



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **238 040 A5**4(51) **C 07 C 25/02**
C 07 C 17/38**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 282 075 0
(31) 84.16406(22) 25.10.85
(32) 26.10.84(44) 06.08.86
(33) FR

(71) siehe (73)

(72) Carra, Sergio, IT; Morbidelli, Massimo, IT; Paludetto, Renato, IT; Storti, Giuseppe, IT; Gurtner, Bernard, FR;
Commandeur, Raymond, FR

(73) ATOCHEM, 12-16 Allée des Vosges, 92400 Courbevoie, FR

(54) **Verfahren zur Trennung der isomeren Dichlortoluole**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung der isomeren Dichlortoluole durch Adsorption auf Zeolithen. Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Trennung der isomeren Dichlortoluole bereitzustellen. Die Aufgabe wird durch Adsorption der isomeren Dichlortoluole auf Zeolithen und anschließende Desorption gelöst. Die Zeolithe entsprechen der Formel $(0,9 \pm 0,2) M_{2/n}O : Al_2O_3 : (10 - 100) SiO_2 : z H_2O$ (I), wobei M mindestens ein Kation aus der Gruppe, bestehend aus H, Alkalimetall und Erdalkalimetall oder ein Tetraalkylammoniumkation ist, n die Wertigkeit von M angibt und z eine Zahl von 0 bis 40 ist.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Trennung von isomeren Dichlortoluolen, **gekennzeichnet dadurch**, daß es folgende Stufen umfaßt:
 1. Man führt ein Gemisch, das die isomeren Dichlortoluole enthält, über einen Zeolith vom Typ ZSM5 der folgenden molaren Zusammensetzung
 $(0,9 \pm 0,2) M_{2/n}O : Al_2O_3 : (10-100) SiO_2 : z H_2O$ (I),
 in der M mindestens ein Kation aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Alkalimetall oder Erdalkalimetall, oder ein Tetraalkylammoniumkation ist, n die Wertigkeit von M angibt und z eine Zahl von 0 bis 40 ist,
 2. man trennt die nicht adsorbierten Dichlortoluole ab,
 3. man bringt den Zeolith, der die adsorbierten Isomeren enthält, mit einem Eluens in Berührung und
 4. man trennt die Isomeren von dem Eluens.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß in der für den Zeolith angegebenen Formel I M ein Natrium- oder Kaliumkation ist.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zeolith vom Typ ZSM5 die molare Zusammensetzung
 $(0,9 \pm 0,2) H_2O : Al_2O_3 : (20-60) SiO_2$
 aufweist.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Gemisch der isomeren Dichlortoluole mit dem Zeolith in flüssiger Phase oder in Gasphase bei einer Temperatur von 25 bis 350°C und unter einem Druck von 1 bis 30 bar in Berührung gebracht wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Gemisch, das mit dem Zeolith in Berührung gebracht wird, die 2,3-, 3,4-, 2,4-, 2,5- und 2,6-Isomeren des Dichlortoluols enthält.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß man ein Gemisch, bestehend aus einem Teil der Dichlortoluol-Isomeren, mit dem Zeolith in Berührung bringt.
7. Verfahren nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Gemisch, das mit dem Zeolith in Berührung gebracht wird, aus den 2,3- und 2,4-Dichlortoluolen besteht.
8. Verfahren nach Punkt 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß das mit dem Zeolith in Berührung gebrachte Gemisch aus den 2,4-, 2,5- und 2,6-Dichlortoluolen besteht.
9. Verfahren nach einem der Punkte 5 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß das mit dem Zeolith in Berührung gebrachte Gemisch zuvor bezüglich mindestens einer seiner Komponenten konzentriert worden ist.
10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Eluens aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Stickstoff, Kohlenwasserstoffen, mono- oder polycyclischen aromatischen Verbindungen, die gegebenenfalls substituiert und/oder halogeniert sind, und polaren Verbindungen ausgewählt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Trennung der isomeren Dichlortoluole durch Adsorption auf Zeolithen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Dichlortoluole werden allgemein hergestellt durch Chlorierung von Toluol oder Monochlortoluolen in Gegenwart einer Lewis-Säure, wie Aluminiumtrichlorid, Eisentrichlorid, Antimontrichlorid allein oder kombiniert mit einem Kokatalysator, wie beispielsweise Schwefel oder die Schwefelchloride.

