Netzkatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Netzkatalysator auf Basis von Titan- und Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben und seine Verwendung zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen. Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung entsprechende Verfahren zur Herstellung von Epoxiden, von Wasserstoffperoxid und von Hydroxylaminen.

Von Titanzeolithen ist bekannt, daß sie sich als Katalysatoren für Oxidationsreaktionen eignen. So wird beispielsweise in der EP-A 100 119 (1) ein Verfahren beschrieben, womit Propen in Gegenwart von Lösungsmitteln mit wäßrigem Wasserstoffperoxid an Titanzeolithen zu Propylenoxid epoxidiert werden kann. Die Herstellung von Cyclohexanonoxim aus Cyclohexanon durch Umsetzung mit Ammoniak und Wasserstoffperoxid an Titansilikaliten lehrt die EP-A 208 311 (2) und die Hydroxylierung von Aromaten mittels Wasserstoffperoxid an synthetischen Zeolithen ist aus der GB-A 2 116 974 (3) bekannt. Die Oxidation gesättigter aliphatischer Kohlenwasserstoffe mit Wasserstoffperoxid an Titansilikaliten wird in der EP-A 376 453 (4) beschrieben.

Die Syntheseroute über die Ausgangsstoffe Propen, Wasserstoff und Sauerstoff für die Herstellung von Propylenoxid beschreiben die DE-A 44 25 672 (5) sowie die in (5) zitierten Publikationen. Als Katalysatoren werden funktionalisierte Zeolithe eingesetzt.

In den genannten Schriften (1) bis (5) werden Netzgewebe als Träger nicht erwähnt. Netzkatalysatoren ohne Zeolithe sind jedoch aus anderen Anwendungen als der vorliegenden bekannt. Aus der EP-A 511 739 (6) sind weiterhin Membranen zur Anwendung in Trennverfahren bekannt, welche Aluminiumoxid-Träger mit darauf aufgezogenen Filmen aus Zeolithkristallkörpern darstellen. Yamazaki und Tsutsumi beschreiben in Microp. Mater. 5 (1995), S. 245-253 (7) die Herstellung und die Eigenschaften von Membranen aus Mordenit (einer Zeolith-Struktur) auf Edelstahl oder Polytetrafluorethylen. Zeolithe auf Kupferdrahtgeflechten als Reduktionskatalysatoren für die Abgasreinigung (DeNox) sind von Calis et al. aus Chem.-Ing.-Tech. 67 (1995), S. 777-780 (8) bekannt. Die in (6) bis (8) genannten Zeolithe sind jedoch frei von Titan oder Vanadium.

Solche Arten der Trägerung, wie sie in (6) bis (8) beschrieben sind, sind nun speziell für die Problemstellung eines Epoxidierungsverfahrens schon alleine deshalb nicht anwendbar, da Alkalimetall bereits in Spuren die katalytische Aktivität von Titan- und Vanadiumzeolithen bei Oxidationsreaktionen zunichte machen können. Beispielsweise geht man in (7) und (8) von alkalimetallhaltigen Zeolith-Synthesegelen aus.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, verbesserte Katalysatoren, insbesondere für die Herstellung von Epoxiden aus Olefinen, bereitzustellen, welche die Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen. Insbesondere sollen die Katalysatoren mit möglichst wenig Aufwand herstellbar sein und eine hohe Effizienz zeigen.

Demgemäß wurde ein Netzkatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben gefunden.

Als inerte Netzgewebe, d.h. Trägernetze, insbesondere Drahtgeflechte, kommen vorzugsweise solche aus Metallen wie Edelstahl, Kupfer, Silber, Aluminium oder Nickel oder Legierungen wie Messing oder Kanthal (Eisen/Chrom/Aluminium/Kobalt), Kunststoffen wie Polytetrafluorethylen, Aluminiumoxiden wie α-Aluminiumoxid, Glasfasern, Kohlefasern oder Graphit in Betracht. Es können auch mehrere der genannten Netzgewebematerialien nebeneinander verwendet werden.

Da bereits Spuren von Alkalimetallen die katalytische Aktivität der Titan- und Vanadiumzeolithe bei Oxidationsreaktionen zunichte machen können, weist der erfindungsgemäße Netzkatalysator vorzugsweise einen Alkalimetallgehalt (insbesondere sind hier Natrium und/oder Kalium gemeint) von weniger als 500 ppm, insbesondere von weniger als 100 ppm, vor allem von weniger als 40 ppm auf, jeweils bezogen auf die Gewichtsmenge der Titan- bzw. Vanadiumzeolithe. Derart niedrige Alkalimetallgehalte können durch entsprechende Herstellmethoden erzielt werden.

Zeolithe sind bekanntermaßen kristalline Alumosilikate mit geordneten Kanal- und Käfigstrukturen, deren Porenöffnungen im Bereich von Mikroporen, die kleiner als 0,9 nm sind, liegen. Das Netzwerk solcher Zeolithe ist aufgebaut aus SiO_4- und AlO_4-Tetraedern, die über gemeinsame Sauerstoffbrücken verbunden sind. Eine Übersicht der bekannten Strukturen findet sich beispielsweise bei W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworth, 2nd Ed., London 1987.

Es sind nun auch Zeolithe bekannt, die kein Aluminium enthalten und bei denen im Silikatgitter anstelle des Si(IV) teilweise Titan als Ti(IV) steht. Diese Titanzeolithe, insbesondere solche mit einer Kristallstruktur vom MFI-Typ, sowie Möglichkeiten zu ihrer Herstellung sind beschrieben, beispielsweise in der EP-A 311 983 oder der EP-A 405 978. Außer Silizium und Titan können solche Materialien auch zusätzliche Elemente wie Aluminium, Gallium, Bor oder geringe Mengen an Fluor enthalten.

Im erfindungsgemäßen Netzkatalysator kann das Titan des Zeoliths teilweise oder vollständig durch Vanadium ersetzt sein. Das molare Verhältnis von Titan und/oder Vanadium zur Summe aus Silicium plus Titan und/oder Vanadium liegt in der Regel im Bereich von 0,01:1 bis 0,1:1.

Titanzeolithe mit MFI-Struktur sind dafür bekannt, daß sie über ein bestimmtes Muster bei der Bestimmung ihrer Röntgenbeugungsaufnahmen sowie zusätzlich über eine Gerüstschwingungsbande im Infrarotbereich bei etwa 960 cm^{-1} identifiziert werden können und sich damit von Alkalimetalltitanaten oder kristallinen und amorphen TiO_2-Phasen unterscheiden.

Typischerweise stellt man die genannten Titan- und auch Vanadiumzeolithe dadurch her, daß man eine wäßrige Mischung aus einer SiO_2-Quelle, einer Titan- bzw. Vanadium-Quelle wie Titandioxid bzw. einem entsprechenden Vanadiumoxid und einer stickstoffhaltigen organischen Base ("Schablonen-Verbindung"), z.B. Tetrapropylammoniumhydroxid, in einem Druckbehälter unter erhöhter Temperatur im Zeitraum mehrerer Stunden oder einiger Tage umsetzt, wobei das kristalline Produkt entsteht. Dieses wird abfiltriert, gewaschen, getrocknet und zur Entfernung der organischen Stickstoffbase bei erhöhter Temperatur gebrannt. In dem so erhaltenen Pulver liegt das Titan bzw. das Vanadium zumindest teilweise innerhalb des Zeolithgerüsts in wechselnden Anteilen mit vier-, fünf- oder sechsfacher Koordination vor. Zur Verbesserung des katalytischen Verhaltens kann sich noch eine mehrmalige Waschbehandlung mit schwefelsaurer Wasserstoffperoxidlösung anschließen, worauf das Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Pulver erneut getrocknet und gebrannt werden muß. Der pulverförmige Titan- bzw. Vanadiumzeolith müßte nun gemäß dem Stand der Technik abschließend in Zusätzen mit einem geeigneten inerten Binder in einem Formgebungsschritt verarbeitet werden, um ihn als Katalysator in einer handhabbaren Form verfügbar zu machen.

