



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 19 989 T2** 2004.09.02

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 0 903 178 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 19 989.8**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 307 583.9**

(96) Europäischer Anmeldetag: **17.09.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **24.03.1999**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.11.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **02.09.2004**

(51) Int Cl.7: **B01J 29/40**  
**C10G 11/05**

(30) Unionspriorität:

**97116445**      **17.09.1997**      **CN**

**97116435**      **17.09.1997**      **CN**

(73) Patentinhaber:

**China Petrochemical Corp., Beijing, CN; Research Institute of Petroleum Processing, Sinopec, Beijing, CN**

(74) Vertreter:

**Hemmerich und Kollegen, 57072 Siegen**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FI, FR, GB, NL**

(72) Erfinder:

**Zhang, Res. Inst. Petroleum Proc.SINOPEC, Fengmei, Haidian District, Beijing, CN; Shu, Res. Inst. Petroleum Proc. SINOPEC, Xingtian, Haidian District, Beijing, CN; Shi, Res. Inst. Petroleum Proc. SINOPEC, Zhicheng, Haidian District, Beijing, CN; Wang, Res. Inst. Petroleum Proc. SINOPEC, Weidong, Haidian District, Beijing, CN; Qin, Fengming, Res. Inst. Petroleum Proc., Haidian District, Beijing, CN; Wang, Xieqing, Res. Inst. Petroleum Proc. S, Haidian District, Beijing, CN**

(54) Bezeichnung: **Zusammensetzung, die Molekularsiebe vom Pentasil-Typ enthält, sowie ihre Herstellung und Verwendung**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

## Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft eine Zusammensetzung, die Molekularsieb vom Pentasil-Typ enthält und bei katalytischen Crackreaktionen für die Herstellung von Ethylen und Propylen angewendet werden kann, sowie ihr Zubereitungsverfahren.

[0002] Die von Mobil Corporation erfundenen Molekularsiebe vom Pentasil-Typ, wie beispielsweise ZSM-5 (USP 3,702,886; 1976), ZSM-8 (GB 1334243A), ZSM-11 (USP 3,709,979; 1973) und ZSM-5/ZSM-11 (USP 4,289,607; 1981), finden nach der Modifizierung bei Kohlenwasserstoff-Umwandlungsreaktionen wie der aromatischen Kohlenwasserstoffalkylierung, der Disproportionierung, Isomerisation, dem katalytischen Cracken, dem katalytischen Entparaffinieren und der Synthese von Benzin aus Methanol usw. weitverbreitete Verwendung, wobei ZSM-5 mit größtem Erfolg verwendet wird.

[0003] Das Molekularsieb ZSM-5 wurde bisher durch Verwendung organischer Amine als Matrize, einschließlich Tetrapropylammonium, Tetraethylammonium, Hexamethyldiamin, Ethylendiamin, n-Butylamin und Ethylamin usw. synthetisiert. Auf Grund der hohen Kosten und der Umweltverschmutzung ist gleichzeitig das Verfahren zum Synthetisieren von ZSM-5 ohne Verwendung organischer Substanzen auf breiter Basis untersucht worden. Beispielsweise wird ZSM-5-Zeolith in EP 111 748 B (1984) unter Zuhilfenahme von Wasserglas, Aluminiumphosphat und Phosphorsäure synthetisiert; in CN 85 100 463 A wird ZSM-5-Zeolith unter Zuhilfenahme von Wasserglas, anorganischen Aluminiumsalzen und Mineralsäure als Anfangsmaterialien synthetisiert; in CN 1 058 382 A wird Seltenerden enthaltener ZSM-5-Zeolith unter Zuhilfenahme von Wasserglas, Aluminiumphosphat und Mineralsäuren als Ausgangsmaterialien und REY oder REHY als Kristallkeim synthetisiert. In JP 8571519 und JP 8577123 wird von einer Methode berichtet, bei der ZSM-5-Molekularsieb durch Zusetzen von ZSM-5 als Kristallkeime unter der Voraussetzung, dass kein Amin verwendet wird, synthetisiert.

[0004] Um die verschiedenen Arten von Erfordernissen bei verschiedenen Reaktionen zu erfüllen, ist schon von zahlreichen Methoden für das Modifizieren von ZSM-5-Molekularsieb und ihren verschiedenen Wirkungen berichtet worden. Beispielsweise wird in USP 3,972,382 und USP 3,965,208 von Methoden für das Modifizieren von ZSM-5-Molekularsieb unter Zuhilfenahme einer phosphorhaltigen Verbindung berichtet, bei denen HZSM-5 mit einem  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 70 mit Trimethylphosphit reagiert wird, um ein phosphorhaltiges Molekularsieb zuzubereiten. Diese Zubereitungsmethode weist mehrere Nachteile komplizierter Bedingungen sowie hoher Kosten auf und die so erhaltenen Proben weisen eine geringere Reaktivität auf als die Proben, die keinen Phosphor enthalten, besitzen jedoch den Vorteil einer hohen Selektivität.