Die Chlorierung führt zu Gemischen, die die 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- und 2,3-Dichlortoluole enthalten. Diese Gemische können durch Destillation von den anderen Chlorierungsprodukten des Toluols oder den Monochlortoluolen (Monochlortoluol und Trichlortoluole) getrennt werden. Die genannten fünf Isomeren werden in unterschiedlichen Mengenanteilen erhalten, je nach den für die Chlorierungsreaktion eingesetzten Ausgangsverbindungen.

Man kann die Gemische der Dichlortoluole auch destillativ in zwei Fraktionen trennen, die bei etwa 201°C und bei etwa 209°C siedend. Die erste Fraktion enthält die 2,6-, 2,4- und 2,5-Isomeren; die zweite Fraktion setzt sich aus den 3,4- und 2,3-Isomeren zusammen.

Es ist allgemein bekannt, daß man die verschiedenen Isomeren nicht unter wirtschaftlich annehmbaren Bedingungen mit Hilfe der üblichen Arbeitsweisen der Destillation oder der fraktionierten Kristallisation in reinem Zustand erhalten kann. Die Destillation ermöglicht insbesondere wegen des sehr geringen Unterschieds in den Siedetemperaturen der Isomeren nicht, die Komponenten der beiden Fraktionen, die bei etwa 201°C und etwa 209°C siedend, zu trennen. Lediglich das 2,3-Dichlortoluol kann mittels Destillation abgetrennt werden, vorausgesetzt, daß bei seiner Herstellung von o-Chlortoluol ausgegangen worden ist. Die fraktionierte Kristallisation ist allgemein nicht anwendbar, weil sich zahlreiche eutektische Gemische bilden.

Wegen dieses Sachverhaltes sind andere Trennungsvorgänge entwickelt worden. Vor allem in der US-PS 4254062 wird ein Verfahren zur Trennung der isomeren Dichlortoluole beschrieben, das von Zeolithen vom Typ X oder Y Gebrauch macht.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes Verfahren zur Trennung der isomeren Dichlortoluole bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch Adsorption der isomeren Dichlortoluole auf Zeolith ZSM5 und anschließende

Das erfindungsgemäße Verfahren umfaßt folgende Maßnahmen: 1. Ein Gemisch, das die isomeren Dichlortoluole enthält, wird über einen Zeolith vom Typ ZSM5 geführt, der folgende Zusammensetzung (in Molverhältnissen) aufweist (I),

$(0,9 \pm 0,2) M_{2/n}O:Al_2O_3:(10-100) SiO_2:z H_2O$
wobei M mindestens ein Kation aus der Gruppe, bestehend aus H, Alkalimetall und Erdalkalimetall oder ein Tetraalkylammoniumkation ist, n die Wertigkeit von M angibt und z eine Zahl von 0 bis 40 ist;

2. man trennt die nicht adsorbierten Dichlortoluole;
3. man bringt den Zeolith, der die adsorbierten Isomeren enthält, mit einem Eluens in Berührung;
4. man trennt die Isomeren von dem Eluens.