Bei dem Wunsch nach der Verwendung von Titanzeolithen vom Typ MFI, BEA, MTW, TON oder MOR als Katalysatoren ergeben sich aber hierbei einige schwerwiegende Nachteile.

Die Verarbeitung der hergestellten Titanzeolith-Pulver in Formgebungsschritten zur Fertigung konventionell handhabbarer Katalysatoren ist arbeitsaufwendig und erfordert nach einer Verstrangung mit oder ohne einen inerten Binder einen weiteren energieintensiven und zeitaufwendigen Trocknungs- und Kalzinierschritt. Auch das Aufbringen großer Zeolithkristalle über einen Schmelz- oder Sintervorgang ist nachteilig. Darüberhinaus ergeben sich bei einer Festbettanordnung der konventionell verformten Titanzeolithe Probleme beim Erzielen eines hohen Katalysatornutzungsgrades einerseits und der Wunsch nach geringerem Druckverlust längs des Reaktors andererseits. Bei Oxidationen in der Gasphase sind zudem hohe Gasgeschwindigkeiten wünschenswert, um durch kurze Verweilzeiten Folgereaktionen vermeiden zu können. - Diese Probleme sind durch die vorliegende Erfindung gelöst worden.

Bevorzugte Titan- oder Vanadiumzeolithe sind die in (5) beschriebenen Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur, vorzugsweise mit Pentasil-Zeolith-Struktur, insbesondere die Typen mit röntgenographischer Zuordnung zur MFI-, MEL- oder MFI/MEL-Mischstruktur. Zeolithe dieses Typs sind beispielsweise in W.M. Meier und D.H. Olson, "Atlas of Zeolite Structure Types", Butterworths, 2nd Ed., London 1987, beschrieben. Denkbar sind für die vorliegende Erfindung weiterhin titanhaltige Zeolithe mit der Struktur des ZSM-48, ZSM-12, Ferrierit oder β-Zeolith und des Mordenits.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Netzkatalysator zusätzlich 0,01 bis 30 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 15 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 8 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadiumzeolithe, an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Gold, Silber, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin. Besonders bevorzugt ist die Mitverwendung der genannten Edelmetalle in den genannten Mengen beim Einsatz von Titan- oder Vanadiumsilikaliten mit Zeolith-Struktur.

Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden Titan- oder Vanadiumzeolithe, gegebenenfalls zusammen mit Edelmetallen oder Edelmetalle enthaltenden Verbindungen, auf inertes Netzgewebe, vorzugsweise durch Kontaktieren in einer hydrothermalen Umsetzung einer SiO_2-Quelle mit einer Titan- oder Vanadiumkomponente in Gegenwart wäßriger Lösungen von schwach konzentrierten Tetraalkylammonium-

halogeniden und zusätzlich Ammoniak oder von Tetraalkylammoniumhydroxiden, aufkristallisiert. Dabei ermöglicht es das erfindungsgemäße Verfahren, daß man die entstehenden Titan- bzw. Vanadiumzeolith-Kristalle in hoher Ausbeute direkt in Form plättchenförmiger, alkalimetallfreier Primärkristallite erhält. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man katalytisch verwendbare Titansilikat-Zeolithe des Strukturtyps MFI, MEL, MTW, BEA, TON oder MOR vorzugsweise dadurch, daß man die Titankomponente in Form einer löslichen, wäßrigen oder wäßrig-alkoholischen Titanverbindung in der vorbeschriebenen Weise bei der hydrothermalen Umsetzung der Reaktionsmischung zusetzt.

Das erfindungsgemäße alkalimetallfreie Herstellverfahren für die Netzkatalysatoren macht es möglich, daß darüber hinaus das Material nach einer Temperaturbehandlung bei 350 bis 600°C, vorzugsweise bei 400 bis 550°C und insbesondere bei 450 bis 500°C direkt und ohne zusätzlichen Ionenaustausch auf den Netzgeweben in einer katalytisch wirksamen Form vorliegt und als Katalysator verwendet werden kann.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren an katalytisch aktivem Material, d. h. an gegebenenfalls edelmetallhaltigen Titan- oder Vanadiumzeolithen, beträgt üblicherweise 1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 20 Gew.-%.

Die titan- oder vanadiumzeolithbeschichteten Netzgewebe können nun ihrerseits nach an sich bekannten Methoden zu Monolithen verformt werden, die sich direkt der Reaktorgeometrie optimal anpassen.

Ebenso können die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren vorteilhaft dann verwendet werden, wenn Reaktionswärmen über den gut leitenden, beispielsweise metallischen Körper der Netzkatalysatoren schnell zu- oder abgeführt werden sollen oder wenn die monolithische Netzpackung in einem durchströmten Reaktor zusätzlich die Funktion eines statischen Mischers übernehmen oder bei hohen Gasgeschwindigkeiten in der Gasphase einen möglichst geringen Druckverlust längs des Reaktors gewährleisten soll.

Die Herstellung der vorliegenden erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren ist deshalb besonders einfach, weil die Überführung der inerten Träger in die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren üblicherweise bereits im Verfahrensschritt der Kristallisation der Titan- oder Vanadiumzeolithe erfolgt.

Die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben eignen sich in hervorragender Weise zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen. Unter Oxidationsreaktionen sind dabei insbesondere Epoxidierungen von olefinischen Doppelbindungen, die Oxidation von Wasserstoff zu Wasserstoffperoxid, Ammoxidationsreaktionen und Hydroxylierungen, beispielsweise von Aromaten zu Phenolen, zu verstehen.

Demgemäß ist auch Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen mittels Sauerstoff oder sauerstofflieferender Verbindungen, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Olefine in Gegenwart der erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben umsetzt.

Abhängig vom umzusetzenden Olefin und von der Sauerstoff-Quelle kann die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase, in der Gasphase oder auch in überkritischer Phase durchgeführt werden. Wird die Epoxidierung beispielsweise mit wäßrigem Wasserstoffperoxid durchgeführt, arbeitet man zweckmäßigerweise in flüssiger Phase, wogegen eine Umsetzung der Olefine beispielsweise mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Gasgemisch in einer Flüssigphasen- oder einer Gasphasen-Fahrweise erfolgen kann.

Wird die Epoxidierung beispielsweise mit wäßrigem Wasserstoffperoxid, z.B. 10 bis 50 gew.-%igem wäßrigen Wasserstoffperoxid, als sauerstofflieferender Verbindung durchgeführt, führen schon die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen allein ohne Edelmetallgehalt zu hervorragenden Ergebnissen. Arbeitet man dagegen beispielsweise mit einem Wasserstoff/Sauerstoff-Gasgemisch als Sauerstoff-Quelle, empfiehlt sich in vielen Fällen die Mitverwendung der genannten Edelmetalle in den erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren; insbesondere werden hierbei edelmetallhaltige Netzkatalysatoren bevorzugt, welche Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur enthalten.

Wird die erfindungsgemäße Epoxidierung in flüssiger Phase vorgenommen, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 10 bar und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Epoxids gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Epoxidierung wird in der Regel bei Temperaturen von -20 bis 70°C, insbesondere -5 bis 50°C, vorgenommen. Bei Verwendung eines Wasserstoff/Sauerstoff-Gasgemisches kann das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff üblicherweise im Bereich $H_2:O_2$ = 1:10 bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Olefin liegt hierbei in der Regel bei 1:4 bis 1:10, vorzugsweise 1:5 bis 1:7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

Das eingesetzte Olefin kann eine beliebige organische Verbindung sein, die mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthält. Sie kann aliphatischer, aromatischer oder cycloaliphatischer Natur sein, sie kann aus einer linearen oder einer verzweigten Struktur bestehen. Vorzugsweise enthält das Olefin 2 bis 30 C-Atome. Mehr als eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung kann vorhanden sein, so etwa in Dienen oder Trienen. Das Olefin kann zusätzlich funktionelle Gruppe wie Halogenatome, Carboxylgruppen, Carbonesterfunktionen, Hydroxylgruppen, Etherbrücken, Sulfidbrücken, Carbonylfunktionen, Cyanogruppen, Nitrogruppen oder Aminogruppen enthalten.