[0005] In USP 4,365,104, USP 4,137,195, USP 4,128,592 und USP 4,086,287 wird von einer Methode für das Modifizieren von ZSM-5-Molekularsieb unter Verwendung von P und Mg für das Verbessern der para-Xylol-Selektivität durch Verwendung des modifizierten Molekularsiebs bei der Xylolisomerisation, der Toluolalkylierung mit Methanol und der Toluol-Disproportionierungsreaktion berichtet. Das Einbringen von P und Mg dient dem Zweck, die Selektivität bezüglich der Gestalt des Molekularsiebs zu erhöhen. Andererseits werden die Azidität und Reaktivität des Molekularsiebs bei der Kohlenwasserstoffumwandlung durch die Modifizierung reduziert. In diesen Patenten werden P und Mg in zwei Schritten getrennt imprägniert. Das heißt, das Molekularsieb oder das Katalysator enthaltende Molekularsieb wird zuerst mit  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  oder wässriger  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ -Lösung imprägniert und daraufhin filtriert, getrocknet und calciniert; und als zweites mit  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  oder wässriger  $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ -Lösung imprägniert, daraufhin filtriert, getrocknet und calciniert, woraufhin das mit P und Mg modifizierte Molekularsieb oder der das Molekularsieb enthaltende Katalysator gewonnen wird. Bei diesem Verfahren weist der Gehalt an P und Mg eine Ungewissheit auf, da er von den Reaktionsbedingungen von Temperatur, Zeit und Calcinierung abhängt. Gleichzeitig kann das Mg nicht gut verteilt werden. USP 4,137,195 gemäß können außer der H-Form andere Formen von Zeolith, bei denen das ursprüngliche Alkalimetall durch Ionenaustausch durch andere geeignete Ionengruppen von IB bis VIII ersetzt worden ist, verwendet werden.

[0006] In USP 4,260,843 wird von einer Methode für das Modifizieren von ZSM-5-Molekularsieb mit P und Be zum Erhöhen der Gestaltselektivität berichtet. In USP 4,288,647 ist eine Methode für das Modifizieren von ZSM-5-Molekularsieb mit Ca, Sr, Ba und P für das Verbessern der Gestaltselektivität beschrieben worden. Bei diesen Patenten ist das Verfahren für das Modifizieren des Molekularsiebs im Prinzip das gleiche wie die oben erwähnte Methode mit P und Mg, die Aktivität des modifizierten Molekularsiebs ist jedoch noch weiter reduziert.

[0007] In den obigen Patenten wird der Vorläufer des Molekularsiebs dahingehend beschrieben, dass sein  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis höher als 12, um Allgemeinen höher als 30 (USP 3, 972,832) ist. Der Gehalt am Modifikationselement P ist im Allgemeinen höher als 0,25 Gew.-%, der Gehalt an Erdalkalielement muss höher als 0,25 Gew.-% und im Bereich von 0,25–25 Gew.-% liegen. In den Beispielen der Ausführungsform liegt der Gehalt an Erdalkalielement (Mg, Ca usw.) im Allgemeinen höher als der Gehalt an P-Element. Die Aufgabe des obigen Patents besteht hauptsächlich darin, die Gestaltselektivität der Molekularsiebe, die alle bei Isomerisations- und Disproportionierungsreaktionen für das Erhöhen der Selektivität zu Xylol verwendet werden, zu erhöhen. Im Allgemeinen wird anerkannt, dass die Azidität des Molekularsiebs nach der Erdalkali-Modifikation reduziert und seine katalytische Aktivität bei der Kohlenwasserstoffumwandlung ebenfalls reduziert ist.

[0008] Das katalytische Pyrolyseverfahren für die Herstellung von Ethylen ist eine neue Art und Weise, die

Ethylenproduktion zu erhöhen. Die herkömmliche Dampfkrackmethode für das Herstellen von Ethylen hat den Nachteil einer hohen Cracktemperatur und strikter Erfordernisse bezüglich der Qualität des Einsatzprodukts. Es wird angenommen, dass die Herstellung von Ethylen durch das Dampfkrackverfahren durch den Mechanismus der freien Radikalreaktion erfolgt, so dass eine hohe Reaktionstemperatur notwendig ist. Der Anmelder dieser Erfindung hat eine Reihe von Verfahren und Katalysatoren für das katalytische Cracken für die Herstellung von Olefinen von niedrigem Kohlenstoffgehalt in Patenten wie USP 4,980,053, USP 5,326,465, USP 5,358,918, USP 5,380,690, USP 5,670,037 usw. aufgeführt. Bei allen diesen Patenten enthalten Crackkatalysatoren im Allgemeinen Zeolithe vom Pentasil-Typ von höherem Siliciumdioxidgehalt mit P und Seltenerdenelementen und dienen alle der Erhöhung der Herstellung von  $C_3$ - $C_5$ -Olefinen mit einer relativ niedrigeren Ethylenausbeute. Unter den Bedingungen des katalytischen Crackens mit ZSM-5-Molekularsieb enthaltendem Katalysator sind die  $C_3$ - $C_5$ -Olefine auf Grund des Porensystems mittlerer Größe und des höheren Gestaltselektivitätsvermögens bemerkenswert höher. Die Reaktion findet jedoch immer noch durch den Carboniumionenmechanismus statt. In CN 1083092A wird von einem katalytischen Pyrolyseverfahren für die Herstellung von Ethylen und Propylen unter Zuhilfenahme von vernetztem ausgeweitetem tonhaltigem Molekularsieb oder Seltenerde enthaltendem Molekularsieb vom Pentasil-Typ als Katalysator im Temperaturbereich von 680–780°C berichtet, wobei die Bildung von Ethylen bedeutend erhöht werden kann. Der Katalysator enthält keine Metallkomponente.

[0009] Angesichts der Tatsache, dass zur Herstellung von mehr Ethylen höhere Reaktions- und Regenerationstemperaturen erforderlich sind, müssen die aktiven Molekularsiebkomponenten eine bessere Wärme- und hydrothermale Beständigkeit bezüglich sowohl der Struktur als auch des Aktivzentrums aufweisen, das heißt, das Molekularsieb muss unter den harten hydrothermalen Behandlungsbedingungen seine Aktivität beibehalten. Außerdem müssen die Bildung von Carboniumion und dessen Direktcracken, insbesondere die Bildung des primären Carboniumions und dessen Direktcracken erhöht werden, während gleichzeitig die Isomerisation des primären Carboniumions zum sekundären oder tertiären Carboniumion reduziert wird. Aus diesem Grund muss das gestaltselektive Crackvermögen des Molekularsiebs verstärkt werden, während es wünschenswerterweise ein gewisses Dehydrierungsvermögen zum Erhöhen der Olefinausbeute aufweisen sollte.