In der Formel I steht M vorzugsweise für Kalium, Natrium oder Wasserstoff. M kann jedoch auch, soweit der Wert von $0,9 \pm 0,2$ berücksichtigt wird, mehrere Kationen bedeuten. Hierzu gehören vor allem die Kombinationen von Natriumkation mit einem oder mehreren einwertigen oder zweiwertigen Kationen, wie Kalium, Barium, Calcium oder Strontium. M kann auch ganz oder teilweise ein oder mehrere Tetraalkylammoniumkationen bedeuten, wobei die Alkylgruppen vorzugsweise 2 bis 5 Kohlenstoffatome enthalten.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren brauchbaren Zeolithe ZSM5, ihre Herstellung und ihre Röntgenbeugungsdiagramme sind in der FR-PS 1 587 860 und den entsprechenden DE-PSen 17 92 783 und 17 67 2354 beschrieben, auf deren Inhalt hier ausdrücklich Bezug genommen wird. Unter diesen Zeolithen ZSM5 eignen sich besonders die Zeolithe der Formel (Molverhältnisse)

$(0,9 \pm 0,2) H_2O:Al_2O_3:(20-60) SiO_2$.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in flüssiger Phase oder in Dampfphase ausgeführt werden. Dieses Verfahren der Adsorption und Desorption kann bei Temperaturen von 25 bis 350°C, vorzugsweise von 100 bis 300°C, sowie in einem weiten Druckbereich (Drücke von beispielsweise etwa 1 bar bis etwa 30 bar) ausgeführt werden.

Das Inberührungbringen des Gemisches der isomeren Dichlortoluole mit dem Zeolith kann in einer üblichen Vorrichtung zur Trennung mittels Adsorption vorgenommen werden. Geeignet sind Vorrichtungen, die kontinuierliche oder diskontinuierliche Arbeitsweisen ermöglichen. Die Form und die Abmessungen dieser Vorrichtungen können vom Fachmann optimiert werden und sind für sich genommen, nicht Gegenstand der Erfindung.

Allgemein hat der in der Vorrichtung für Adsorption-Desorption, beispielsweise in einer Adsorptionskolonne, eingesetzte Zeolith die Form von Teilchen, deren Abmessungen (Durchmesser) 0,1 bis 10 mm, vorzugsweise 0,5 bis 3 mm, betragen können. Der genannte Zeolith wird mit dem Gemisch aus isomeren Dichlortoluolen in Berührung gebracht. Zwar ermöglicht das Adsorptionsvermögen dieser Zeolith-Art gegenüber den genannten fünf Isomeren, daß es selbst eine Trennung, ausgehend von den fünf Isomeren, bewirkt; man kann aber auch über den Zeolith ein Gemisch leiten, das nur einen Teil dieser Isomeren enthält: man kann so, nachdem durch Destillation die 2,3- und 3,4-Isomeren, die bei etwa 209°C siedend, von den bei etwa 201°C siedenden 2,4-, 2,5- und 2,6-Isomeren getrennt worden sind, der Adsorption-Desorption nur die soeben genannten Fraktionen unterwerfen, da der Zeolith ZSM5 die 3,4- und 2,3-Isomeren einerseits und die 2,4-, 2,5- und 2,6-Isomeren andererseits unterschiedlich adsorbiert. Man kann natürlich mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens auch Gemische behandeln, die zuvor bezüglich mindestens eines der genannten Isomeren konzentriert bzw. angereichert worden sind.

Das vollständige oder partielle Isomerengemisch, wie oben näher erläutert, wird von dem Zeolith partiell adsorbiert.

Die nicht adsorbierten Dichlortoluole können am Ausgang der Adsorption-Desorptions-Vorrichtung aufgefangen werden. Der Zeolith wird dann mit einem Eluens in Berührung gebracht, d. h. mit einer Verbindung, mit der die Isomeren verdrängt und anschließend getrennt werden können. Vorzugsweise wird hierzu eine Verbindung gewählt, die gegenüber dem Zeolith eine Wirkung gleicher Größenordnung aufweist, wie die in Betracht gezogenen Dichlortoluole. Beispielsweise für beim erfindungsgemäßen Verfahren brauchbare Elutionsmittel sind vor allem Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlendioxid, Helium; Kohlenwasserstoffe, vor allem Alkane, wie Methan, Ethan, Propan n-Hexan, n-Heptan, n-Octan; Cycloalkane, vor allem Cyclohexan; mono- oder polycyclische aromatische Verbindungen, die gegebenenfalls substituiert und/oder halogeniert sind, wie Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Cumol, Tetrahydronaphtalin, Decahydronaphtalin, Mono- und Dichlortoluole; oder auch polare Verbindungen, wie Wasser oder Ammoniak.

