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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
20. August 2009 (20.08.2009)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/100854 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/000822

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Februar 2009 (06.02.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2008 009 103.0
14. Februar 2008 (14.02.2008) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH** [DE/DE]; Henkelstrasse 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **BELLER, Matthias** [DE/DE]; Kliff 11, 18211 Nienhagen (DE). **KRAGL, Udo** [DE/DE]; Siebensternweg 17, 18198 Kritzmow (DE). **PAETZOLD, Eckhard** [DE/DE]; am Beistensoll 61, 18184 Broderstorf (DE). **NEUBERT, Lorenz** [DE/DE]; Am Bahnhof 14a, 19399 Neu Poserin (DE). **KOLLMORGEN, Patrick** [DE/DE]; Engel-Strasse 17, 19059 Rostock (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **COGNIS IP MANAGEMENT GMBH**; Postfach 13 01 64, 40551 Düsseldorf (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv)*

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING ACETALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ACETALEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing acetals from polyols by the succession of two reactions in a one-pot process, namely firstly hydroformylation of olefins with transition metal phosphine complex catalysts in multiphase systems, the catalytic C-C linking reaction being carried out in the multiphase mixture in the presence of phosphines and diphosphines with sub-group elements such as cobalt or rhodium at temperatures between 0 and 200°C, and the molar transition metal/phosphine rations for the complex catalysts being between 1 : 0.5 and 1 : 100, and secondly acetals are produced in the one-pot process by the secondary reaction of the synthesized aldehydes with polyols under acidic conditions, an extension of the carbon chain of the olefin by more than one C atoms as the polyol leading to an increase of the gross calorific value of the products and to a reduction of the evaporation temperature with respect to the polyol. The invention also relates to the use of the acetals as fuels or fuel additives, as solvents or as detergents. The use of olefins > C_3 during hydroformylation allows results to be obtained especially for the acetalizing of glycerol that meet industrial requirements.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung Acetalen und deren Verwendung als Treibstoffe bzw. als Treibstoffzusätze, als Lösungsmittel oder als Detergenzien aus Polyolen durch die Abfolge zweier Reaktionen im Eintopfverfahren: erstens der Hydroformylierung von Olefinen mit Übergangsmetall-Phosphin-Komplexkatalysatoren in Mehrphasensystemen, die katalytische C-C-Knüpfungsreaktion in Mehrphasengemisch in Gegenwart von Phosphinen und Diphosphinen mit Nebengruppenelementen wie Cobalt bzw. Rhodium bei Temperaturen zwischen 0 und 200 °C durchgeführt wird, und wobei für die Komplexkatalysatoren die molaren Übergangsmetall/Phosphin-Verhältnisse zwischen 1 : 0,5 und 1 : 100 betragen, und zweitens durch die Folgereaktion der synthetisierten Aldehyde mit Polyolen unter sauren Bedingungen werden Acetale im Eintopfverfahren gebildet, wobei eine Verlängerung der Kohlenstoffkette des Olefins um mehr als ein C-Atom als das verwendeten Polyol; zur Erhöhung des Brennwertes der Produkte sowie eine Senkung der Verdampfungstemperatur gegenüber des Polyols eintritt. Durch den Einsatz von Olefinen > C_3 bei der Hydroformylierung werden Ergebnisse speziell bei der Acetalisierung von Glycerin erzielt, die industriellen Anforderungen gerecht werden.

WO 2009/100854 A2

Verfahren zur Herstellung von Acetalen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acetalen und deren Verwendung als Treibstoffe bzw. als Treibstoffzusätze, als Lösungsmittel oder als Detergenzien.

Ca. 9 Millionen t Hydroformylierungsprodukte werden weltweit jährlich unter Anwendung von Kobalt- bzw. Rhodiumverbindungen als Katalysatoren erzeugt. Durch die Bildung von verschiedenen Übergangszuständen wirken verschiedene Komplexliganden stark steuernd auf die Aktivität und Selektivität der Produkte. Die Phosphine und die Phosphite werden zur Steuerung von Aktivität und Selektivität in den Komplexkatalysatoren zur Bildung von Aldehyden genutzt. Überwiegend werden die Aldehyde für die Synthese von Weichmacher der PVC-Produkte genutzt.

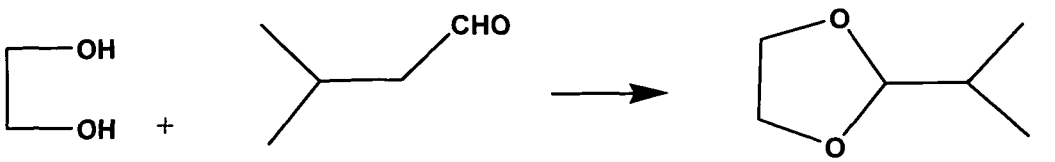
Polylole zeichnen sich durch mehrfache Hydroxygruppen aus. Glykol, Glycerin, Erythrit, 1,2- und 1,3-Propandiol sollen als Beispiele für Polyole dienen (keine Zucker). Das gegenwärtig wichtigste Polyol Glycerin wird aus der Verseifung von natürlichen Fetten und Ölen sowie bei der Biodiesel-Produktion in stark steigendem Umfang erhalten. Es besteht die dringende Notwendigkeit, Varianten für eine nachhaltige kostengünstige Anwendung der zu erwartenden Überproduktion von Glycerin aufzuzeigen (M. Plagliaro et al Angew. Chem., **2007**, 119, 4516 -4522).
Es gibt zwei prinzipielle Möglichkeiten Glycerin katalytisch umzuwandeln: Erstens die Zerlegung in Synthesegas und zweitens die Umwandlung einer oder mehrerer Hydroxygruppen zu neuen funktionellen Gruppen. Die Umwandlung der Hydroxygruppen kann biologisch oder chemisch vollzogen werden. Da Glycerin ein Rohstoff im mehreren Millionen-Tonnen-Maßstab ist, soll ein Ziel der Stoffumwandlung die Herstellung preiswerter Konsumgüter als Bulkprodukt sein. Die Situation zur Glycerinstoffwandlung wird von M. Pagliaro et al. Angew. Chem., 2007, 119, 4516 – 4522 beleuchtet.