[0010] Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, eine Zusammensetzung bereitzustellen, die Molekularsieb vom Pentasil-Typ enthält, die bei katalytischen Crackreaktionen für die Herstellung von mehr Ethylen und Propylen angewendet werden kann und die eine bessere Wärme- und hydrothermale Beständigkeit aufweist und bei Verwendung beim katalytischen Pyrolyseverfahren die Ethylenausbeute im Vergleich mit den katalytischen Materialien des Stands der Technik noch weiter erhöhen kann.

[0011] Eine weitere Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren für die Zubereitung der Zusammensetzung, die das Molekularsieb vom Pentasil-Typ enthält, bereitzustellen.

[0012] Die erfindungsgemäße Zusammensetzung, die das Molekularsieb vom Pentasil-Typ enthält, umfasst im Wesentlichen 85~98 Gew.-%, bevorzugt 88~95 Gew.-% Molekularsieb vom Pentasil-Typ mit einem  $SiO_2/Al_2O_3$ -Molverhältnis von 15~60, 1~10 Gew.-%, bevorzugt 2~8 Gew.-% Phosphor (basierend auf  $P_2O_5$ ), 0,3~5 Gew.-%, bevorzugt 0,5~3 Gew.-% Mg oder Ca (basierend auf Oxid) und 0,3~5 Gew.-%, bevorzugt 0,5~3 Gew.-% eines Metalls ausgewählt aus Ni, Cu oder Zn (basierend auf Oxid).

[0013] Erfindungsgemäß handelt es sich bei dem Molekularsieb vom Pentasil-Typ in der Zusammensetzung um Molekularsieb einer Struktur vom ZSM-5-, ZSM-8- oder ZSM-11-Typ, wobei das bevorzugte Molekularsieb eine Struktur vom ZSM-5-Typ aufweist, mit einem Molverhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von 15~60, bevorzugt 15~40, und ein niedrigeres Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid ist für eine höhere Ethylenausbeute vorteilhaft.

[0014] Das Erdalkalimetall in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird unter Magnesium oder Calcium ausgewählt.

[0015] Das Übergangsmetall in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung ist ein unter Ni, Cu oder Zn ausgewähltes Metall, das eine Dehydrierungsfunktion ausübt.

[0016] Bei der erfindungsgemäßen Zusammensetzung werden der Phosphor, das Ca oder Mg und ein unter Ni, Cu oder Zn ausgewähltes Metall in das Molekularsieb durch Imprägnieren oder Mischen des Molekularsiebs mit ihren Verbindungen eingebracht. Daraufhin wird das Molekularsieb getrocknet und calciniert, um eine Wechselwirkung herbeizuführen. Dadurch werden der Phosphor, das Ca oder Mg und ein unter Ni, Cu oder Zn ausgewähltes Metall fest auf dem Molekularsieb befestigt.

[0017] Erfindungsgemäß umfasst das Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Zusammensetzung, die Zeolith vom Pentasil-Typ enthält, zunächst das Zugeben eines Molekularsiebs vom Pentasil-Typ zu einer wässrigen Lösung, die eine phosphorhaltige Verbindung, eine Mg- oder Ca-Verbindung und eine Ni-, Cu- oder Zn-Verbindung enthält, das gründliche Mischen und Imprägnieren für mehr als 0,5 Stunden. Die so erhaltene Mischung enthält (bezogen auf Trockensubstanz) 85~98 Gew.-%, bevorzugt 88~95 Gew.-% Zeolith vom Pentasil-Typ, 1~10 Gew.-%, bevorzugt 2~8 Gew.-% Phosphor (basierend auf  $PO_2O_5$ ) und 0,3~5 Gew.-%, bevorzugt 0,5~3 Gew.-% Mg oder Cu (basierend auf Oxid) und 0,3~5 Gew.-%, bevorzugt 0,5~3 Gew.-% eines unter Cu, Ni oder Zn ausgewählten Metalls (basierend auf Oxid; die Mischung wird dann getrocknet und bei 450 bis

650°C 1~4 Stunden lang calciniert.

[0018] Bei der erfindungsgemäßen Methode kann es sich bei der phosphorhaltigen Verbindung um Phosphorsäure, Hydrogenphosphat, Dihydrogenphosphat oder Phosphat handeln, wobei die Phosphorsäure bevorzugt wird.

[0019] Bei der erfindungsgemäßen Methode handelt es sich bei der Erdalkalimetallverbindung um die Magnesium- oder Calciumverbindung, wobei es sich um ihr Nitrat, Sulfat oder Chlorid, bevorzugt jedoch um das Nitrat oder Chlorid, handeln kann.

[0020] Bei der erfindungsgemäßen Methode kann es sich bei der Ni-, Cu- oder Zn-Verbindung um ihr Nitrat, Sulfat oder Chlorid, bevorzugt jedoch um das Nitrat oder Chlorid und am bevorzugtesten ihr Chlorid handeln.

[0021] Bei der erfindungsgemäßen Methode weist die Mischung ein Gewichtsverhältnis von Wasser zu Feststoff von (1~3) : 1 auf.

[0022] Bei der erfindungsgemäßen Methode kann die Calciniierung in Luft oder Dampf stattfinden.

[0023] Im Vergleich mit der Methode des Stands der Technik (schrittweises Imprägnieren und Calcinieren in USP 4,137,195) ist bei der erfindungsgemäßen Methode nur ein die Imprägnierung und Calciniierung umfassender Schritt erforderlich, und es braucht keine Reihe von Schritten für das Imprägnieren und Calcinieren durchgeführt zu werden. Durch diese Methode ist nicht nur das Zubereitungsverfahren vereinfacht sondern es sind auch der Energieverbrauch und die Zubereitungskosten reduziert worden; außerdem weist das so erhaltene Produkt eine ausreichende hydrothermale Beständigkeit auf und, wenn sie beim katalytischen Pyrolysekracken angewendet wird, so ist die Ethylenausbeute höher als bei der Methode des Stands der Technik.