Typische Beispiele für derartige Olefine sind Ethylen, Propen, 1-Buten, cis- und trans-2-Buten, 1,3-Butadien, Pentene, Isopren, Hexene, Octene, Nonene, Decene, Undecene, Dodecene, Cyclopenten, Cyclohexen, Dicyclopentadien, Methylencyclopropan, Vinylcyclohexan, Vinylcyclohexen, Allylchlorid, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinylessigsäure, Allylalkohol, Alkylacrylate, Alkylmethacrylate, Ölsäure, Linolsäure, Linolensäure, Ester und Glyceride derartiger ungesättigter Fettsäuren, Styrol, α-Methylstyrol, Divinylbenzol, Inden und Stilben. Auch Mischungen der genannten Olefine können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren epoxidiert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich in besonderem Maße für die Epoxidierung von Propen zu Propylenoxid.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung - in der Regel heterogenkatalytisch - unter Verwendung der erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben vornimmt. Dabei erzielt man insbesondere mit Netzkatalysatoren, welche Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur und vorzugsweise zusätzlich 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Titan- oder

Vanadiumsilikalite, eines oder mehrerer der oben genanten Edelmetalle enthalten, hervorragende Ergebnisse.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminen aus Ammoniak oder den entsprechenden Aminen, Wasserstoff und Sauerstoff, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben vornimmt. Dabei erzielt man insbesondere mit Netzkatalysatoren, welche Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur und vorzugsweise zusätzlich 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadiumsilikalite, eines oder mehrerer der oben genanten Edelmetalle enthalten, hervorragende Ergebnisse.

Der erfindungsgemäße Netzkatalysator eignet sich insbesondere zur Herstellung von unsubstituiertem Hydroxylamin, daneben aber auch zur Herstellung von substituierten Hydroxylaminen aus den entsprechenden Aminen, Wasserstoff und Sauerstoff, z.B. aus cyclischen oder aliphatischen Aminen wie Cyclohexylamin, welche unter den Reaktionsbedingungen teilweise zu den entsprechenden Lactamen weiterreagieren können.

Werden Hydroxylamine in flüssiger Phase hergestellt, arbeitet man vorteilhafterweise bei einem Druck von 1 bis 100 bar und in Gegenwart von Lösungsmitteln. Als Lösungsmittel eignen sich Alkohole, z.B. Methanol, Ethanol, iso-Propanol oder tert.-Butanol oder Mischungen hieraus und insbesondere Wasser. Man kann auch Mischungen der genannten Alkohole mit Wasser einsetzen. In bestimmten Fällen bewirkt die Verwendung von Wasser oder wasserhaltigen Lösungsmittelsystemen eine deutliche Selektivitätssteigerung des gewünschten Produktes gegenüber den reinen Alkoholen als Lösungsmittel.

Die erfindungsgemäße Umsetzung zu den gewünschten Hydroxylaminen wird in der Regel bei Temperaturen von -5 bis 70°C, insbesondere 20 bis 50°C, vorgenommen. Das Molverhältnis von Wasserstoff zu Sauerstoff kann üblicherweise im Bereich $H_2:O_2$ = 1:10 bis 1:1 variiert werden und ist besonders günstig bei 1:2,5 bis 1:1. Das molare Verhältnis von Sauerstoff zum Ammoniak liegt in der Regel bei 1:1 bis 1:3, vorzugsweise 1:1,5 bis 1:1,7. Als Trägergas kann ein beliebiges Inertgas zugefahren werden, insbesondere eignet sich Stickstoff.

Die nachfolgenden Beispiele sollen das erfindungsgemäße Herstellverfahren für die beschriebenen Netzkatalysatoren sowie die katalytischen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren

erläutern, ohne daß dadurch jedoch eine Beschränkung zu verstehen wäre.

Beispiel 1

Das Beispiel beschreibt die Herstellung eines erfindungsgemäßen Netzkatalysators mit Edelstahlnetzen als Trägermaterial.

In einem Rührkolben wurden 329 g deionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren 22,7 g Tetraisopropylorthotitanat innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die weiße Suspension wurde auf 5°C abgekühlt. Dazu gab man 272 g Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-% in Wasser) und rührte die orangerote Lösung noch 39 Minuten nach. Man fügte 704 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) zu und hielt die gelbe Suspension für 15 Stunden bei Raumtemperatur. Abschließend erhitzte man 3 Stunden auf 80°C, um überschüssiges Wasserstoffperoxid zu zersetzen.

In einem Polypropylenbecher homogenisierte man 58,8 g Tetrapropylammoniumbromid, 88,7 g Silica (Aerosil® 200 der Fa. Degussa), 122,4 g deionisiertes Wasser und 626 g der vorgenannten Titanat-Hydrolysatsuspension.

In einen Autoklaven-Becher mit Teflon-Auskleidung gab man zwei Netzstücke von 10,8 g bzw. 11,9 g eines Edelstahl-Drahtgewebenetzes (Stahl 1.4401) und füllte mit 150 g des obigen Titanzeolith-Syntheseansatzes auf. Bei 175°C wurde innerhalb eines Zeitraumes von 168 Stunden kristallisiert.

Nach Beendigung der Kristallisation wurden die Netze entfernt, mit Wasser neutralgewaschen, bei 120°C getrocknet und bei 500°C unter synthetischer Luft (3 Vol-% Sauerstoff-Anteil, 97 Vol-% Stickstoff) kalziniert. Lose anhaftende Gelreste wurden mittels Druckluftstrahl entfernt. Die Gewichtszunahme durch aufkristallisierten Titanzeolith betrug 8,7 bzw. 8,0 Gew.-% bei den beiden Teilstücken. Diese Netze wurden ohne weitere Vorbehandlung in der Propylenoxid-Erzeugung von Beispiel 3 eingesetzt.

Vergleichsbeispiel A

Dieses Vergleichsbeispiel beschreibt die Herstellung eines Titansilikalits mit MFI-Struktur, wie es nach dem Stand der Technik in EP 376 453 (4) beschrieben ist.

30 ml Tetraethylorthotitanat wurden unter Rühren (300 U/min) innerhalb von 15 Minuten in 375 ml deionisiertes Wasser getropft, welches zuvor auf 2°C abgekühlt worden war. Danach wurde mit

360 ml kalter Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-% in Wasser) versetzt, worauf sich eine orangerote Lösung bildete, die für die Dauer von 2 Stunden gerührt wurde. Danach wurden 625 ml wäßrige Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-% in Wasser) und nach einer weiteren Stunden 100 g kolloidale Silicasol-Lösung (40 Gew.-% SiO_2, Ludox® AS-40 der Fa. Du Pont) zugegeben. Diese Mischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur aufbewahrt, am nächsten Tag unter Rühren (300 U/min) für die Dauer von 7 Stunden auf 80°C erhitzt, in einen 2 l fassenden Druckrührbehälter eingefüllt und für die Dauer von 240 Stunden bei 175°C zur Reaktion gebracht.

Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde abfiltriert, der Filterkuchen mehrmals mit deionisiertem Wasser neutralgewaschen, bei 120°C über Nacht getrocknet und abschließend bei 550°C in Luftatmosphäre kalziniert. Bezogen auf eingesetztes SiO_2 betrug die Ausbeute an Titansilikalit 93 %. Nach dem Röntgenbeugungsmuster handelte es sich um reinen Titansilikalit mit MFI-Struktur.

Beispiel 2

Dieses Beispiel beschreibt die Herstellung eines erfindungsgemäßen Netzkatalysators it Graphitnetzen als Trägermaterial.

In einem Rührkolben wurden 329 g deionisiertes Wasser vorgelegt und unter Rühren 22,7 g Tetraisopropylorthotitanat innerhalb einer halben Stunde zugetropft. Die weiße Suspension wurde auf 5°C abgekühlt. Dazu gab man 272 g Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-% in Wasser) und rührte die orangerote Lösung noch 30 Minuten nach. Man fügte 704 g Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) zu und hielt die gelbe Suspension für 15 Stunden bei Raumtemperatur. Abschließend erhitzte man 3 Stunden auf 80°C, um überschüssiges Wasserstoffperoxid zu zersetzen.