Glycerin, CH_2OH-CHOH-CH_2OH, es ist gekennzeichnet durch seine extrem hohe Hydrophilie, kann in seinen bisherigen Einsatzgebieten nicht bedeutend höher abgesetzt werden. Glycerin selbst kann nicht als Brennstoff für Motore verwandt werden (Polymerisation bzw. –kondensation bei hohen Temperaturen, hoher Siedepunkt, geringer Brennwert etc.). Es besteht aber ein ständiger Bedarf an hochwertigen Brennstoffen für Otto-

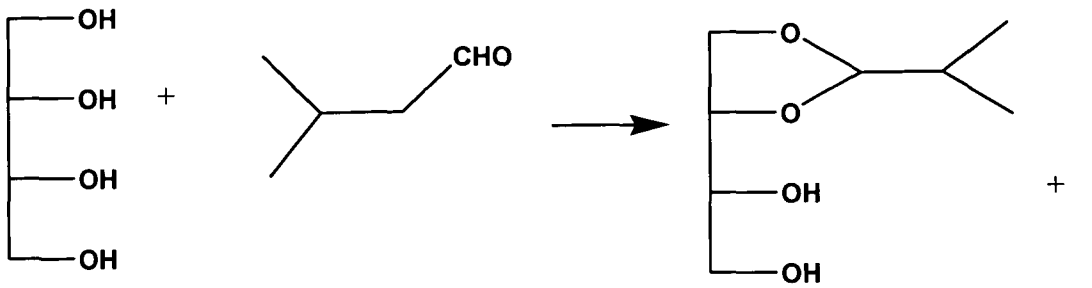
und Dieselmotore. Der Umsatz von Glycerin zu energiereichen Produkten mit wesentlich geringeren Kochpunkten gegenüber Glycerin ist eine notwendige Voraussetzung.

Analog zu Methyl-t-butylether, einem Additiv zur Verbesserung der Klopffestigkeit von Vergaser-Kraftstoffen, besteht die Variante Glycerin mit Olefinen bzw. Olefingemischen umzusetzen. Eine Möglichkeit der Art besteht in der Reaktion mit Isobuten und der Bildung von monomeren und höheren Glycerin-t-butylethern. Der Einsatz anderer Polyole bzw. Olefine/Olefingemische ist ebenfalls bekannt. (A. Behr et al. Chem. Ing. Techn., **2007**, 79, 621 – 3636, K. Klepacova et al., Appl. Catal., A: General., **2005**, 294, 141 – 147, R. S. Karinen et al., Appl. Catal., A: General., **2006**, 306, 128 – 133, J. Kijenski et al., Pol. Przemysl Chem., **2006**, 85, 594 – 597, R. Westendorf et al., EP 501 411 A1).

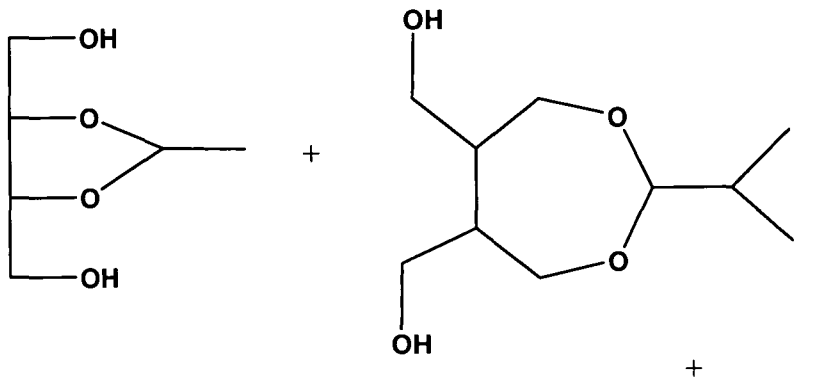
Die Reaktionen zwischen Polyolen mit Aldehyden zu Acetalen sind bekannt. Im sauren Medium können kurzkettige Aldehyde unter Feuchtigkeitsauschluss bei Raumtemperatur mit Polyolen zu Acetalen reagieren. Besonders einfach ist diese Reaktionstyp, wenn mittel eines so genannten Schleppers das gebildete Wasser ausgetragen wird.
Die Hydroformylierung ist die wichtigste industriell angewandte homogen-katalytische Synthese zur Darstellung von Aldehyden (ca. 9 – 10 Mill. t/a überwiegend für PVC-Weichmacher). Das häufigste eingesetzte Alken ist Propen und nur das 1-Butanal ist für Weichmacher Hauptanwendungsgebiet einsetzbar. Das ebenfalls bei der Hydroformylierung anfallende Isobutanal ist ein schwer verkäufliches Nebenprodukt. Längerkettige Aldehyde sind kostenintensiver und nur begrenzt verfügbar. Reagiert Isobutanal mit Glykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Erythrit zu Acetalen ab, wobei 5-,6- und 7-Ringacetale, bevorzugt 5- und 6-Ringe, synthetisiert werden (Schema 1). Die C-Kette des Glycerinprodukts nach der Reaktion zum Monoacetal ist im einfachsten Fall sieben C-Atome lang. Darüber hinaus ist die Produktbildung auch mit vollständigem Umsatz aller drei Hydroxygruppen zu Acetalen möglich, wenn man mit einem Aldehyd-Überschuss arbeitet, wobei aus zwei Glycerinmolekülen und drei Aldehyden die Produkte gebildet werden.