[0024] In den Berichten früherer Patente kann das Einbringen von Aktivierungselementen wie Erdalkalimetall oder Übergangsmetall die gestaltselektiven Eigenschaften verbessern, die Reaktionsaktivität ist jedoch verringert. Das ist der Tatsache zuzuschreiben, dass die Menge an eingebrachtem Aktivierungselement durch den Zeolith eingeschränkt ist. Im Laufe der Forschungsarbeiten für diese Erfindung hat sich herausgestellt, dass die Menge an eingebrachtem Aktivierungselement mit dem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid des Zeoliths in Bezug steht. Anders ausgedrückt ist die Kapazität für das Einbringen von Aktivierungselemente umso höher, je niedriger das Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid. Molekularsieb mit einem niedrigeren Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid kann, wenn eine größere Menge von Aktivierungselement eingebracht wird, immer noch eine hohe Reaktionsaktivität beibehalten. Aus diesem Grund ist die Gestaltselektivität umso stärker, je höher die Menge an eingebrachtem Aktivierungselement; daher ist es vorteilhaft für die Herstellung von Ethylen in katalytischen Pyrolysekrackreaktionen, Zeolith mit einem geringeren Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid zu wählen. Im Stand der Technik wird jedoch im Allgemeinen hervorgehoben, dass ein höheres Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid für die Reaktion vorteilhaft ist. Das ist ein spezielles Merkmal dieser Erfindung.

[0025] Bei diese Erfindung hat es sich erwiesen, dass nach Einbringen des Aktivierungselements wie Erdalkalimetall, die Anzahl von Brönsted-Säurestellen des Zeoliths reduziert sein kann, während die Anzahl der Lewis-Säurestellen verhältnismäßig steigt. Die Erhöhung der Lewis-Säurestellen ist für die Ethylenherstellung vorteilhaft.

[0026] Die in das Molekularsieb vom Pentasil-Typ eingebrachten Übergangsmetalle, wie Ni, Co, Zn, Cu, Cr, Mn werden im Allgemeinen als aktive Komponente bei Hydrierungs- oder Dehydrierungs- oder Aromatisierungsreaktionen verwendet. Der Grund dafür liegt darin, dass diese Elemente stärkere Wasserstoff-Übertragungseigenschaften aufweisen. Bei der katalytischen Krackreaktion für die Herstellung von Ethylen kann das Einbringen dieser Elemente das Wasserstoff-Übertragungsvermögen des Molekularsiebs verbessern, jedoch ist es nicht vorteilhaft für das Erhöhen der Selektivität zu Olefinprodukten. Bei unseren Forschungsarbeiten haben wir gefunden, dass das Wasserstoff-Übertragungsvermögen von Übergangsmetall in Anwesenheit vom Phosphorelement unterdrückt zu sein scheint und die Selektivität zu Olefin, insbesondere Ethylen und Propylen, auf Grund seines Dehydrierungsvermögens erhöht ist. Bei dieser Erfindung werden daher auf der Basis des Einbringens von Phosphor und Erdalkalielelementen in das Zeolith vom Pentasil-Typ die Übergangsmetalle Ni, Zn, Cu zum verbessern der Ethylenausbeute in noch erhöhtem Maße eingebracht. Gleichzeitig kann das Vorliegen von Phosphor die hydrothermale Beständigkeit des Molekularsiebs erhöhen. Das ist ein weiteres besonderes Merkmal dieser Erfindung.

[0027] Als Schlussfolgerung ist durch diese Erfindung ein eine Zusammensetzung enthaltendes Molekularsieb bereitgestellt worden, das durch die Olefine von niedrigerem Kohlenstoffgehalt, insbesondere Ethylen und Propylen, die durch katalytische Pyrolysekrackreaktion hergestellt werden, im Vergleich mit dem Stand der Technik außergewöhnlich stark erhöht werden können. Außerdem weist die Zusammensetzung eine gute hydrothermale Beständigkeit auf.

[0028] Das durch Synthese erhaltene ZSM-5-Molekularsieb gehört zum orthorhombischen Kristallsystem. Durch Austausch von anorganischem Ammonium kann daraus  $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$  zubereitet werden und nach Calcinieren bei 500~600°C erhält man das HZSM-5. Bei diesen Herstellungsverfahren hat sich die strukturelle Symmetrie des Molekularsiebs als im Prinzip unverändert erwiesen. Bei harten Hochtemperaturbedingungen der hydrothermalen Behandlung findet eine Änderung der Struktursymmetrie des ZSM-Molekularsiebs 5 statt, wo-

bei sein kritisches Merkmal darin besteht, dass der Peak im Röntgendiffraktionsbild (XRD) bei  $2\theta = 24,4^\circ$  6 breiter oder sogar gespalten wird. Diese Änderung der Struktursymmetrie erfolgt gleichzeitig mit der Reduzierung der Reaktionsaktivität des Molekularsiebs bei der Crackreaktion. So kann bei den erfindungsgemäßen Beispielen und den Vergleichsbeispielen die hydrothermale Stabilität der aktiven Zentren durch das Röntgendiffraktionsbild (XRD) beurteilt werden. Gleichzeitig wird die Aktivität durch die Pulsreaktion mit Tetradeccan ( $nC_{14}$ ) als Reaktant beurteilt.