In einem Polypropylenbecher homogenisiert man 58,8 g Tetrapropylammoniumbromid, 88,7 g Silica (Aerosil® 200 der Fa. Degussa), 122,4 g deionisiertes Wasser und 626 g der vorgenannten Titanat-Hydrolysatsuspension.

In einen Autoklaven-Becher mit Teflon-Auskleidung gab man zwei Netzstücke von 5,2 g bzw. 5,3 g eines Graphitgewebenetzes (Fa. KDL 8042, 200 g/m²) und füllte mit 150 g des obigen Titanzeolith-Syntheseansatzes auf. Bei 175°C wurde innerhalb eines Zeitraumes von 168 Stunden kristallisiert.

Nach Beendigung der Kristallisation wurden die Netze entfernt, mit Wasser neutralgewaschen, bei 120°C getrocknet und bei 500°C unter Stickstoff kalziniert. Lose anhaftende Gelreste werden

mittels Druckluftstrahl entfernt. Die Gewichtszunahme durch aufkristallisierten Titanzeolith betrug 10,4 bzw. 8,7 Gew.-% bei den beiden Teilstücken. Diese Netze wurden ohne weitere Vorbehandlung in der Propylenoxid-Erzeugung von Beispiel 4 eingesetzt.

Vergleichsbeispiele B und C

Diese Synthesebeispiele beschreiben den Einfluß beim Wechsel von Tetrapropylammoniumhydroxid zu Tetrapropylammoniumbromid unter gleichzeitiger Verwendung von Ammoniaklösung.

In einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Glaskolben wurden 45,1 g deionisiertes Wasser auf 5°C abgekühlt. Dazu tropfte man innerhalb von 15 Minuten 6,9 g Tetraisopropylorthotitanat und 81,4 g Wasserstoffperoxidlösung (30 Gew.-% in Wasser). Zu der entstandenen orangeroten Lösung fügte man 211,0 g einer Ammoniaklösung (25 Gew.-% in Wasser) und ließ den entstandenen Ansatz sich über Nacht auf Raumtemperatur erwärmen. Abschließend wurde für die Dauer von 3 Stunden auf 80°C unter Rühren erwärmt. Eventuell eintretender Gewichtsverlust wurde durch Zugabe einer entsprechenden Menge an Ammoniaklösung ausgeglichen.

Von dieser so vorbereiteten Lösung wurden 156,8 g mit 56,0 g Tetrapropylammoniumhydroxidlösung (20 Gew.-% in Wasser) und 52,8 g Ludox® AS-40 Silicasol (Du Pont) innerhalb 3 Minuten gemischt, in einen teflonausgekleideten Autoklavenbehälter eingefüllt und druckdicht verschlossen (im folgenden als Ansatz B bezeichnet).

Weitere 156,5 g der eingangs vorbereiteten Lösung wurden mit 14,7 g Tetrapropylammoniumbromid in 44,8 g Wasser und 53,1 g Ludox® AS-40 Silicasol (Du Pont) innerhalb von 3 Minuten gemischt, in einen teflonausgekleideten Autoklavenbehälter eingefüllt und druckdicht verschlossen (im folgenden als Ansatz C bezeichnet).

Die Ansätze B und C wurden jeweils bei einer Temperatur von 183 bis 185°C innerhalb von 192 Stunden zur Reaktion gebracht. Die kristallinen Reaktionsprodukte wurden abfiltriert, neutralgewaschen, getrocknet und an Luft bei 500°C für die Dauer von 5 Stunden kalziniert. Die Eigenschaften beider Vergleichsbeispiele sind in der nachfolgenden Tabelle gegenübergestellt.

Ansatz	Ausbeute	Si/Ti [molar]	Kalium [Gew.-%]	Größe [µm]	Form
B	96 %	36	0,001	0,1	globulär
C	95 %	36	0,001	26	plättchenförmig

Beispiel 3

Dieses Beispiel beschreibt die erfindungsgemäße Propylenoxid-Erzeugung mit dem Katalysator aus Beispiel 1.

In einem Glasdruckautoklaven wurden 9 g Katalysator-Netz aus Beispiel 1 in 45 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen des Autoklaven auf -30°C wurden 20,5 g Propen aufgepreßt, danach brachte man den Autoklaven auf 0°C. Nun gab man 30 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2-Lösung innerhalb von 20 min zu und rührte die Reaktionsmischung weitere 5 h bei 0°C. Nach Ende der Reaktion wurde die gelöste Menge an Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Es wurden 1,65 Gew.-% Propylenoxid gefunden.

Beispiel 4

Dieses Beispiel beschreibt die erfindungsgemäße Propylenoxid-Erzeugung mit dem Katalysator aus Beispiel 2.

In einem Glasdruckautoklaven wurden 15 g Katalysator-Netz aus Beispiel 2 in 45 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen der Autoklaven auf -30°C wurden 19,7 g Propen aufgepreßt, danach brachte man den Autoklaven auf 0°C. Nun gab man 40,6 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2-Lösung innerhalb von 25 min zu und rührte die Reaktionsmischung weitere 5 h bei 0°C. Nach dem Ende der Reaktion wurde die Menge an gelöstem Propylenoxid gaschromatographisch mit 4,9 Gew.-% bestimmt.

Die Beispiele 1 bis 4 zeigen, daß die erfindungsgemäßen Netzkatalysatoren weniger aufwendig herzustellen sind und bessere Ergebnisse in der Epoxidierung liefern als mehrstufig konventionell geträgerte Titanzeolithe wie in Vergleichsbeispielen B bis E (s.u.) beschrieben.

Vergleichsbeispiel D

Dieses Beispiel beschreibt die Propylenoxid-Erzeugung mit ungeformtem Katalysator aus Vergleichsbeispiel B.

In einem Glasdruckautoklaven wurden 1,5 g Katalysator aus Vergleichsbeispiel B in 45 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen der Autoklaven auf -30°C wurden 23,5 g Propen aufgepreßt, danach brachte man den Autoklaven auf 0°C. Nun gab man 28,9 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2-Lösung innerhalb von 20 min zu und rührte die Reaktionsmischung weitere 5 h bei 0°C. Nach dem

Ende der Reaktion wurde die Menge an gelöstem Propylenoxid gaschromatographisch mit 3,7 Gew.-% bestimmt.

Vergleichsbeispiel E

Dieses Beispiel beschreibt die Propylenoxid-Erzeugung mit geformtem Katalysator aus Vergleichsbeispiel B.

100 g Katalysator aus Vergleichsbeispiel B wurden mit 12,5 g Ludox® AS-40, 5 g Methylcellulose und 70 ml Wasser 120 min lang im Kneter verdichtet und zu Strängen mit 2 mm Durchmesser verarbeitet. Die Stränge wurden bei 110°C über Nacht getrocknet und bei 500°C 5 h lang kalziniert. Die so erhaltenen Stränge wurden zu Splitt (Teilchenengröße ca. 1 mm) verarbeitet.

In einem Glasdruckautoklaven wurden 1,5 g dieses Katalysatorsplitts in 45 ml Methanol suspendiert. Nach dem Abkühlen des Autoklaven auf -30°C wurden 29,7 g Propen aufgepreßt, danach brachte man den Autoklaven auf 0°C. Innerhalb von 20 min wurden nun 31 g einer 30 gew.-%igen wäßrigen H_2O_2-Lösung zugegeben und die Reaktionsmischung wurde weiter 5 h gerührt. Nach Ende der Reaktion wurde die Menge an gelöstem Propylenoxid gaschromatographisch bestimmt. Es wurden 2,6 Gew.-% an Propylenoxid gefunden.

Dies belegt, daß beim Verformen ein wesentlicher Anteil der katalytischen Aktivität (siehe Vergleichsbeispiel D mit 3,7 Gew.-% Propylenoxid) des Ursprungsmaterials verlorengeht.