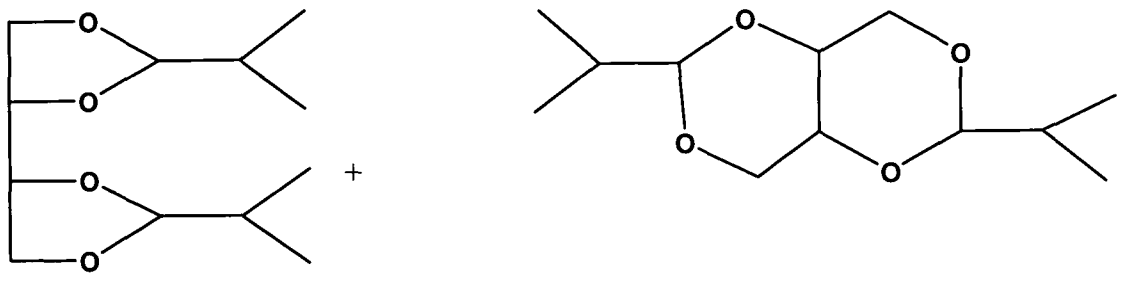
Glykol

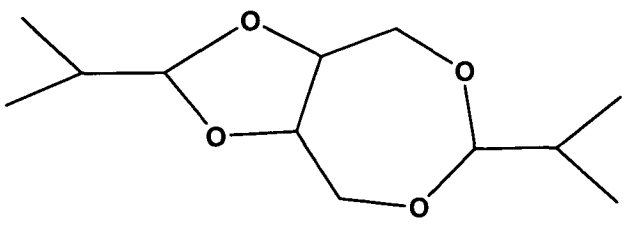


Erythrit

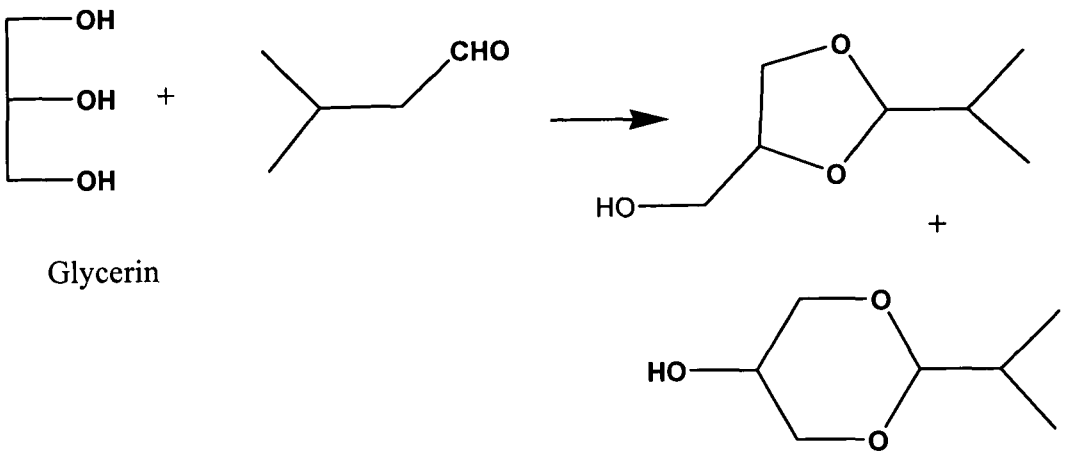


Monoacetale





Biacetale



Glycerin

Schema 1

Nachteilig wirkt es sich bei den bekannten Verfahren aus, dass eine Erfolg versprechende Reaktionsführung von Polyolen mit Alkenen nur zu Ethern unter mittleren Drucken bzw. den Alkanalen als Edukte zu Produkten führt, die genau um die C-Kettenlänge der jeweiligen Edukte verlängert wird.

Daher war es das Ziel der Erfindung, durch eine effektive Reaktionsführung eine kostengünstige Stoffwandlung so zu gestalten, dass bei der Verwendung von Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren eine Verlängerung um ein C-Atom der Olefine bei gleichzeitiger Erhöhung deren Reaktivität eintritt und die so synthetisierten Aldehyde anschließend eine Reaktion mit Polyolen zu Acetalen ermöglichen. In einem Eintopfverfahren werden mittels einer vorgeschalteten Hydroformylierung mit Übergangsmetallkomplex-Katalysatoren werden Aldehyde synthetisiert, die in einer Folgereaktion mit Polyolen unter sauren Bedingungen acetalisiert werden.

Ein erster Gegenstand der vorliegenden Anmeldung betrifft ein ein Verfahren zur Herstellung von Acetalen aus Polyolen, wobei man Olefine in Gegenwart von Übergangsmetall-Phosphin- bzw. –Phosphit-Komplexkatalysatoren in einem Mehrphasensystemen zu Aldehyden hydroformyliert und die entstehenden Aldehyde mit Polyolen unter sauren Bedingungen in Acetale umwandelt wobei die Reaktion bei Temperaturen zwischen 25 und 200 °C durchgeführt wird, und für die Komplexkatalysatoren die molaren

Übergangsmetall/Phosphor-Verhältnisse zwischen 1 : 0,5 und 1 : 100 betragen, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte (a) und (b) in einem Reaktionsgefäß ohne Trennung von Zwischenprodukten statt findet. Ein wesentliches Element des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass man die Schritte (a) und (b) in einem Reaktionsgefäß ohne Trennung von Zwischenprodukten statt findet. Das Verfahren führt somit zu einer Verknüpfung beider Reaktionen in einem Eintopfsyntheseverfahren, so dass beide Reaktionen hintereinander in einem Reaktionsgefäß durchgeführt werden können.

Setzt man Butene als Olefin für die erste Reaktion der Übergangsmetall-katalysierte Hydroformylierung ein, so werden n- und iso-Pentanale erzeugt, die in der Folgereaktion z. B. mit Glycerin H^+-katalysiert zu Monoactalen reagieren. Es erfolgt über beide Reaktionen gesehen eine Verlängerung der Kohlenstoffkette um vier C-Atome auf Produkt mit insgesamt acht C-Atomen. Dadurch werden gegenüber dem Glycerin eine beträchtliche Erhöhung des Heizwertes und eine Senkung des Siedepunktes durch die Verringerung der Hydroxygruppen um zwei erzielt. C_8-Einheiten sind äußerst wichtig für Vergaserkraftstoffe, aber auch für Lösungsmittel oder sonstige technische Additive.

