZSM-Materials	Kristallisations-			
			zeit	temperatur	
	qualitativ	ZSM-5-Anteil	[Ma.-%]	[h]	[°C]
13 1)	ZSM-5/Quarz	70		16	175
14 1)	ZSM-5/Mordenit	65		16	175
15 2)	ZSM-5/SiO ₂ -X	82		20	175
16 1)	ZSM-5/Magadiit	50		16	175

1) 10 Ma.-% Zusatz (bezogen auf die SiO₂-Gehalte; Beispiel 13, 14, 16)

2) 1 Ma.-% Zusatz (Beispiel 15)

In allen Fällen wird röntgenographisch fremdphasenfreier hochkieselsäurehaltiger Zeolith vom ZSM-5-Typ mit im wesentlichen den im Beispiel 6 aufgeführten charakteristischen Eigenschaftswerten erhalten.

Beispiele 17 bis 20

In diesen Beispielen wird die Möglichkeit gezeigt, das erfindungsgemäße Verfahren auf Reaktionsmischungen anzuwenden, aus denen die Herstellung hochkieselsäurehaltiger Zeolithe in Gegenwart von organischen Substanzen mit strukturlenkenden Eigenschaften oder Ammoniak möglich ist.

Tabelle 7 weist die Zusammensetzungen der Reaktionsmischungen aus. Ihre Herstellung erfolgt stets so, daß in die SiO₂-haltigen Rohstoffkomponenten der Zusatz eingerührt wird und anschließend eine Lösung, bestehend aus den weiteren Komponenten, unter Rühren zudosiert wird. Rührbedingungen, Rührzeiten

sowie die Verfahrensweise bei der Zugabe des mahlaktivierten ZSM-haltigen Materials entsprechen den in den Beispielen 1 bis 10 angegebenen.

Die Kristallisationsbedingungen sind der Tabelle 8 zu entnehmen. Die erhaltenen Produktqualitäten entsprechen im wesentlichen denen des Beispiels 6.

Tabelle 7: Zusammensetzung der Reaktionsmischungen für die Beispiele 17 bis 20

Bei- spiel	Zusammensetzung der Reaktionsmischung	organische Verbindung Z
17	5,7 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·100 SiO ₂ ·1580 H ₂ O·8,6 Z	TEA-J
18	8,3 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·93,5 SiO ₂ ·3877 H ₂ O·36,7 Z	Butylamin- gemisch
19	8,3 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·93,5 SiO ₂ ·3877 H ₂ O·36,7 Z	n-Propylamin
20	25,0 Na ₂ O·Al ₂ O ₃ ·88,4 SiO ₂ ·1821 H ₂ O·15,0 Z	Ammoniak

Tabelle 8: Kristallisationsbedingungen und -ergebnisse für die Beispiele 17 bis 20

Beispiel	Zusatz- menge [Ma.-%] 1)	Kristallisations- zeit [h]	Kristallisations- temperatur [°C]	Kristallisations- ergebnis [Ma.-% ZSM-5]
17	2	24	150	93
18	5	24	175	95
19	1	24	175	100
20	5	8	175	80

1) bezogen auf die SiO₂-Gehalte von Zusatz und Reaktionsmischung

- 75 -

- 0 , 0 0 0 1

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung hochkieselsäurehaltiger Zeolithe, bei dem eine wäßrige Reaktionsmischung, bestehend aus mindestens einer Quelle für Siliziumdioxid, einer Quelle für Aluminiumoxid, einer Quelle für Alkali- und/oder Erdalkalimetalloxid und die darüber hinaus auch organische Substanzen mit strukturlenkenden Eigenschaften oder Ammoniak enthalten kann, bei erhöhter Temperatur unter Druck eine für die Bildung der erwünschten Verbindung notwendige Zeit gehalten wird,
gekennzeichnet dadurch, daß der Reaktionsmischung als Kristallisationslenker und -beschleuniger 0,01 bis 10 Ma.-% (bezogen auf die SiO_2 -Gehalte) durch Mahlbehandlung aktiviertes ZSM-haltiges Material zugesetzt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1,
gekennzeichnet dadurch, daß ZSM-haltiges Material eingesetzt wird, das bis zum Beginn der Amorphisierung gemahlen wurde.
3. Verfahren nach den Punkten 1 und 2,
gekennzeichnet dadurch, daß das ZSM-haltige Material ein Mischkristallinat darstellt, das ZSM-Zeolithe des gewünschten Typs enthält.
4. Verfahren nach Punkt 1,
gekennzeichnet dadurch, daß als ZSM-haltiges Material amorphe Vorstufen hochkieselsäurehaltiger Zeolithe eingesetzt werden.