[0029] Bei dieser Erfindung sind die in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Molekularsiebmaterialien und ihre Eigenschaften wie folgt aufgelistet:

1. ZSM-5A, das in der Zhoucun-Katalysatoranlage der Quilu Petrochemical Co. hergestellt wird, mit Ethylamin als organischer Matrizze synthetisiert und durch Calcinieren 'entmatrizt' wird. Sein Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid beträgt 52,0, der  $Na_2O$ -Gehalt auf den  $NH_4^+$ -Austausch hin 0,10 Gew.-%.
2. ZSM-5B, das in der Katalysatoranlage der Changling-Raffinerie hergestellt wird, mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von 25,0 und einem  $Na_2O$ -Gehalt auf den  $NH_4^+$ -Austausch hin von 0,10 Gew.-%.
3. ZSM-5C, das in unserem Labor synthetisiert wird, mit einem Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid von 19,0 und einem  $Na_2O$ -Gehalt auf den  $NH_4^+$ -Austausch hin von 0,05 Gew.-%.

[0030] Bei dieser Erfindung werden die chemischen Zusammensetzungen der in den Beispielen und Vergleichsbeispielen verwendeten Molekularsiebs durch Röntgenfluoreszenz-(XRF) Spektrometrie bestimmt.

[0031] Weitere Erklärungen werden bei dieser Erfindung durch die Beispiele wie folgt geliefert.

#### SYNTHESE VON ZSM-5C:

[0032] Dieses Beispiel veranschaulicht die Synthese des erfindungsgemäß verwendeten ZSM-5-Zeoliths mit einem geringeren Verhältnis von Siliciumdioxid zu Aluminiumoxid.

[0033] 24,6 g Natriummetaaluminat wurden in 667 g entkationisiertem Wasser gelöst, daraufhin 71,7 g  $HP_3O_4$  (85 Gew.-%) unter Rühren hinzugegeben. Nach gleichmäßigem Rühren wurde die Lösung zu 643 g Wasserglas ( $SiO_2$  28 Gew.-%),  $Na_2O$  9,0 Gew.-%) hinzugegeben und 4 Stunden gerührt, daraufhin wurden 19,5 ZSM-5-Molekularsieb (in der Zhoucun-Katalysatoranlage hergestellt,  $SiO_2/Al_2O_3 = 52,0$ ) als Kristallkeime hinzugegeben. Nach kontinuierlichem 2 Stunden langem Rühren wurde die Mischung in einen Edelstahllautoklaven überführt, unter Rühren bei  $175^\circ C$  15 Stunden kristallisiert und daraufhin auf Raumtemperatur abgekühlt. Das kristallisierte Produkt wurde dann ausfiltriert, gewaschen und bei  $120^\circ C$  getrocknet und die Probe ZSM-5C so erhalten. Die relative Kristallinität der Probe (im Vergleich mit ZSM-5A) wurde durch XRD-Analyse als 92% angegeben.

[0034] Diese Probe wurde bei einem Gewichtsverhältnis von Molekularsieb zu Ammoniumnitrat zu dekationisiertem Wasser von 1 : 1 : 20 bei  $90^\circ C$  2 Stunden ausgetauscht, daraufhin filtriert und mit Wasser gewaschen, der Filterkuchen wurde wiederum unter den gleichen Bedingungen ausgetauscht und bei  $120^\circ C$  getrocknet. Die Probe ZSM-5C vom Ammonium-Typ wurde mit einem  $Na_2O$ -Gehalt von 0,05 Gew.-% erhalten.

#### VERGLEICHSBEISPIEL 1:

[0035] Dieses Vergleichsbeispiel veranschaulicht die Wirkung gewöhnlicher HZSM-5-Molekularsiebe.

[0036] Eine mäßige Menge an durch  $NH_4^+$  ausgetauschtem ZSM-5A-Molekularsieb wurde in einem Keramikgefäß der Calciniierung zugeführt und daraufhin in einem Muffelofen 2 Stunden bei  $550^\circ C$  calciniert. Die so erhaltene Probe wurde auf eine Teilchengröße von 20~40 Maschen granuliert. Eine mäßige Menge des teilchenförmigen Molekularsiebs wurde in einen Edelstahlröhrenreaktor eingespeist, daraufhin in einer Dampfzelle von 100% 4 Stunden bei einer Temperatur von  $800^\circ C$  mit entkationisiertem Wasser bei einer Raumgeschwindigkeit von  $8 h^{-1}$  gealtert. Unter den gleichen hydrothermalen Behandlungsbedingungen wurden die Proben von durch Ammonium ausgetauschtem von ZSM-5B und -5C-Molekularsieb calciniert und einer hydrothermalen Hochtemperaturbehandlung unterworfen. Die so erhaltenen Proben wurden DZSM-5A bzw. DZSM-5B bzw. DZSM-5C genannt. An den obigen drei gealterten Proben wurde eine Röntgendiffraktionsanalyse und Tetradeccan- $(nC_{14})$ -Mikropulsreaktorbeurteilung durchgeführt und die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Die Bedingungen der Mikropulsreaktor-Beurteilung bestanden darin, dass die Menge an geladenem Molekularsieb 0,1 g, die Reaktionstemperatur  $480^\circ C$  und die  $N_2$ -Strömungsgeschwindigkeit 30 ml/min, die Pulspeisung von  $nC_{14}$  0,5 Mikroliter betrug.

TABELLE 1

Zeolith	XRD 24,4°-Peak	Umwandlung von nC <sub>14</sub> , %
DZSM-5A	Doppel-Peaks	26,6
DZSM-5B	Doppel-Peaks	33,1
DZSM-5C	Doppelpeaks	30,5

[0037] Es ist zu beobachten, dass nach der Hochtemperatur-Dampfbehandlung die Struktur gewöhnlicher HZSM-5-Molekularsiebe sich geändert hat, da die 20 = 24,4°-Peaks sich in Doppelpeaks gespalten haben und die Umwandlung von nC<sub>14</sub> gleichzeitig bemerkenswert reduziert worden ist.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 2:

[0038] Dieses Vergleichsbeispiel veranschaulicht die Auswirkungen des durch P- und Mg-Elemente modifizierten ZSM-5 des Stands der Technik.