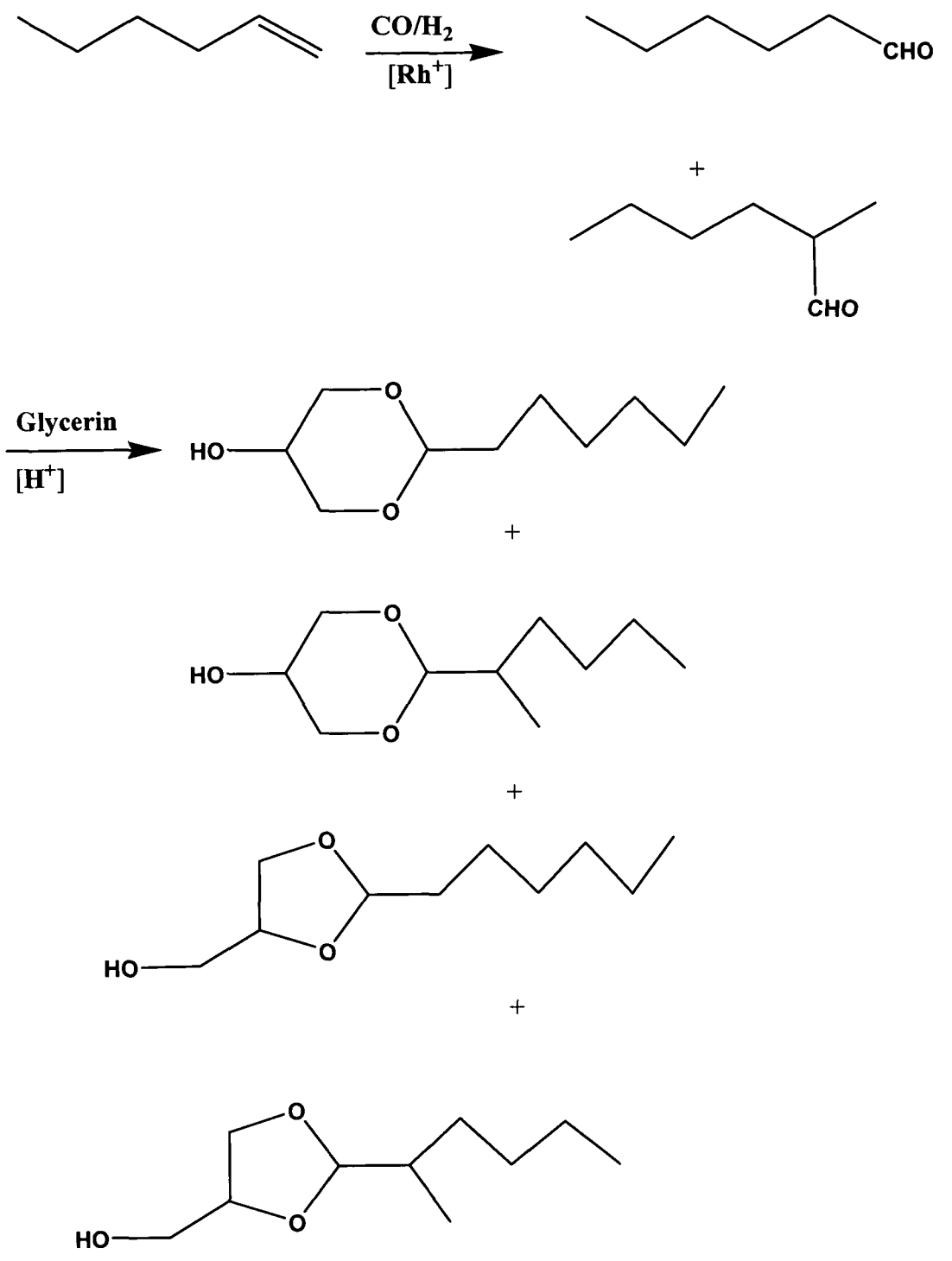
Werden z. B. Hexene als Olefin für die erste Reaktion der Übergangsmetall-katalysierte Hydroformylierung eingesetzt, so werden n- und iso-Heptanale erzeugt, die in der Folgereaktion z. B. mit Glycerin H^+-katalysiert zu Monoactalen reagieren. Es erfolgt über beide Reaktionen gesehen eine Verlängerung der Kohlenstoffkette um vier C-Atome auf Produkt mit insgesamt zehn C-Atomen. Dadurch werden gegenüber dem Glycerin eine bedeutende Erhöhung des Heizwertes und eine Senkung des Siedepunktes durch die Verringerung der Hydroxygruppen um zwei erzielt. C_{10}-Einheiten sind äußerst wichtig für Dieselkraftstoffe (Schema 2), aber auch für Lösungsmittel oder sonstige technische Additive.

Werden z. B. Octene als Olefin für die erste Reaktion der Übergangsmetall-katalysierte Hydroformylierung eingesetzt, so werden n- und iso-Nonanale erzeugt, die in der Folgereaktion z. B. mit Glycerin H^+-katalysiert zu Monoactalen reagieren. Es erfolgt über beide Reaktionen gesehen eine Verlängerung der Kohlenstoffkette um vier C-Atome auf Produkt mit insgesamt acht C-Atomen. Dadurch werden gegenüber dem Glycerin eine wesentliche Erhöhung des Heizwertes und eine Senkung des Siedepunktes durch die Verringerung der Hydroxygruppen um zwei erzielt. C_{12}-Einheiten sind äußerst wichtige Bestandteile der Dieselkraftstoffe aber auch für Lösungsmittel oder sonstige technische Additive sowie Detergenzien.

Aus 1- Olefinen werden Aldehyde hydroformyliert, die in der Folgereaktion mit Polyolen z. B. mit Polyolen Acetale bilden. Diese Produkte haben ihre Bedeutung als Otto- bzw. Dieselkraftstoffe, Detergenzien, Kosmetika und Additive für Schmierstoffe. Weiterhin als Lösungsmittel, Weichmacher, Stabilisatoren, Pharmaka, Fungicide und Mikrobiozide, Aromastoffe, Zwischenprodukte und als Additive für verschiedene Anwendungsgebiete.

Die Übergangsmetall-Komplexe der achten Nebengruppe können erfindungsgemäß als Katalysatoren genutzt werden. Die Elemente Cobalt und Rhodium können in verschiedenen Oxidationstufen als Cobalt(I), Cobalt(II)- bzw. als Rhodium(I)-, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-Verbindung eingesetzt werden. Besonders günstig ist der Gebrauch von Cobalt(I)- und Rhodium(I)-Komplexen als Vorstufen für die sich während der Reaktion ausbildenden Katalysatorspezies der Wertigkeitsstufe +1.