Vorzugsweise werden für das erfindungsgemäße Verfahren Toluol, Ethylbenzol oder Tetra- oder Decahydronaphtalin eingesetzt.

Nach der Wirkung der desorbierenden oder Elutionsmittel können die Isomeren von diesen Mitteln mit Hilfe gebräuchlicher Verfahren, beispielsweise auf destillativem Wege, getrennt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht ganz allgemein die Zusammensetzung von Gemischen aus den fünf isomeren Dichlortoluolen zu verändern aufgrund der bemerkenswerten Selektivität des Zeoliths ZSM5. Diese Selektivität wird folgendermaßen definiert:

$$S_{ij} = \frac{\frac{\text{Molanteil des Isomeren i im Desorbat}}{\text{Molanteil von i im Ausgangsgemisch}}}{\frac{\text{Molanteil des Isomeren j im Desorbat}}{\text{Molanteil von j im Ausgangsgemisch}}}$$

Dieses Verfahren ermöglicht vor allem die beiden bei 201°C bzw. bei 209°C siedenden Fraktionen zu trennen und aus der bei 201°C siedenden Fraktion, die aus den 2,4-, 2,5- und 2,6-Isomeren besteht, in sehr wirksamer Weise das 2,6-Isomere zu isolieren.

Ausführungsbeispiele

In den nachfolgenden Beispielen wird die Erfindung näher erläutert. Als Zeolith wurde entweder ein Zeolith ZSM5 der mittleren molaren Formel (bzw. Zusammensetzung)

$(0,9 \pm 0,2) H_2O:Al_2O_3:(30-40) SiO_2$

Wasserstoffionen durch Kaliumionen ersetzt worden ist. Dieser Zeolith wird hergestellt durch Imprägnieren des wie oben definierten Zeoliths mit einer wässrigen Kaliumchloridlösung (60 g/l). Die Behandlung wird bei 90°C vorgenommen, dauert drei Stunden und anschließend wird eine Stunde gewaschen; alle Maßnahmen werden dreimal wiederholt. Der Zeolith wird dann während 10 Stunden getrocknet und vor dem Einsatz unter Stickstoffatmosphäre auf 400 bis 500°C erhitzt — Beispiel 28. Das verwendete Gemisch aus isomeren Dichlortoluolen war entweder das bei der Chlorierung von Toluol erhaltene technische Produkt — Beispiel 1, oder eine der bei etwa 209°C und bei etwa 201°C siedenden Fraktionen dieses technischen Produktes — Beispiele 2 und 3, oder schließlich binäre Gemische, in denen die Anteile der Komponenten verändert wurden — Beispiele 4 ff. Die Versuche wurden in einer 1 mm hohen Säule mit Durchmesser 1 cm durchgeführt, die 10 g Zeolith enthielt. Vor den Versuchen wurde der Zeolith bei 450°C während 16 Stunden unter Stickstoff gehalten; dann wurde der Zeolith mit Ethylbenzol gesättigt. Die Adsorptionstemperatur betrug 220°C. In die Säule wurden 10 ml Gemisch der isomeren Dichlortoluole mit einer Einspeisungsgeschwindigkeit von 0,5 ml/min eingebracht. Dann wurden auf die Säulen mit der gleichen Einspeisungsgeschwindigkeit von 0,5 ml/min 15 ml Ethylbenzol aufgegeben. Die Lösung der isomeren Dichlortoluole in Ethylbenzol wurde aufgefangen und die molare Zusammensetzung des Desorbats bestimmt.