[0039] Eine 19 g-Probe von ZSM-5B-Molekularsieb (bezogen auf Trockensubstanz) wurde in eine wässrige Lösung eingegeben, die durch Lösen von 1,9 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in 40 g entkationisiertem Wasser zubereitet worden war. Nach dem Rühren für 12 Stunden bei Raumtemperatur wurde es bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert. Die so erhaltene Probe wurde nochmals mit einer weiteren wässrigen Lösung gemischt, die durch Lösen von 1,51 g Mg(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O in 40 g entkationisiertem Wasser zubereitet worden war. Nach dem Rühren für 12 Stunden bei Raumtemperatur wurde sie bei 120 °C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert. Diese Probe wird als D-2 bezeichnet. Die XRF-Analyse zeigte, dass die Gehalte von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und MgO jeweils 5,0 Gew.-% bzw. 1,4 Gew.-% betragen.

[0040] Der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Methode entsprechend wurde die D-2-Probe granuliert, bei 800°C 4 Stunden in einer Dampf Atmosphäre von 100% hydrothermisch gealtert. Die Ergebnisse der XRD- und nC<sub>14</sub>-Pulsmikroreaktor-Beurteilung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 3

[0041] Eine 19 g-Probe von ZSM-5A-Molekularsieb (bezogen auf Trockensubstanz) wurde in eine wässrige Lösung eingegeben, die durch Lösen von 1,9 g (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> in 40 g entkationisiertem Wasser zubereitet worden war, die Mischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert.

[0042] Die so erhaltene Probe wurde des Weiteren mit einer wässrigen Lösung gemischt, die durch Lösen von 0,43 g ZnCl<sub>2</sub> in 40 g entkationisiertem Wasser zubereitet worden war. Die Mischung wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert. Das so erhaltene Molekularsieb wird als D-3 bezeichnet. Die XRF-Analyse zeigte, dass die Gehalte von P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und ZnO jeweils 5,0 Gew.-% bzw. 1,3 Gew.-% betragen.

[0043] Der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Methode entsprechend wird die obige Probe D-3 granuliert und bei 840°C 4 Stunden in einer Dampf Atmosphäre von 100% hydrothermisch gealtert. Die Ergebnisse der XRD- und nC<sub>14</sub>-Pulsmikroreaktor-Beurteilung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## BEISPIEL 1:

[0044] Eine 19 g-Probe von ZSM-5B-Molekularsieb (bezogen auf Trockensubstanz) wurde in eine wässrige Lösung eingegeben, die durch Mischen von 1,62 g HP<sub>3</sub>O<sub>4</sub> von 85 Gew.-%, 40 g entkationisiertem Wasser, 1,48 g MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O und 0,70 g Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O zubereitet worden war. Die Mischung wird 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert. Das so erhaltene Molekularsieb wird als ZEP-11 bezeichnet. Der XRF-Analyse entsprechend betrug der Gehalt an P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MgO und NiO jeweils 4,9 Gew.-%, 1,4 Gew.-% bzw. 0,88 Gew.-%.

[0045] Der im Vergleichsbeispiel beschriebenen Methode entsprechend wurde die Probe von ZEP-11 unter hydrothermalen Hochtemperaturbedingungen gealtert. Die Ergebnisse der XRD- und nC<sub>14</sub>-Pulsmikroreaktor-Beurteilung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

## BEISPIEL 2:

[0046] Eine 19 g-Probe von ZSM-5B-Molekularsieb (bezogen auf Trockensubstanz) wurde in eine wässrige

Lösung eingegeben, die durch Mischen von 1,62 g  $\text{HP}_3\text{O}_4$  von 85 Gew.-%, 40 g entkationisiertem Wasser, 0,98 g  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 2,09 g  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  zubereitet worden war. Die Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert. Das so erhaltene Molekularsieb wird als ZEP-12 bezeichnet. Die XRF-Analyse zeigte, dass der Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$ , MgO und NiO jeweils 4,9 Gew.-%, 0,91 Gew.-% bzw. 2,6 Gew.-% betrug.

[0047] Der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Methode entsprechend wurde die so erhaltene Probe von ZEP-12 unter hydrothermalen Hochtemperaturbedingungen gealtert. Die Ergebnisse der XRD- und  $n_{\text{C}_{14}}$ -Puls-mikroreaktor-Beurteilung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 3:

[0048] Eine 19 g-Probe von ZSM-5B-Molekularsieb (bezogen auf Trockensubstanz) wurde in eine wässrige Lösung eingegeben, die durch Lösen von 1,62 g  $\text{HP}_3\text{O}_4$  von 85 Gew.-%, 1,48 g  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,33 g  $\text{ZnCl}_2$  in 40 g entkationisiertem Wasser zubereitet worden war. Die Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert. Das so erhaltene Molekularsieb wurde als ZEP-13 bezeichnet. Die XRF-Analyse zeigte, dass der Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$ , MgO und ZnO jeweils 4,9 Gew.-%, 1,4 Gew.-% bzw. 0,94 Gew.-% betrug.

[0049] Der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Methode entsprechend wurde die so erhaltene Probe von ZEP-13 unter hydrothermalen Hochtemperaturbedingungen gealtert. Die Ergebnisse der XRD- und  $n_{\text{C}_{14}}$ -Puls-mikroreaktionsbeurteilung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 4:

[0050] Eine 19 g-Probe von ZSM-5C-Molekularsieb (bezogen auf Trockensubstanz) wurde in eine wässrige Lösung eingegeben, die durch Mischen von 1,62 g  $\text{HP}_3\text{O}_4$  von 85 Gew.-%, 40 g entkationisiertem Wasser, 1,00 g  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,65 g  $\text{ZnCl}_2$  zubereitet worden war. Die so erhaltene Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin bei 120°C getrocknet und 1 Stunde bei 850°C calciniert. Das so erhaltene Molekularsieb wurde als ZEP-14 bezeichnet. Die XRF-Analyse zeigte, dass der Gehalt an  $\text{P}_2\text{O}_5$ , MgO und ZnO jeweils 4,9 Gew.-%, 0,94 Gew.-% bzw. 1,9 Gew.-% betrug.