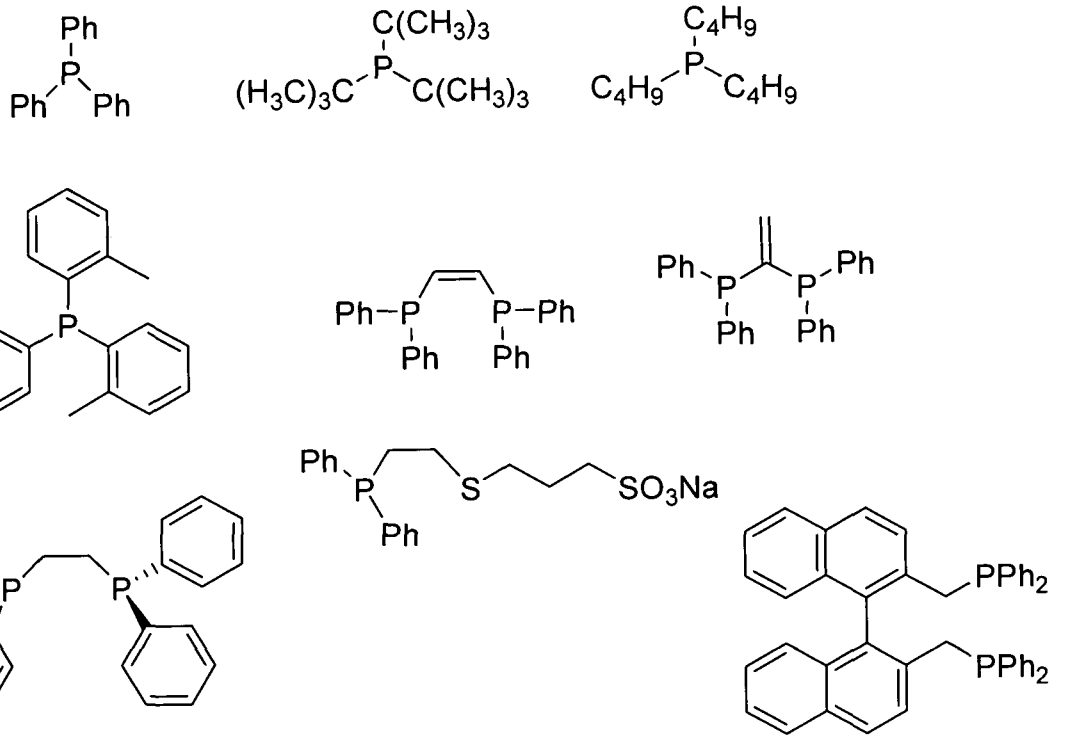
Die molare Konzentration des Übergangsmetalls zum Olefin sollte zwischen 1 zu 10 bis 1 zu 1000000, bevorzugt zwischen 1 zu 100 bis 1 zu 100000 betragen.



Schema 2: Hydroformylierung von 1-Hexen und Acetalisierung mit Glycerin

Erfindungsgemäß können die Phosphine für die katalytische Umsetzung alle aus der einschlägigen Literatur bekannten chiralen und achiralen, hydophile und hydrophobe Phosphine und Diphosphine sein, speziell alle Alkyl-, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, substituierte Aryl-, Heteroaryl-, usw. Phosphine, Arylalky-phosphine der allgemeinen Formel: $R^1R^2R^3P$

und Diphosphine der allgemeinen Formel: R^1R^2P-(B)-PR^3R^4 sein können wobei $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$, $R^1 = R^2 = R^3 \neq R^4$, $R^1 = R^2 \neq R^3 \neq R^4$, $R^1 \neq R^2 \neq R^3 \neq R^4$, sein kann und R = Alkyl- = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl- bzw. R = Aryl = Phenyl-, Naphthyl- und B = Alky- bzw Aryl bzw. Arylalkyl- bzw. Alkylaryl- eingesetzt werden. R = Ligand = R^1, R^2, R^3, R^4 (Beispiele für Phosphine und Diphosphine siehe Schema 3).



Schema 3

Besonders bevorzugt sind als Komplexkatalysatoren für den Schritt (a) Phosphine und Diphosphine, die eine oder mehrere Alkyl- oder Arylsulfonsäuren bzw. deren Salze als hydrophile Spezies enthalten, und insbesondere Sulfoaryl-, Sulfoarylalkyl- und Sulfoalkylphosphine wie TPPMS, TPPTS, bis-1,1`-phenyl-2,2'-$[CH_2$-$P(Ph)(CH_2)_3SO_3M]_2$, bis-naphthyl-2,2'-$[CH_2$-$P(Ph)(CH_2)_3SO_3M]_2$,$PPh_2(2$-SO_3M,5-$C_{12}H_{25}$,-C_6H_3-), $Ph_2P(CH_2)_3SO_3M$, $Ph_2P(CH_2)_4SO_3M$, $Ph_2PCH_2C_6H_4$-2-SO_3M, $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_3SO_3M$, $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_2SO_3M$, $Men_2P(CH_2)_4SO_3M$, $Ph_2P(CH_2)_2NHC^*H(COOM)CH_2SO_3M$, $Ph_2PCH_2C_6H_4SO_3M$ (o), wobei M = H, Li, Na, K sein kann.

Die molare Übergangsmetall/Phosphin-Verhältnisse können erfindungsgemäß 1 zu 0,5 bis 1 zu 100 betragen, bevorzugt sollen sie zwischen 1 zu 1 und 1 zu 20 liegen.

Als Mehrphasensysteme, in denen die Hydrofomylierung erfindungsgemäß durchgeführt werden kann, kommen erfindungsgemäß polare/apolare Mehrphasenlösungsmittelsysteme, besonders mit DMF, THF, Diethylether, Dimethylether, DMSO, Methanol, Ethanol, Propanol, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Benzen, Toluen, Xylen, Petrolbenzin und -gemische, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlormethan, Trichlorethylen, Dichlorethan, Aceton, Acetonitril und Essigsäureethylester nebst Polyolen und Wasser, in Anwendung.

Als Katalysatoren für die Acetalreaktion (b) werden Protonensäuren, speziell HCl, H_2SO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 aber auch Ionenaustauscher, angewendet. Die Konzentration der Säuren liegt zwischen 1 Gew.-% und 100 ppb, bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% und 100 ppm.

Die Temperaturen können zwischen 25 und 200 °C, bevorzugt zwischen 50 und 150°C, liegen. Bevorzugte Bereiche liegen zwischen 25 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 30 und 100 °C und insbesondere zwischen 35 und 80 °C. Das Verfahren ist vorzugsweise als Eintopf-Mehrphasensysteme ausgestaltet, wobei im polare/apolare Mehrphasensystem keine weiteren Lösungsmittel eingesetzt werden müssen. Die Verfahrensführung ohne Lösungsmittel ist somit bevorzugt.

Die Umsetzungen erfolgen vorzugsweise unter Kohlenmonoxid/Wasserstoff-Atmosphäre in einem Verhältnis CO : H_2 von vorzugsweise 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt von 1 : 3 bis 3 : 1. Der Gesamtdruck kann zwischen einem und 300 bar, bevorzugt zwischen einem und 100 bar, betragen.

Für die Hydroformylierung werden allgemein Olefine und Olefingemische der C-Ketten C_4 bis C_{18}, speziell zur Gewinnung von Energie reicher Substanzen Olefine von C_6 bis C_{12}, unter Phasentransferbedingungen mit Phosphin-Übergangsmetall-Komplexen eingesetzt. Als Produkte werden n- oder iso-Aldehyde erhalten.

Olefine im engeren Sinne können reine 1-Olefine, reine innere Olefine, innere Olefine insbesondere als cis- oder trans-isomere Olefine, aber auch technische Olefingemische sein.

Ethylen-Glykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Erythrit und deren Gemische sind im Sinne dieser Erfindung als Beispiele von Polyole anzusehen, jedoch keine Zucker.

Das Lösungsmittel, das Olefin und das Polyol nebst dem Katalysatorsystem bilden bei Raumtemperatur (= 21 °C) zwei nicht-mischbaren flüssigen Phasen, eine polare und eine unpolare Phase, wobei die Anwesenheit des Lösungsmitteln nicht zwingend ist.

Durch die erfindungsgemäße Reaktionsfolge, nämlich durch die Hydroformylierung von Olefinen zu Aldehyden und deren anschließender Umwandlung zu Acetalen, lassen sich Verbindungen darstellen, die in der Kohlenstoffkette eine Verlängerung um ein Kohlenstoff aus der Hydroformylierung und um die Anzahl der Kohlenstoffatome des Polyols verlängert werden. Gleichzeitig wird durch die Acetalbildung die Zahl der Hydroxygruppen um mindestens zwei reduziert. Es werden Produkte mit niedrigeren Siedepunkten und mit wesentlich höherem Brennwert gegenüber dem Polyol synthetisiert.
Für die Energiewirtschaft relevante Produkte, die aus schwer einsetzbaren Polyolen wie Glycerin in einem Eintopfverfahren hergestellt werden, haben eine besondere Bedeutung als Kraftstoffe für die unterschiedlichsten Motortypen. Weiterhin können die so hergestellten Acetale Verwendung finden als Lösungsmittel, Detergenzien, in Kosmetika oder als sonstige technische Additive, z.B. in Schmiermitteln oder Hydraulikölen.

Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung betrifft die Verwendung von Acetalen, die gemäß dem oben beschriebenen Verfahren hergestellt worden sind als Treibstoff für Verbrennungsmaschinen oder als Zusatz zu Treibstoffen für Verbrennungsmotoren, vorzugsweise Treibstoffen auf Basis von Kohlenwasserstoffen und hierbei insbesondere als Zusatz zu Benzin- oder Dieseltreibstoffen oder in Kerosin, wobei die Verwendung in Biodiesel bevorzugt sein kann. Die erfindungsgemäß hergestellten Acetale können dabei vorzugsweise in Mengen von 1 bis 99 Gew.-% in den Treibstoffen enthalten sein, wobei Mengen von 5 bis 60 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 50 Gew.-% besonders bevorzugt sind. Weiterhin wird die Verwendung der Acetale als Lösungsmittel, Detergenzien oder in Kosmetika, z.B. als Ölkomponete oder als Emulgator, beansprucht. Ein weiterer Gegenstand der Anmeldung betrifft die Verwendung von Acetalen, hergestellt nach dem obigen als Schmiermittel, oder Additiv in Schmiermitteln und vorzugsweise als sog. Friction Modifier.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 24 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 1,2 ml Wasser, 4 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

22 mg $[Rh(OAc)_2]_2$ (0,05 mmol), 188 mg (0,50 mmol) $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_2SO_3Na$, Olefin/Rh = 1 000,

Ausb.: Umsatz : 90 %, davon 91 % Acetale (GC)

Beispiel 2

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 25 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 60 % Acetale (GC)

Beispiel 3

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 25 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 63 % Acetale (GC)

Beispiel 4

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 140 °C, 1 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 10 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 87 % Acetale (GC)

Beispiel 5

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 80 °C, 1 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 25 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 58 %, davon 69 % Acetale (GC)

Beispiel 6

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 60 °C, 1 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 25 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 20 %, davon 94 % Acetale (GC)

Beispiel 7

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 80 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 2 ml Glycerin, 20 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 78 %, davon 88 % Acetale (GC)

Beispiel 8

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 90 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 2 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 86 % Acetale (GC)

Beispiel 9

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 2 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 92 % Acetale (GC)

Beispiel 10

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 3 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 90 % Acetale (GC)

Beispiel 11

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 140 °C, 1 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 % , davon 79 % Acetale (GC)

Beispiel 12

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

0,75 mg [Rh(COD)acac] (0,0025 mmol) und 3,75 mg (0,0125 mmol) Ph_3P in 0,25 ml Toluen, Olefin/Rh = 40 000,

Ausb.: Umsatz : 97 %, davon 92 % Acetale (GC)

Beispiel 13

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

0,31 mg [Rh(COD)acac] (0,001 mmol) und 1,31 mg (0,005 mmol) Ph_3P in 0,1 ml Toluen, Olefin/Rh = 100 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 79 % Acetale (GC)

Beispiel 14

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

1,55 mg [Rh(COD)acac] (0,005 mmol) und 6,55 mg (0,025 mmol) Ph_3P in 0,5 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 53 %, davon 86 % Acetale (GC)

Beispiel 15

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

1,55 mg [Rh(COD)acac] (0,005 mmol) und 6,55 mg (0,025 mmol) Ph_3P in 0,5 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 58 %, davon 69 % Acetale (GC)

Beispiel 16

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 10,0 ml 3-Methylbuten (90 mmol), 5 ml Wasser, 20 ml Toluen, 2 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

22 mg $[Rh(OAc)_2]_2$ (0,05 mmol), 188 mg (0,50 mmol) $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_2SO_3Na$, Olefin/Rh = 900