Beispiel 1

Dem oben beschriebenen Verfahren wurde ein technisches Gemisch aus isomeren Dichlortoluolen unterworfen. In der nachfolgenden Tabelle sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Dabei bedeuten:

- DCT-Isomer: das jeweilige Isomer des Dichlortoluols
 - Mol-%Eintritt: Mol-% des in Betracht gezogenen Isomeren in dem der Adsorption-Desorption unterworfenen Ausgangsgemisch)
 - Mol-%Austritt: Molanteil des in Betracht gezogenen Isomeren im Desorbat.
 - Selektivität/2,6-: Selektivität des in Betracht gezogenen Isomeren mit bezug auf das 2,6-Isomere.
- Die Selektivität wird lediglich bezogen auf das 2,6-Isomere angegeben, um die Tabelle nicht zu überlasten; sie kann aber leicht für alle Isomeren, 2 zu 2 genommen, unter Anwendung der oben angegebenen Formel berechnet werden.

DCT-Isomer	Mol-% Eintritt	Mol-% Austritt	Selektivität 2,6-
2,5-	36,5	37,2	1,721
2,6-	8,5	5,0	1,0
2,4-	34,0	38,1	1,90
3,4-	13,0	14,2	1,84
2,3-	8,0	5,6	1,7

Beispiel 2

Das Verfahren wurde mit dem bei etwa 209°C siedenden Gemisch der 2,3- und 3,4-Isomeren (Fraktion des technischen Produktes) durchgeführt, mit folgendem Ergebnis:

Ausgangsgemisch (Mol-%)		Desorbat-Gemisch (Mol-%)		Selektivität
2,3-	3,4-	2,3-	3,4-	2,3-/3,4-
49,7	50,3	37,9	62,1	1,615

Beispiele 3 bis 7

Das oben beschriebene Verfahren wurde mit der bei 201°C siedenden Fraktion (Fraktion des technischen Produktes) durchgeführt.

Beisp.	Ausgangsgemisch (Mol-%)			Desorbat-Gemisch (Mol-%)			Selektivität		
	2,5-	2,6-	2,4-	2,5-	2,6-	2,4-	2,4-/2,6	2,5-/2,6-	2,4-/2,5-
3	21,2	58,4	20,4	30,3	36,5	33,2	2,61	2,29	1,14
4	39,9	39,7	20,3	51,9	20,4	27,7	2,65	2,53	1,05
5	23,0	39,9	37,4	29,5	20,9	49,6	2,53	2,44	1,04
6	38,8	19,4	41,8	40,4	11,4	48,2	1,97	1,77	1,11
7	21,1	19,4	59,5	20,2	10,7	69,1	2,11	2,17	0,97

Beispiele 8 bis 10

Das Verfahren wurde mit Gemischen durchgeführt, die zwei der drei Isomere der bei 201 °C siedenden Fraktion enthielten.

Beisp.	Ausgangsgemisch (Mol-%)			Desorbat-Gemisch (Mol-%)			Selektivität (S)
	2,6-	2,5-	2,4-	2,6-	2,5-	2,4-	
8	—	50,1	49,9	—	6,8	53,2	$S_{2,4-/2,5-} = 1,14$
9	49,3	50,7	—	27,5	72,5	—	$S_{2,5-/2,6-} = 2,56$
10	50,3	—	49,7	26,3	—	73,7	$S_{2,4-/2,6-} = 2,83$

Beispiele 11 bis 19

Das Verfahren wurde mit Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung aus den 2,4- und 2,6-Isomeren durchgeführt.

Beisp.	Ausgangsgemisch (Mol-%)		Desorbat-Gemisch (Mol-%)		Selektivität 2,4-/2,6-
	2,4-	2,6-	2,4-	2,6-	
11	10,8	89,2	50,5	49,5	8,40
12	19,0	81,0	51,6	48,4	4,55
13	24,7	75,3	58,6	41,4	4,32
14	40,2	59,8	68,7	31,3	3,27
15	48,7	51,3	71,9	28,1	2,70
16	59,6	40,4	81,5	19,5	2,98
17	75,0	25,0	86,3	13,7	2,10
18	79,8	20,2	89,8	10,2	2,23
19	89,4	10,6	93,3	6,7	1,59

Beispiele 20 bis 25

Das Gemisch wurde mit Gemischen unterschiedlicher Zusammensetzung der 2,5- und 2,6-Isomeren durchgeführt.

Beisp.	Ausgangsgemisch (Mol-%)		Desorbat-Gemisch (Mol-%)		Selektivität 2,5-/2,6-
	2,5-	2,6-	2,5-	2,6-	
20	9,3	90,7	35,0	65,8	5,26
21	10,0	90,0	31,2	68,8	4,09
22	29,7	70,3	35,1	67,9	2,60
23	48,8	51,2	67,2	32,8	2,15
24	69,9	30,1	82,8	17,2	2,09
25	87,4	12,6	93,2	6,8	2,00

Beispiele 26 und 27

Der Versuch der Trennung der Gemische aus 2,4-, 2,5- und 2,6-Isomeren wurde in flüssiger Phase in Decahydronaphtalin-Lösung bei 25 und 90 °C wiederholt.

Beisp.	Isomere	% Isomere in der Lösung zu Beginn	% am Ende		% -Verhältnis der beiden Isomeren zu Beginn		
			25 °C	90 °C	am Ende 25 °C	am Ende 90 °C	
26	2,6-	10,06	10,04	9,75	50	53	55,3
	und 2,4-	10,06	8,94	7,89	50	47	44,7
27	2,6-	10,05	10,25	9,70	50	58,7	58,6
	und 2,5-	10,05	7,22	6,85	50	41,3	41,4

Diese Tabelle zeigt, daß der absolute prozentuale Anteil an 2,6-Isomerem in der Endlösung praktisch identisch ist mit dem prozentualen Anteil zu Beginn, während die Verringerung der Konzentration der 2,4- und 2,5-Isomeren zutage deutlich ist. Man beobachtet daher auch in flüssiger Phase eine starke Selektivität.

Beispiel 28

Es wurde der Kalium-Kationen enthaltende Zeolith verwendet, dessen Herstellung oben beschrieben worden ist. Unter Anwendung der gleichen Meßtechnik, wie oben bei den mit dem technischen Gemisch (Produkt) des Beispiels 1 durchgeführten Versuchen, erhielt man folgende Ergebnisse für die Selektivität der verschiedenen Isomeren zueinander:

Zeolith	Selektivität			
	2,4-/2,6-	2,5-/2,6-	2,4-/2,5-	3,4-/2,3-
K-Form	1,74	1,40	1,25	1,44
Gemäß Beisp. 1 (aus Beispiel 1)	1,90	1,72	1,10	1,57

Beispiele 29 bis 31 (Vergleich)

Das Verfahren wurde mit binären Gemischen aus 2,4-, 2,5- und 2,6-Isomeren durchgeführt mit einem Zeolith Y_k , d. h. mit einem Zeolith Y, bei dem die Kationen Kaliumkationen sind. Erhalten wurden folgende Ergebnisse:

Beisp.	Ausgangsgemisch			Desorbat-Gemisch			Selektivität
	2,6-	2,5-	2,4	2,6-	2,5-	2,4	
29	—	50,3	49,7	—	42,9	57,1	2,4-/2,5- = 1,35
30	49,5	50,5	—	49,3	50,7	—	2,5-/2,6- = 1,05
31	50,9	—	49,1	42,5	—	57,5	2,4-/2,6- = 1,29

Vergleicht man diese Ergebnisse mit den Ergebnissen der Beispiele 8 bis 10 (im wesentlichen äquimolare Ausgangsgemische), so beobachtet man, daß zwar die Selektivität 2,4-/2,5- in der gleichen Größenordnung liegt, jedoch die Selektivität 2,5-/2,6- sowie 2,4-/2,6- mit den beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Zeolithen erheblich besser ist.