[0051] Der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Methode entsprechend wurde die so erhaltene Probe von ZEP-14 unter hydrothermalen Hochtemperaturbedingungen gealtert. Die Ergebnisse der XRD- und  $n_{\text{C}_{14}}$ -Puls-mikroreaktionsbeurteilung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 5:

[0052] Eine 19 g-Probe von ZSM-5B-Molekularsieb (bezogen auf Trockensubstanz) wurde in eine wässrige Lösung eingegeben, die durch Mischen von 1,62 g  $\text{HP}_3\text{O}_4$  von 85 Gew.-%, 40 g entkationisiertem Wasser, 1,48 g  $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und 0,57 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  zubereitet worden war. Die so erhaltene Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert. Das so erhaltene Molekularsieb wurde als ZEP-15 bezeichnet. Die XRF-Analyse zeigte, dass diese Probe 4,9 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1,4 Gew.-% MgO und 0,91 Gew.-% CuO enthielt.

[0053] Der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Methode entsprechend wurde die so erhaltene Probe von ZEP-15 unter hydrothermalen Hochtemperaturbedingungen gealtert. Die Ergebnisse der XRD- und  $n_{\text{C}_{14}}$ -Puls-mikroreaktionsbeurteilung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

#### BEISPIEL 6:

[0054] Eine 19 g-Probe von ZSM-5C-Molekularsieb (bezogen auf Trockensubstanz) wurde in eine wässrige Lösung eingegeben, die durch Mischen von 1,62 g  $\text{HP}_3\text{O}_4$  von 85 Gew.-%, 40 g entkationisiertem Wasser, 0,53 g  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  und 1,15 g  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  zubereitet worden war. Die so erhaltene Mischung wurde 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, daraufhin bei 120°C getrocknet und 2 Stunden bei 550°C calciniert. Das so erhaltene Molekularsieb wurde als ZEP-16 bezeichnet. Die XRF-Analyse zeigte, dass diese Probe 4,9 Gew.-%  $\text{P}_2\text{O}_5$ , 1,0 Gew.-% CaO und 1,9 Gew.-% CuO enthielt.

[0055] Der im Vergleichsbeispiel 1 beschriebenen Methode entsprechend wurde die so erhaltene Probe von ZEP-16 unter hydrothermalen Hochtemperaturbedingungen gealtert. Die Ergebnisse der XRD- und  $n_{\text{C}_{14}}$ -Puls-mikroreaktionsbeurteilung sind in Tabelle 2 aufgeführt.

TABELLE 2

Molekularsieb	Gestalt von XRD-24,4°-Peaks	Umwandlung von nC <sub>14</sub> %
D-2	Einzel-Peak	98,0
D-3	Einzel-Peak	95,5
ZEP-11	Einzel-Peak	99,6
ZEP-12	Einzel-Peak	98,6
ZEP-13	Einzel-Peak	99,3
ZEP-14	Einzel-Peak	97,5
ZEP-15	Einzel-Peak	92,2
ZEP-16	Einzel-Peak	90,5

[0056] Aus Tabelle 2 ist ersichtlich, dass die Molekularsiebe nach Einbringen der Übergangsmetalle wie Ni und Zn im XRD-Bild und bei der hohen Umwandlung von nC<sub>14</sub> einen Einzelpeak bei 2θ = 24,4° aufweisen.

## BEISPIEL 7

[0057] Auf der Basis des Gewichtsverhältnisses von Molekularsieb : Aluminiumoxidsol (als Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berechnet) : Kaolin von 15 : 15 : 70, auf Gewichtsbasis (bezogen auf Trockensubstanz) wurden fünf Katalysatoren durch eine gewöhnliche Sprühtrocknungsmethode unter Verwendung von Proben von D-2-, D-3-, ZEP-11-, ZEP-13-, ZEP-15-Molekularsieb ohne Alterung als aktive Komponenten zubereitet. Ein handelsüblicher CHP-1-Katalysator oder 20 Gew.-% von der Zhoucun-Katalysatoranlage der Quilu Petrochemical Co. hergestelltes HZSM-5-Molekularsieb enthielt) für die Herstellung von Olefinen niedrigen Kohlenstoffgehalts wurde als Vergleichskatalysator ausgewählt. Die obigen sechs Katalysatoren wurden 4 Stunden bei 800°C in einer 100%igen Dampf-atmosphäre gealtert und durch einen Mikroreaktor mit einer Leichterdieselkraftstoff-Fraktion als Einsatzstoff und einen Wirbelschicht-Festbettreaktor mit Vakuumgasöl als Einsatzstoff beurteilt.

[0058] Die Ergebnisse der Mikroreaktionsbeurteilung mit der Leichterdieselkraftstoff-Fraktion als Einsatzstoff sind in Tabelle 3 angegeben. Die Beurteilungsbedingungen bestanden aus einer Reaktionstemperatur von 520°C, einem Katalysator/Öl-Verhältnis von 3,2, einer Gewichts-Stunden-Raumgeschwindigkeit von 16 h<sup>-1</sup> und einer Katalysatorspeisemenge von 5,0 g. Das Leichtöl wies einen Siedebereich von 229~340°C auf.

[0059] Die Ergebnisse der katalytischen Pyrolysereaktion in einem Wirbelschicht-Festbettreaktor sind in Tabelle 4 angegeben. Die Beurteilungsbedingungen waren wie folgt: eine Reaktionstemperatur von 700°C, ein Katalysator-zu-Öl-Verhältnis von 10, eine Gewichts-Stunden-Raumgeschwindigkeit von 10 h<sup>-1</sup> und ein Wasser/Öl-Gewichtsverhältnis von 80 : 20. Bei dem verwendeten Einsatzstoff handelte es sich um eine Vakuumgasöl-Fraktion mit einem Siedebereich von 346~546°C.