Ausb.: Umsatz : 95 % , davon 75 % Acetale (GC)

Beispiel 17

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C, 24 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 20,0 ml 1-Dodecen (90 mmol), 5 ml Wasser, 2 ml Glycerin, 50 mg p-Toluolsulfonsäure,

22 mg $[Rh(OAc)_2]_2$ (0,05 mmol), 188 mg (0,50 mmol) $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_2SO_3Na$, Olefin/Rh = 900

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 69 % Acetale (GC)

Beispiel 18

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 7 ml 1-Penten (64 mmol), 20 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 6 400,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 93 % Acetale (GC)

Beispiel 19

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 7 ml 2-Penten (64 mmol), 20 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 6 400,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 75 % Acetale (GC)

Beispiel 20

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C, 15 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 8 ml 1-Octen (50 mmol), 20 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 25 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 5 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 62 % Acetale (GC)

Beispiel 21

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 8 ml 1,3-Propandiol, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 39 %, davon 90 % Acetale (GC)

Beispiel 22

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 8 ml 1,3-Propandiol, 30 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 90 % Acetale (GC)

Beispiel 23

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 120 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml 1,2-Propandiol, 1 Tropfen Schwefelsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 65 % Acetale (GC)

Beispiel 24

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml 1,2-Propandiol, 1 Tropfen Schwefelsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 67 % Acetale (GC)

Beispiel 25

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml 1,2-Propandiol, 1 Tropfen Phosphorsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 59 % Acetale (GC)

Beispiel 26

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml 1,2-Propandiol, 1 Tropfen Phosphorsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 % , davon 67 % Acetale (GC)

Beispiel 27

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glykol, 1 Tropfen Phosphorsäure, 3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 90 % Acetale (GC)

Beispiel 28

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C, 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 12,4 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glykol, 1 Tropfen Phosphorsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 96 % Acetale (GC)

Beispiel 29

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 200 mg Ionenaustauscherharz KPS,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 60 % Acetale (GC)

Beispiel 30

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Hexen (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 200 mg Ionenaustauscherharz KPS,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13,1 mg (0,050 mmol) Ph_3P in 1 ml Toluen, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 99 %, davon 84 % Acetale (GC)

Beispiel 31

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 16,0 ml 1-Octen (100 mmol), 10 ml Toluen, 1 Tropfen Phosphorsäure, 3,7 g Erythrit,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 10 mg (0,025 mmol) $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ in 1 ml Dichlormethan, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 91 %, davon 63 % Acetale (GC)

Beispiel 32

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 5,0 ml 3-Methylbuten (45 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 25 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 10 mg (0,025 mmol) $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ in 1 ml Dichlormethan, Olefin/Rh = 4 500,

Ausb.: Umsatz : 79 %, davon 99 % Acetale (GC)

Beispiel 33

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 11,0 ml 3-Methylbuten (100 mmol), 10 ml Toluen, 4 ml Glycerin, 25 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 10 mg (0,025 mmol) $Ph_2PCH_2CH_2PPh_2$ in 1 ml Dichlormethan, Olefin/Rh = 10 000,

Ausb.: Umsatz : 74 %, davon 99 % Acetale (GC)

Beispiel 34

In einen 2 l Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Rührer wird die Beschickung vorgenommen, sekuriert, Synthesegas von 40 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C 24 Stunden aufgepresst, mehrfach nachgepresst hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 612 ml 1- Hexen (5 Mol), 400 ml Glycerin (5,4 Mol), 2 g p-Toluolsulfonsäure,

31 mg [Rh(COD)acac] (0,1 mmol) und 150 mg (0,025 mmol) Ph_3P in 10 ml Toluol, Olefin/Rh = 50 000,

Nach dem Abkühlen wird eine Phasentrennung vorgenommen und im Vakuum destilliert ($Kp_{0,10}$ = 96 °C)

Ausb.: Umsatz : 93 %, davon 776,8 g (83 % Acetale)

Beispiel 35

In einen 100 ml Laborautoklaven der Firma Parr Instruments mit magnetgekuppeltem Gaseintragsrührer wird die Beschickung vorgenommen, mit Synthesegas gespült, und bei 50 bar CO/H_2=1/1 und 100 °C 5 Stunden hydroformyliert und acetalisiert.

Einwaage: 1,34 g 4-Methoxystyrol (10 mmol), 10 ml Toluen, 0,77 g 1,2-Propandiol, 5 mg p-Toluolsulfonsäure,

3,1 mg [Rh(COD)acac] (0,01 mmol) und 13 mg (0,05 mmol) Ph_3P in je 1 ml Toluol, Olefin/Rh = 1 000,

Ausb.: Umsatz : 98 %, davon 95,5 % Acetale (GC)

Patentansprüche

1. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Acetalen aus Polyolen, wobei man
   (a) Olefine in Gegenwart von Übergangsmetall-Phosphin- bzw. –Phosphit-Komplexkatalysatoren in einem Mehrphasensystemen zu Aldehyden hydroformyliert und
   (b) die entstehenden Aldehyde mit Polyolen unter sauren Bedingungen in Acetale umwandelt

   wobei die Reaktion bei Temperaturen zwischen 25 und 200 °C durchgeführt wird, und für die Komplexkatalysatoren die molaren Übergangsmetall/Phosphor-Verhältnisse zwischen 1 : 0,5 und 1 : 100 betragen, dadurch gekennzeichnet, dass die Schritte (a) und (b) in einem Reaktionsgefäß ohne Trennung von Zwischenprodukten statt findet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Komplexkatalysatoren für den Schritt (a) hydrophile bzw. hydrophobe, chirale und achirale Phosphine und Diphosphine, aliphatische und aromatische Phosphine und Diphosphine, Alkyl-, Alkenyl, Alkoxy, Aryl, substituierte Aryl-, Heteroaryl-, usw. Phosphine, Arylalkyphosphine der allgemeinen Formel: $R^1R^2R^3P$ und Diphosphine der allgemeinen Formel $R^1R^2P\text{-}(B)\text{-}PR^3R^4$ verwendet werden können.

3. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Komplexkatalysatoren für den Schritt (a) als Liganden R hydrobe Phosphine und Diphosphine, die eine oder mehrere Alkyl- oder Arylgruppen wie Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl-, substituierte Aryl-, Heteroaryl-, usw. Phosphine, Arylalkyphosphine der allgemeinen Formel: $R^1R^2R^3P$ und Diphosphine der allgemeinen Formel: $R^1R^2P\text{-}(B)\text{-}PR^3R^4$ sein können, wobei $R^1 = R^2 = R^3 = R^4$, $R^1 = R^2 = R^3 \neq R^4$, $R^1 = R^2 \neq R^3 \neq R^4$, $R^1 \neq R^2 \neq R^3 \neq R^4$, sein kann und R = Alkyl- = Methyl-, Ethyl-, Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, sek.-Butyl-, tert.-Butyl- bzw. R = Aryl = Phenyl-, Naphthyl- und B = Alky- bzw Aryl bzw. Arylalkyl- bzw. Alkylaryl- eingesetzt werden. R = Ligand = R^1, R^2, R^3, R^4.

4. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass als Komplexkatalysatoren für den Schritt (a) Phosphine und Diphosphine, die

eine oder mehrere Alkyl- oder Arylsulfonsäuren bzw. deren Salze als hydrophile Species enthalten, und insbesondere Sulfoaryl-, Sulfoarylalkyl- und Sulfoalkylphosphine wie TPPMS, TPPTS, bis-1,1`-phenyl-2,2'-[CH_2-$P(Ph)(CH_2)_3SO_3M]_2$, bis-naphthyl-2,2'-[CH_2-$P(Ph)(CH_2)_3SO_3M]_2$, PPh_2(2-SO_3M,5-$C_{12}H_{25}$,-C_6H_3-), $Ph_2P(CH_2)_3SO_3M$, $Ph_2P(CH_2)_4SO_3M$, $Ph_2PCH_2C_6H_4$-2-SO_3M, $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_3SO_3M$, $Ph_2P(CH_2)_2S(CH_2)_2SO_3M$, $Men_2P(CH_2)_4SO_3M$, $Ph_2P(CH_2)_2NHC^*H(COOM)CH_2SO_3M$, $Ph_2PCH_2C_6H_4SO_3M$ (o), wobei M = H, Li, Na, K sein kann, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass bei den Komplexkatalysatoren für den Schritt (a) das molare Übergangsmetall/ Phosphor-Verhältnisse zwischen 1 : 1 und 1 : 20 beträgt.

6. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in den Komplexkatalysatoren für den Schritt (a) als Nebengruppenelemente Rhodium und Kobalt eingesetzt werden und die Konzentrationen des Nebengruppenelementes in den Übergangsmetallkomplexen zwischen 20 Mol-% und 10 ppb betragen.

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass als Vorstufe für die Komplexkatalysatoren für den Schritt (a) das Element Rhodium in verschiedenen Oxidationsstufen als Rhodium(I)-, Rhodium(II)- und Rhodium(III)-Verbindung wie $RhCl_3$ x n H_2O, $Rh(OAc)_3$, $Rh(OAc)_2$, $[Rh(CO)_2acac]$, [Rh(COD)acac], $[Rh(CO)_2Cl]_2$, $[Rh(COD)Cl]_2$, $[Rh(COD)_2BF_4]$, [Rh(NBD)acac], $[Rh(NBD)Cl]_2$, $[Rh(NBD)_2BF_4]$, $[Rh(CH_2{=}CH_2)_2acac]$ und $[Rh(CH_2{=}CH_2)_2Cl]_2$ eingesetzt wird.

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass für die Hydroformylierungsreaktion (a) Olefine mit C_2- bis C_{18}-Atomen eingesetzt werden und die Umsetzungen unter Kohlenmonoxid-/Wasserstoffatmosphäre in einem molaren Verhältnis CO : H_2 von 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt von 1 : 3 bis 3 : 1 erfolgt, wobei der Gesamtdruck zwischen 1 und 300 bar und besonders bevorzugt zwischen 1 und 100 bar beträgt.

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Olefine 1-Olefine, innere Olefine, innere Olefine als cis- oder trans-Isomere Olefine und/oder technische Olefingemische verwendet werden.

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Polyole für den Schritt (b) Ethylen-Glykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Glycerin, Erythrit und deren Gemische ausgewählt sind.

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass ein Mehrphasensystem im Schritt (a) gebildet wird aus polare/apolare Mehrphasenlösungsmittelsysteme, vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe DMF, THF, Diethylether, Dimethylether, DMSO, Methanol, Ethanol, Propanol, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Benzen, Toluen, Xylen, Petrolbenzin und -gemische, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Dichlormethan, Trichlorethylen, Dichlorethan, Aceton, Acetonitril und Essigsäureethylester sowie Polyole und Wasser.

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass als Katalysatoren für die Acetalisierung (b) Protonensäuren, vorzugsweise p-Toluolsulfonsäure, HCl, H_2SO_3, H_2SO_4, H_3PO_4 und/oder Ionenaustauscher, vorzugsweise in Konzentrationen von 1 Gew.-% bis 100 ppm, bevorzugt zwischen 0,01 Gew.-% und 1000 ppm angewendet werden.

13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionstemperatur beider Schritte zwischen 25 und 150 °C, vorzugsweise zwischen 30 und 100 °C und insbesondere zwischen 35 und 80 °C liegt.

14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktionsdauer beider Schritte in Abhängigkeit von der Temperatur, vom Olefin, vom Polyol, der Katalysatorkonzentration und der Co-Katalysatorkonzentration zwischen einer Minute und 1000 Stunden, speziell zwischen 30 Minuten und 24 Stunden beträgt.

15. Verfahren nach Anspruch 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass aus dem unpolaren Olefin und dem polaren Polyol bei Raumtemperatur Mehrphasensysteme gebildet werden, wobei es bevorzugt ist, ohne weitere Lösungsmittel zu arbeiten.

16. Verwendung von Acetalen, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 als Treibstoff oder als Inhaltsstoff von Treibstoffen, vorzugsweise als Inhaltsstoff in Dieselöl, Benzin oder Kerosin.

17. Verwendung von Acetalen, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 als Lösungsmittel, Detergenzien, oder in Kosmetika.

18. Verwendung von Acetalen, hergestellt nach dem Verfahren gemäß Anspruch 1 als Schmiermittel, oder Additiv in Schmiermitteln und vorzugsweise als Friction Modifier.