This Sheet Has Been Replaced

THIS SHEET HAS BEEN REPLACED

Patentansprüche

1. Netzkatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben.

2. Netzkatalysator nach Anspruch 1 auf Basis von inerten Netzgeweben aus Metallen, Kunststoffen, Aluminiumoxiden, Glasfasern, Kohlefasern und/oder Graphit.

3. Netzkatalysator nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Alkalimetallgehalt von weniger als 500 ppm, bezogen auf die Gewichtsmenge der Titan- bzw. Vanadiumzeolithe.

4. Netzkatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend Titan- oder Vanadiumsilikalite mit Zeolith-Struktur und 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Titan- oder Vanadiumsilikalite, an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Gold, Silber, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.

5. Verfahren zur Herstellung eines Netzkatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Titan- oder Vanadiumzeolithe und gegebenenfalls Edelmetalle oder Edelmetalle enthaltende Verbindungen auf inertes Netzgewebe aufkristallisiert.

6. Verwendung von Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen.

7. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen mittels Sauerstoff oder sauerstofflieferner Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben umsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach Anspruch 7.

9. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben vornimmt.

* C L M S *

THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

10. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminen aus Ammoniak oder den entsprechenden Aminen, Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben vornimmt.

This Sheet Has Been Replaced

* C L M S *

Gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics for accelerating oxidation reactions

The present invention relates to a gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics and its use for accelerating oxidation reactions. The present invention further relates to corresponding processes for preparing epoxides, hydrogen peroxide and hydroxylamines.

Titanium zeolites are known to be suitable for use as catalysts for oxidation reactions. For instance, EP-A 100 119 (1) discloses a process whereby propene can be epoxidated in the presence of a solvent with aqueous hydrogen peroxide to propylene oxide over titanium zeolites. The preparation of cyclohexanone oxime from cyclohexanone by reaction with ammonia and hydrogen peroxide over titanium silicalites is taught in EP-A 208 311 (2) and the hydroxylation of aromatics with hydrogen peroxide over synthetic zeolites is known from GB-A 2 116 974 (3). The oxidation of saturated aliphatic hydrocarbons with hydrogen peroxide over titanium silicalites is described in EP-A 376 453 (4).

The synthesis route for preparing propylene oxide starting from propene, hydrogen and oxygen is described in DE-A 44 25 672 (5) and the publications cited in (5). Functionalized zeolites are used as catalysts.

The abovementioned publications (1) - (5) do not mention gauze fabrics as supports. However, gauze catalysts without zeolites are known from other applications as described herein. Furthermore, EP-A 511 739 (6) describes membranes comprising aluminum oxide supports having films of zeolitic crystal bodies applied thereon for use in separation processes. In Microp. Mater. 5 (1995), 245-253 (7), Yamazaki and Tsutsumi describe the preparation and the properties of membranes made of mordenite (zeolite structure) supported on stainless steel or polytetrafluoroethylene. Zeolites supported on copper wire gauzes for use as reduction catalysts in the cleaning of exhaust gases (DeNox) are known from Calis et al., Chem.-Ing.-Tech. 67 (1995), 777-780 (8). However, the zeolites mentioned in (6) - (8) do not contain titanium or vanadium.

Since alkali metal, even if only present in trace amounts, may destroy the catalytic activity of titanium and vanadium zeolites in oxidation reactions, the ways of supporting described in (6) - (8) are unsuitable for the particular purposes of oxidation

processes. In (7) and (8), for example, alkali metal-containing zeolite synthesis gels are used as starting materials.

It is an object of the present invention to provide improved catalysts, in particular for the preparation of epoxides from olefins, without the disadvantages of the prior art. In particular, the catalysts should be very easy to produce and highly efficient.

We have found that this object is achieved by a gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics.

Inert gauze fabrics, ie. gauze supports, especially wire gauzes, are preferably made of metal such as stainless steel, copper, silver, aluminum or nickel or alloys such as brass or kanthal (iron/chromium/aluminum/cobalt), plastic such as polytetrafluoroethylene, aluminum oxide such as α-aluminum oxide, glass fiber, carbon fiber or graphite. It is also possible to use a combination of two or more of the abovementioned gauze fabric materials.

Since alkali metals, even if only present in trace amounts, may destroy the catalytic activity of the titanium and vanadium zeolites in oxidation reactions, the alkali metal content (in particular sodium and/or potassium in this case) is preferably less than 500 ppm, in particular less than 100 ppm, especially less than 40 ppm, in each case based on the weight of the titanium or vanadium zeolites. Alkali metal contents as low as this can be achieved by appropriate preparation methods.

Zeolites are known to be crystalline aluminosilicates having ordered channel and cage structures, whose pore openings are in the micropore region of less than 0.9 nm. The framework of such zeolites is composed of SiO_4 and AlO_4 tetrahedra joined together via common oxygen bridges. A survey of the known structures may be found for example in W.M. Meier and D.H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworth, 2nd Edition, London 1987.

Zeolites which contain no aluminum and in which some of the Si(IV) in the silicate framework has been replaced by titanium as Ti(IV) are also known. These titanium zeolites, in particular those having a crystal structure of the MFI type, and methods for preparing them are described for example in EP-A 311 983 or EP-A 405 978. Apart from silicon and titanium, these materials

may also contain additional elements such as aluminum, gallium, boron or small amounts of fluorine.

In the gauze catalyst of the invention, some or all of the titanium of the zeolite may be replaced by vanadium. A molar ratio of titanium and/or vanadium to the sum of silicon and titanium and/or vanadium is usually from 0.01:1 to 0.1:1.

It is known that titanium zeolites having the MFI structure can be identified by particular X-ray diffraction patterns and additionally by a skeletal vibration band in the infrared region at about 960 cm^{-1} and thus differ from alkali metal titanates or crystalline and amorphous TiO_2 phases.

The aforementioned titanium and vanadium zeolites are typically prepared by reacting an aqueous mixture of an SiO_2 source, a titanium source or vanadium source such as titanium dioxide or a corresponding vanadium oxide and a nitrogen-containing organic base (template compound), for example tetrapropylammonium hydroxide, in a pressure vessel at elevated temperature over a period of several hours or a few days. The crystalline product is filtered off, washed and dried and then calcined at elevated temperature to remove the organic nitrogen base. In the powder thus obtained at least some of the titanium or vanadium is present within the zeolite framework in varying proportions with four-, five- or six-fold coordination. To improve the catalytic properties, the titanium or vanadium zeolite powder may additionally be subjected to repeated wash with a hydrogen peroxide solution acidified with sulfuric acid, after which the titanium or vanadium zeolite powder must be dried and calcined again. The pulverulent titanium zeolite or vanadium zeolite must then in accordance with the invention be finally processed in a shaping operation with additions of suitable inert binder to obtain a handlable catalyst.

The desire to use titanium zeolites of the MFI, BEA, MTW, TON or MOR type as catalysts, however, gives rise to some serious disadvantages.

Processing of the titanium zeolite powders prepared in shaping procedures to produce conventionally handlable catalysts is labor intensive and after an extrusion with or without an inert binder requires a further energy and time intensive drying and calcining step. It is also disadvantageous to apply large zeolite crystals by means of a melt or sinter process. Furthermore, in a fixed bed arrangement of the conventionally shaped titanium zeolites, it is

difficult to achieve high catalyst utilization on the one hand and to reduce the pressure drop over the length of the reactor on the other. When conducting oxidations in the gas phase, it is furthermore desirable to employ high gas velocities to be able to avoid consecutive reactions by keeping residence times short. These problems have been solved by the present invention.

Preferred titanium or vanadium zeolites are the titanium or vanadium silicalites having a zeolite structure described in (5), preferably with a pentasil zeolite structure, especially the types with X-ray assignment to an MFI, MEL or MFI/MEL mixed structure. Zeolites of this type are described, for example, in W.M. Meier and D.H. Olson, Atlas of Zeolite Structure Types, Butterworths, 2nd Edition, London 1987. Also conceivable for the present invention are titanium-containing zeolites with a structure of ZSM-48, ZSM-12, ferrierite or β-zeolite and of mordenite.

In another preferred embodiment, the gauze catalyst according to the invention further comprises from 0.01 to 30% by weight, in particular from 0.05 to 15% by weight, especially from 0.1 to 8% by weight, in each case based on the amount of the titanium or vanadium zeolites, of one or more noble metals from the group consisting of gold, silver, rhenium, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum. It is particularly preferred to include the aforementioned noble metals in the aforementioned amounts when using titanium or vanadium silicalites having zeolite structure.

In the present invention, titanium or vanadium zeolites, if desired in combination with noble metals or noble metal-containing compounds, are crystallized onto an inert gauze fabric, preferably by contacting, in a hydrothermal reaction, an SiO_2 source with a titanium or vanadium component in the presence of diluted aqueous solutions of tetraalkylammonium halides with addition of ammonia or tetraalkylammonium hydroxides. The process of the invention makes it possible to obtain the resulting titanium or vanadium zeolite crystals in high yield and directly in the form of platelet-like, alkali metal-free primary crystallites. Titanium silicate zeolites of the structure type MFI, MEL, MTW, BEA, TON or MOR are preferably obtained according to the process of the invention by adding the titanium component in the form of a soluble, aqueous or aqueous-alcoholic titanium compound in the aforementioned manner during the hydrothermal conversion of the reaction mixture.

Furthermore, the novel alkali metal-free preparation process for gauze catalysts makes it possible that the material is present on the gauze fabrics directly and without additional ion exchange in the catalytically active form after heat treatment at from 350 to 600°C, preferably at from 400 to 550°C, in particular at from 450 to 500°C.

The gauze catalysts of the invention comprise catalytically active material, ie. titanium or vanadium zeolites with or without noble metals, of usually from 1 to 30% by weight, in particular from 5 to 20% by weight.

The titanium or vanadium zeolite-coated gauze fabrics may in turn be shaped into monoliths directly and ideally adapated to the reactor geometry by conventional methods.

The gauze catalysts of the invention may also be used advantageously when heat of reaction is to be added or dissipated via the gauze catalyst body, which has good conductivity and is made, for example, of metal, or when, in a flow reactor, the monolithic gauze packing is to have the additional function of acting as a static mixer or is to ensure a very small pressure drop over the length of the reactor at high gas velocities in the gas phase.

It is particularly easy to prepare the present gauze catalysts of the invention since the inert carriers are usually already converted into the gauze catalysts of the invention during the crystallization of the titanium or vanadium zeolites.

Gauze catalysts based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics according to the invention are very useful for accelerating oxidation reactions. Oxidation reactions are in particular epoxidations of olefinic double bonds, the oxidation of hydrogen to give hydrogen peroxide, ammoxidation reactions and hydroxylations, for example of aromatics to give phenols.

Accordingly, the present invention also provides a process for preparing epoxides from olefins using oxygen or oxygen-generating compounds, where the olefins are converted in the presence of the novel gauze catalysts based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics.

The epoxidation of the invention may be conducted in the liquid phase, in the gas phase or in the supercritical phase, depending on the olefin to be converted and the oxygen source. For example, epoxidations using aqueous hydrogen peroxide are advantageously conducted in the liquid phase, while the conversion of the olefins, for example using a hydrogen/oxygen gas mixture, can be effected in the liquid phase or in the gas phase.

If the epoxidation is conducted, for example, using aqueous hydrogen peroxide, eg. 10 - 50% strength by weight aqueous hydrogen peroxide, as oxygen-generating compound, excellent results are obtained using the novel gauze catalysts based on titanium or vanadium zeolites alone, without any nobel metal content. If, on the other hand, for example a hydrogen/oxygen gas mixture is used as oxygen source, it is advisable in many cases to incorporate the aforementioned nobel metals in the gauze catalysts of the invention, particular preference being given to nobel metal-containing gauze catalysts containing titanium or vanadium silicalites having zeolite structure.

The epoxidation of the invention in the liquid phase is advantageously conducted at a pressure of from 1 to 10 bar and in the presence of solvents. Suitable solvents include alcohols, eg. methanol, ethanol, isopropanol or tert-butanol or mixtures thereof and especially water. It is also possible to use mixtures of the aforementioned alcohols with water. In certain cases, the use of water or aqueous solvent systems causes a significant selectivity increase of the desired epoxide compared to using pure alcohols as solvent.

The epoxidation of the invention is usually conducted at from -20 to 70°C, in particular at from -5 to 50°C. If a hydrogen/oxygen gas mixture is used, the molar ratio of hydrogen to oxygen can usually be varied from 1:10 to 1:1 and is particularly favorably from 1:5 to 1:1. The molar ratio of oxygen to olefin is usually from 1:4 to 1:10, preferably from 1:5 to 1:7. Any inert gas may be added as carrier gas, nitrogen being particularly suitable.

The olefin used may be any organic compound containing at least one ethylenically unsaturated double bond. The compound may be aliphatic, aromatic or cycloaliphatic and may be linear or branched. The olefin preferably contains from 2 to 30 carbon atoms. More than one ethylenically unsaturated double bond may be present, as in dienes or trienes. The olefin may additionally contain functional group [sic] such as halogen, carboxyl,

carboxylic ester, hydroxyl, ether linkages, sulfide linkages, carbonyl, cyano, nitro or amino.

Typical examples of such olefins include ethylene, propene, 1-butene, cis- and trans-2-butene, 1,3-butadiene, pentenes, isoprene, hexenes, octenes, nonenes, decenes, undecenes, dodecenes, cyclopentene, cyclohexene, dicyclopentadiene, methylenecyclopropane, vinylcyclohexane, vinylcyclohexene, allyl chloride, acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid, vinylacetic acid, allyl alcohol, alkyl acrylates, alkyl methacrylates, oleic acid, linoleic acid, linolenic acid, esters and glycerides of such unsaturated fatty acids, styrene, α-methylstyrene, divinylbenzene, indene and stilbene. Mixtures of the aforementioned olefins can also be epoxidized according to the process of the invention.

The process of the invention is particularly useful for the epoxidation of propene to give propylene oxide.

The present invention also provides a process for preparing hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, where the reaction is conducted using the novel gauze catalysts based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics, usually in a heterogeneously catalyzed reaction. Excellent results are in particular obtained using gauze catalysts comprising titanium or vanadium silicalites having zeolite structure and preferably also from 0.01 to 30% by weight, based on the amount of the titanium or vanadium silicalites, of one or more of the aforementioned noble metals.

The present invention further provides a process for preparing hydroxylamines from ammonia or the corresponding amines, hydrogen and oxygen, where the reaction is conducted in the presence of gauze catalysts based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics. Excellent results are in particular obtained using gauze catalysts comprising titanium or vanadium silicalites having zeolite structure and preferably also from 0.01 to 30% by weight, based on the amount of the titanium or vanadium silicalites, of one or more of the aforementioned noble metals.

The gauze catalyst of the invention is particularly useful for preparing unsubstituted hydroxylamine, but also for preparing substituted hydroxylamines from the corresponding amine, hydrogen and oxygen, for example from cyclic or aliphatic amines such as

cyclohexylamine, some of which may undergo further reaction to give the corresponding lactams under the reaction conditions.

The preparation of hydroxylamines in the liquid phase is advantageously conducted at a pressure of from 1 to 100 bar and in the presence of solvents. Suitable solvents are alcohols, eg. methanol, ethanol, isopropanol or tert-butanol or mixtures thereof and especially water. It is also possible to use mixtures of the aforementioned alcohols with water. In certain cases, the use of water or aqueous solvent systems causes a significant selectivity increase of the desired product compared to using pure alcohols as solvent.

The conversion to the desired hydroxylamines according to the invention is usually carried out at from -5 to 70°C, in particular at from 20 to 50°C. The molar ratio of hydrogen to oxygen may usually be varied from 1:10 to 1:1 and is particularly advantageously from 1:2.5 to 1:1. The molar ratio of oxygen to ammonia is usually from 1:1 to 1:3, preferably from 1:1.5 to 1:1.7. Any inert gas may be added as carrier gas, nitrogen being particularly suitable.

The examples below illustrate the novel preparation process for the gauze catalysts described and the catalytic properties of the novel gauze catalysts without limiting the scope of the invention.

Example 1

This example describes the preparation of a gauze catalyst of the invention using stainless steel gauzes as support material.

329 g of deionized water were charged initially to a stirred flask and 22.7 g of tetraisopropyl orthotitanate were added dropwise with stirring over half an hour. The white suspension was cooled down to 5°C. Then 272 g of hydrogen peroxide solution (30% by weight in water) were added to form a reddish orange solution, which was stirred for 39 minutes. Then 704 g of ammonia solution (25% by weight in water) were added to form a yellow suspension which was held at room temperature for 15 hours. The reaction was finally heated to 80°C for 3 hours to decompose excess hydrogen peroxide.

58.8 g of tetrapropylammonium bromide, 88.7 g of silica (Aerosil® 200, Degussa), 122.4 g of deionized water and 626 g of the aforementioned titanate hydrolysate suspension were homogenized in a polypropylene cup.

Two gauze pieces of 10.8 g and 11.9 g of stainless steel wire gauze (steel 1.4401) were introduced into an autoclave cup lined with Teflon and filled up with 150 g of the above titanium zeolite synthesis batch. This mixture was crystallized at 175°C over 168 hours.

After the crystallization had ended, the gauzes were removed, washed neutral with water, dried at 120°C and calcined at 500°C under synthetic air (3% by volume of oxygen, 97% by volume of nitrogen). Loosely adhering residual gel was removed by means of a pressurized air jet. The weight gain of the two pieces owing to titanium zeolite crystallized thereon was 8.7 and 8.0% by weight, respectively. These gauzes were used in the propylene oxide production of Example 3 without further pretreatment.

Comparative Example A

This comparative example describes the preparation of a titanium silicalite with MFI structure in accordance with the state of the art as represented in EP 376 453 (4).

30 ml of tetraethyl orthotitanate were added dropwise with stirring (300 rpm) over 15 minutes to 375 ml of deionized water previously cooled down to 2°C. Then 360 ml of a cold hydrogen peroxide solution (30% by weight in water) were added to form a reddish orange solution, which was stirred for 2 hours. Then 625 ml of an aqueous tetrapropylammonium hydroxide solution (20% by weight in water) were added, followed after an hour by 100 g of a colloidal silicasol solution (40% by weight of SiO_2, Ludox® AS-40, Du Pont). This mixture was stored overnight at room temperature, heated the next day at 80°C with stirring (300 rpm) for 7 hours, introduced into a 2 l capacity stirred pressure vessel and reacted at 175°C for 240 hours.

The cold reaction mixture was filtered, the filter cake was repeatedly washed neutral with deionized water, dried overnight at 120°C and then calcined at 550°C in air. Based on starting SiO_2, the yield of titanium silicalite was 93%. According to the X-ray diffraction pattern, it was a pure titanium silicalite having MFI structure.

Example 2

This example describes the preparation of a gauze catalyst of the invention using graphite gauzes as support material.

329 g of deionized water were charged initially to a stirred flask and 22.7 g of tetraisopropyl orthotitanate were added dropwise with stirring over half an hour. The white suspension was cooled down to 5°C. Then 272 g of hydrogen peroxide solution (30% by weight in water) were added to form a reddish orange solution, which was stirred for 30 minutes. Then 704 g of ammonia solution (25% by weight in water) were added to form a yellow suspension which was held at room temperature for 15 hours. The reaction was finally heated to 80°C for 3 hours to decompose excess hydrogen peroxide.

58.8 g of tetrapropylammonium bromide, 88.7 g of silica (Aerosil® 200, Degussa), 122.4 g of deionized water and 626 g of the aforementioned titanate hydrolysate suspension were homogenized in a polypropylene cup.

Two gauze pieces of 5.2 g and 5.3 g of a graphite fabric gauze (KDL 8042, 200 g/m^2) were introduced into an autoclave cup lined with Teflon and filled up with 150 g of the above titanium zeolite synthesis batch. This mixture was crystallized at 175°C over 168 hours.

After the crystallization had ended, the gauzes were removed, washed neutral with water, dried at 120°C and calcined at 500°C under nitrogen. Loosely adhering residual gel was removed by means of a pressurized air jet. The weight gain of the two pieces owing to titanium zeolite crystallized thereon was 10.4 and 8.7% by weight, respectively. These gauzes were used in the propylene oxide production of Example 4 without further pretreatment.

Comparative Examples B and C

These synthesis examples describe the effect obtained on switching from tetrapropylammonium hydroxide to tetrapropylammonium bromide while at the same time using ammonia solution.

In a glass flask equipped with a stirrer and reflux condenser, 45.1 g of deionized water were cooled down to 5°C. 6.9 g of tetraisopropyl orthotitanate and 81.4 g of hydrogen peroxide

solution (30% by weight in water) were added dropwise in the course of 15 minutes. To the resulting reddish orange solution was added 211.0 g of an ammonia solution (25% by weight in water), and the resulting batch was left to warm up overnight to room temperature. Finally, it was heated over 3 hours to 80°C with stirring. Any weight loss was compensated by addition of a corresponding amount of ammonia solution.

Of this solution thus prepared, 156.8 g were mixed with 56.0 g of tetrapropylammonium hydroxide solution (20% by weight in water) and 52.8 g of Ludox® AS-40 silicasol (Du Pont) in the course of 3 minutes, and the mixture was introduced into a Teflon-lined autoclave vessel and sealed in pressure tight. This batch will hereinafter be referred to as batch B.

A further 156.5 g of the solution prepared at the beginning were mixed with 14.7 g of tetrapropylammonium bromide in 44.8 g of water and 53.1 g of Ludox® AS-40 silicasol (Du Pont) in the course of 3 minutes, and the mixture was introduced into a Teflon-lined autoclave vessel and sealed in pressure tight. This batch will hereinafter be referred to as batch C.

Batches B and C were each reacted at from 183 to 185°C over 192 hours. The crystalline reaction products were filtered off, washed neutral, dried and calcined in air at 500°C in the course of 5 hours. The properties of the two comparative examples are compared in the following table.

Batch	Yield	Si/Ti [molar]	Potassium [% by weight]	Size [µm]	Shape
B	96 %	36	0.001	0.1	globular
C	95 %	36	0.001	26	platelet-like

Example 3

This example describes the production of propylene oxide according to the invention using the catalyst of Example 1.

9 g of catalyst gauze from Example 1 were suspended in 45 ml of methanol in a glass pressure autoclave. The autoclave was cooled down to -30°C, pressurized with 20.5 g of propene and then heated to 0°C. Then 30 g of a 30% strength by weight aqueous H_2O_2 solution was added over 20 minutes and the reaction mixture was

stirred at 0°C for a further 5 h. After the reaction had ended, the amount of dissolved propylene oxide was determined by gas chromatography. 1.65% by weight of propylene oxide were found.

Example 4

This example describes the production of propylene oxide according to the invention using the catalyst of Example 2.

15 g of catalyst gauze from Example 2 were suspended in 45 ml of methanol in a glass pressure autoclave. The autoclave was cooled down to -30°C, pressurized with 19.7 g of propene and heated to 0°C. Then 40.6 g of a 30% strength by weight aqueous H_2O_2 solution was added over 25 minutes and the reaction mixture was stirred at 0°C for a further 5 h. After the reaction had ended, the amount of dissolved propylene oxide determined by gas chromatography was 4.9% by weight.

The Examples 1-4 show that the gauze catalysts of the invention are easier to prepare and give better results in the epoxidation than titanium zeolites supported conventionally in a multistage process as described in Comparative Examples B-E (see below).

Comparative Example D

This example describes the production of propylene oxide using unshaped catalyst of Comparative Example B.

1.5 g of a catalyst from Comparative Example B were suspended in 45 ml of methanol in a glass pressure autoclave. The autoclave was cooled down to -30°C, pressurized with 23.5 g of propene and heated to 0°C. 28.9 g of a 30% strength by weight aqueous H_2O_2 solution was then added over 20 minutes and the reaction mixture was stirred at 0°C for a further 5 h. After the reaction had ended, the amount of dissolved propylene oxide determined by gas chromatography was 3.7% by weight.

Comparative Example E

This example describes the production of propylene oxide using shaped catalyst of Comparative Example B.

100 g of the catalyst from Comparative Example B were combined with 12.5 g of Ludox® AS-40, 5 g of methylcellulose and 70 ml of water and compacted for 120 minutes in a kneader and then shaped to extrudates having a diameter of 2 mm. The extrudates were dried overnight at 110°C and calcined at 500°C for 5 h. The extrudates thus obtained were processed to give chips (particle size about 1 mm).

1.5 g of these catalyst chips were suspended in 45 ml of methanol in a glass pressure autoclave. The autoclave was cooled down to -30°C, pressurized with 29.7 g of propene and heated to 0°C. Then 31 g of a 30% strength by weight aqueous H_2O_2 solution was added over 20 minutes and the reaction mixture was stirred for further 5 h. After the reaction had ended, the amount of dissolved propylene oxide was determined by gas chromatography. 2.6% by weight of propylene oxide were found.

This indicates that shaping significantly reduces the catalytic activity of the starting material (see Comparative Example D containing 3.7% by weight of propylene oxide).

This Sheet Has Been Replaced

THIS SHEET HAS BE
REPLACED

We claim:

1. A gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics.

2. A gauze catalyst as claimed in claim 1 based on inert gauze fabrics made of metal, plastic, aluminum oxide, glass fiber, carbon fiber and/or graphite.

3. A gauze catalyst as claimed in claim 1 or 2 having an alkali metal content of less than 500 ppm, based on the weight of the titanium or vanadium zeolites.

4. A gauze catalyst as claimed in any of claims 1 to 3 comprising titanium or vanadium silicalites having a zeolite structure and from 0.01 to 30% by weight, based on the amount of the titanium or vanadium silicalites, of one or more noble metals from the group consisting of gold, silver, rhenium, ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium and platinum.

5. A process for preparing a gauze catalyst as claimed in any of claims 1 to 4, which comprises crystallizing titanium or vanadium zeolites and, if desired, noble metals or noble metal-containing compounds onto an inert gauze fabric.

6. The use of gauze catalysts based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics for accelerating oxidation reactions.

7. A process for preparing epoxides from olefins using oxygen or oxygen-generating compounds, which comprises converting the olefins in the presence of a gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics.

8. A process for preparing propylene oxide as claimed in claim 7.

9. A process for preparing hydrogen peroxide from hydrogen and oxygen, which comprises conducting the reaction in the presence of a gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics.

* C L M S *

THIS SHEET HAS BEEN REPLACED

10. A process for preparing hydroxylamines from ammonia or the corresponding amines, hydrogen and oxygen, which comprises conducting the reaction in the presence of a gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics.

This Sheet Has Been Replaced





* C L M S *

Gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics for accelerating oxidation reactions

Abstract

The present invention relates to a gauze catalyst based on titanium or vanadium zeolites and inert gauze fabrics which is suitable for accelerating oxidation reactions such as epoxidation of olefins, hydrogen peroxide production or hydroxylamine synthesis.

Neue Patentansprüche

1. Netzkatalysator auf Basis von Titanzeolithen vom Typ MFI, MEL, BEA, MTW, TON, MOR oder mit MFI/MEL-Mischstruktur und inerten Netzgeweben.

2. Netzkatalysator nach Anspruch 1 auf Basis von inerten Netzgeweben aus Metallen, Kunststoffen, Aluminiumoxiden, Glasfasern, Kohlefasern und/oder Graphit.

3. Netzkatalysator nach Anspruch 1 oder 2 mit einem Alkalimetallgehalt von weniger als 500 ppm, bezogen auf die Gewichtsmenge der Titanzeolithe.

4. Netzkatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend Titansilikalite mit Zeolith-Struktur und 0,01 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die Menge der Titansilikalite, an einem oder mehreren Edelmetallen aus der Gruppe Gold, Silber, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.

5. Verfahren zur Herstellung eines Netzkatalysators gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Titanzeolithe und gegebenenfalls Edelmetalle oder Edelmetalle enthaltende Verbindungen auf inertes Netzgewebe aufkristallisiert.

6. Verwendung von Netzkatalysatoren auf Basis von Titanzeolithen vom Typ MFI, MEL, BEA, MTW, TON, MOR oder mit MFI/MEL-Mischstruktur und inerten Netzgeweben zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen.

7. Verfahren zur Herstellung von Epoxiden aus Olefinen mittels Sauerstoff oder sauerstofffliefernder Verbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die Olefine in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Titanzeolithen vom Typ MFI, MEL, BEA, MTW, TON, MOR oder mit MFI/MEL-Mischstruktur und inerten Netzgeweben umsetzt.

8. Verfahren zur Herstellung von Propylenoxid nach Anspruch 7.

9. Verfahren zur Herstellung von Wasserstoffperoxid aus Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Titanzeolithen vom Typ MFI, MEL, BEA, MTW, TON, MOR oder mit MFI/MEL-Mischstruktur und inerten Netzgeweben vornimmt.

10. Verfahren zur Herstellung von Hydroxylaminen aus Ammoniak oder den entsprechenden Aminen, Wasserstoff und Sauerstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung in Gegenwart von Netzkatalysatoren auf Basis von Titanzeolithen vom Typ MFI, MEL, BEA, MTW, TON, MOR oder mit MFI/MEL-Mischstruktur und inerten Netzgeweben vornimmt.

* C L M S *

GEÄNDERTES BLATT

9803751-8
IPOS COPY

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
B01J 35/04, 29/04, 23/22, 21/06

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/31711

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 4. September 1997 (04.09.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/00804

(22) Internationales Anmeldedatum: 20. Februar 1997 (20.02.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 07 577.7 29. Februar 1996 (29.02.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MÜLLER, Ulrich [DE/DE]; Birkenweg 16, D-67434 Neustadt (DE). BRÖCKER, Franz, Josef [DE/DE]; Schwanthalerallee 20, D-67061 Ludwigshafen (DE). GROSCH, Georg, Heinrich [DE/DE]; Berliner Strasse 16, D-67098 Bad Dürkheim (DE). PÜTTER, Hermann [DE/DE]; Haarter Strasse 1a, D-67433 Neustadt (DE). SCHULZ, Michael [DE/DE]; Dhauner Strasse 39, D-67067 Ludwigshafen (DE). RIEBER, Norbert [DE/DE]; Liebfrauenstrasse 1c, D-68259 Mannheim (DE). HARDER, Wolfgang [DE/DE]; Bergwaldstrasse 16, D-69469 Weinheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: GRID CATALYST BASED ON TITANIUM ZEOLITE OR VANADIUM ZEOLITE AND ON INERT RETICULATED FABRICS FOR USE IN THE CATALYSIS OF OXIDATION REACTIONS

(54) Bezeichnung: NETZKATALYSATOR AUF BASIS VON TITAN- ODER VANADIUMZEOLITHEN UND INERTEN NETZGEWEBEN ZUR BESCHLEUNIGUNG VON OXIDATIONSREAKTIONEN

(57) Abstract

The invention concerns a grid catalyst based on titanium zeolite or vanadium zeolite and on inert reticulated fabrics suitable for use in the catalysis of oxidation reactions such as the epoxidation of olefins, the production of hydrogen peroxide or the synthesis of hydroxylamine.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft einen Netzkatalysator auf Basis von Titan- oder Vanadiumzeolithen und inerten Netzgeweben, welcher sich zur Beschleunigung von Oxidationsreaktionen wie der Epoxidierung von Olefinen, der Wasserstoffperoxid-Erzeugung oder der Hydroxylamin-Synthese eignet.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		