[0060] Aus Tabelle 3 und Tabelle 4 ist ersichtlich, dass die Ethylenausbeute durch Einbringen von Ni-, Zn- oder Cu-Übergangsmetall in die Molekularsiebe bemerkenswert erhöht wird.

TABELLE 3

Molekularsiebe	HZSM-5	D-2	D-3	ZEP-11	ZEP-13	ZEP-15
Umwandlung, Gew.-%	44,0	62,38	61,01	63,92	64,05	63,21
Krackgasausbeute, Gew.-%	16,76	27,23	26,48	27,63	27,65	26,98
Ethylen	0,82	2,88	3,02	3,51	3,46	3,32
Propylen	6,50	7,57	7,32	7,34	7,61	7,92
Buten	5,63	4,95	4,20	4,71	4,82	5,22

TABELLE 4

Molekularsiebe	HZSM-5	D-2	D-3	ZEP-11	ZEP-13	ZEP-15
Umwandlung, Gew.-%	89,93	91,02	90,51	92,72	93,63	90,75
Produktverteilung, Gew.-% Krackgas- ausbeute, Gew.-%	82,75	69,70	70,50	70,18	71,30	69,80
Ethylen	17,25	20,77	20,32	23,20	23,95	20,98
Propylen	18,91	22,47	19,57	21,66	22,08	21,33

Buten	12,11	10,69	11,39	8,37	7,68	9,35
$C_2^=+C_3^+=C_4^=$	48,27	53,13	51,28	53,23	53,71	51,66
Benzin ( $C_5 \sim 221^\circ C$ )	24,81	15,22	13,16	14,33	14,96	14,21
Fl. Kohlendioxid ( $221 \sim 320^\circ C$ )	6,51	6,33	5,77	4,18	3,79	5,38
Kohlenwasserstoffoxid ( $>330^\circ C$ )	3,58	3,65	3,72	3,10	2,58	3,87
Koks	6,37	6,10	6,85	8,21	7,37	6,74

#### Patentansprüche

1. Zusammensetzung, die Molekularsiebe vom Pentasil-Typ enthält, welche von 85 bis 98 Gew.-% Zeolith des Pentasil-Typs mit einem molaren Verhältnis von  $SiO_2/Al_2O_3$  von 15 bis 60, von 1 bis 10 Gew.-% Phosphor (basierend auf  $P_2O_5$ ), von 0,3 bis 5 Gew.-% Mg oder Ca (basierend auf deren Oxiden) und von 0,3 bis 5 Gew.-% eines Metalls ausgewählt aus Ni, Cu oder Zn (basierend auf deren Oxiden) umfasst.

2. Molekularsiebzusammensetzung nach Anspruch 1, die von 88 bis 95 Gew.-% eines Zeoliths des Pentasil-Typs mit einem molaren Verhältnis von  $SiO_2/Al_2O_3$  von 15 bis 60, von 2 bis 8 Gew.-% Phosphor (basierend auf  $P_2O_5$ ), von 0,5 bis 3 Gew.-% Mg oder Ca (basierend auf deren Oxiden) und von 0,5 bis 3 Gew.-% eines Metalls ausgewählt aus Ni, Cu oder Zn (basierend auf deren Oxiden) umfasst.

3. Molekularsiebzusammensetzung nach Anspruch 1 oder Anspruch 2, wobei das Zeolith des Pentasil-Typs ein Molekularsieb ist, das eine Struktur des Typs ZSM-5, ZSM-8 oder ZSM-11 aufweist.

4. Molekularsiebzusammensetzung nach Anspruch 3, wobei das Zeolith des Pentasil-Typs ein Molekularsieb ist, das eine Struktur des Typs ZSM-5 aufweist.

5. Molekularsiebzusammensetzung nach einem der vorstehenden Ansprüche, wobei das Zeolith des Pentasil-Typs ein molares Verhältnis zwischen  $SiO_2$  und  $Al_2O_3$  von 15 bis 40 aufweist.

6. Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei zunächst ein Zeolith des Pentasil-Typs einer wässrigen Lösung zugegeben wird, die eine phosphorhaltige Verbindung, eine Magnesium- oder Calciumverbindung und eine Verbindung eines Übergangsmetalls ausgewählt aus Ni, Cu oder Zn enthält, homogen gemischt und für mehr als 0,5 Stunden imprägniert wird, wobei die erhaltene Mischung (bezogen auf Trockensubstanz) 85 bis 98 Gew.-% Molekularsiebe des Pentasil-Typs, 1 bis 10 Gew.-% Phosphor (basierend auf  $P_2O_5$ ); 0,3 bis 5 Gew.-% Mg oder Ca (basierend auf deren Oxiden) und 0,3 bis 5 Gew.-% eines Metalls ausgewählt aus Ni, Cu oder Zn (basierend auf deren Oxiden) enthält, die Mischung anschließend getrocknet und bei 450 bis 650 °C 1 bis 4 Stunden lang calciniert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Bestandteile der Mischung und deren Mengen in den Ansprüchen 2 bis 5 definiert sind.

8. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die phosphorhaltige Verbindung Phosphorsäure, Hydrogenphosphat oder Phosphat ist.
9. Verfahren nach Anspruch 6 oder 8, wobei die phosphorhaltige Verbindung Phosphorsäure ist.
10. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, wobei die Magnesium- oder Calciumverbindung und/oder die Ni-, Cu-, oder Zn-Verbindung als Nitrat oder Chlorid vorliegt.
11. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Gewichtsverhältnis Wasser zu Feststoff der Mischung (1 bis 3) : 1 beträgt.
12. Verwendung einer Molekularsiebzusammensetzung nach Ansprüchen 1 bis 5 in der katalytischen Spaltung von Kohlenwasserstoffen zum Herstellen von Ethylen und Propylen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen