

(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. April 2006 (20.04.2006)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2006/040064 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 61/36 (2006.01) **C07D 317/12** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/010760

(22) Internationales Anmeldedatum:
6. Oktober 2005 (06.10.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 049 055.4 8. Oktober 2004 (08.10.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **TICONA GMBH** [DE/DE]; Professor Staudinger
Strasse, 65451 Kelsterbach (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **WAGENER, Rein-
hard** [DE/DE]; Kurhausstrasse 58, 65719 Hofheim (DE).
HAUBS, Michael [DE/DE]; Auf dem Weiher 18, 55545
Bad Kreuznach (DE). **LINGNAU, Juergen** [DE/DE];
Karolingerstrasse 10, 55130 Mainz-Laubenheim (DE).
GÖRING, Matthias [DE/DE]; Langenhainer-Strasse
6, 65719 Hofheim (DE). **HOFFMOCKEL, Michael**
[DE/DE]; Lenzhahner Weg 18B, 65527 Niedernhausen
(DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **TICONA GMBH**; Intellectual
Property EU, R300, Professor Staudinger Strasse, 65451
Kelsterbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY,
MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO,
NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, YU, 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, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING AND DEWATERING CYCLIC FORMALS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND ENTWÄSSERUNG VON ZYKLISCHEN FORMALEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying or producing cyclic formal. The method essentially comprises the following steps: a mixture containing a cyclic formal and water is brought into contact with a membrane; a pressure difference is applied by means of the membrane; a product is obtained on the permeate side of the membrane, said product having a higher dioxolane concentration and a lower water concentration in relation to the initial mixture.

(57) Zusammenfassung: Es wird ein Verfahren zur Reinigung oder Herstellung von zyklischen Formalen beschrieben. Das Verfah-
ren umfasst im wesentlichen folgende Schritte: ein zyklisches Formal und Wasser enthaltendes Gemisch werden mit einer Membran
in Kontakt gebracht; über die Membran wird eine Druckdifferenz angelegt; auf der Permeatseite der Membran erhält man ein Pro-
dukt, das gegenüber der Ausgangsmischung eine höhere Dioxolankonzentration und eine geringere Wasserkonzentration aufweist.

WO 2006/040064 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG UND ENTWÄSSERUNG VON ZYKLISCHEN FORMALEN

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreien zyklischen Formalen.

Zyklische Formale lassen sich durch säurekatalysierte Reaktion von zweiwertigen Alkoholen (Di-Alkoholen) und Formaldehyd herstellen. Das technisch wichtigste zyklische Formal ist 1,3-Dioxolan (Dioxolan). Es wird technisch durch säurekatalysierte Reaktion von wässrigem Formaldehyd mit Ethylenglykol hergestellt. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich Dioxolan durch Destillation abtrennen, wobei es aber stets von Wasser begleitet wird, weil beide Komponenten ein Azeotrop mit ca. 93 Gew.% Dioxolan bilden. Für die Lösung dieses Trennproblems wurden zahlreiche Verfahren vorgeschlagen, die meisten von Ihnen nutzen die Extraktion oder Extraktivrektifikation, um den azeotropen Punkt des Wasser/Dioxolan-Gemischs zu überwinden.

10

15

Die US 5 690 793 und die US 5 695 615 offenbaren Verfahren zur Reinigung von zyklischen Formalen, in denen Wasser in einer Extraktivdestillation mit polaren, schwerflüchtigen Lösemitteln entfernt wird.

20

Die US 5 456 805 beschreibt die Trennung von Dioxolan und Wasser aus der Reaktion von Formaldehyd mit Ethylenglykol durch Extraktivdestillation mit n-Pentan.

Die DE 1 279 025 lehrt die Trennung von Dioxolan und Wasser aus der Reaktion von Formaldehyd mit Ethylenglykol durch Extraktivdestillation mit alkalischen wäßrigen Lösungen.

25

Die BE 669 480 offenbart ein Verfahren zur Extraktion von Dioxolan aus wäßrigen Mischungen mit chlorierten Kohlenwasserstoffen und anschließender alkalischer Wäsche des Rohdioxolans.

30

Die JP 07 285958 lehrt ein Verfahren, nach dem das Azeotrop von Wasser und Dioxolan in der flüssigen Phase mit Kohlenwasserstoffen extrahiert und anschließend die organische Phase zum reinen Dioxolan aufdestilliert wird.

35

In der DE 39 39 867 A1 wird die Abtrennung von Wasser aus neutralen organischen Lösungsmitteln mit Hilfe einer Composite Membran enthaltend eine Trennschicht aus

vernetztem Polyvinylalkohol beschrieben. In diesem Dokument gibt es keinen Hinweis auf eine entsprechende Verwendung bei zyklischen Formalen und es findet sich auch keine Offenbarung über die Verwendung von organisch selektiven Membranen.

5 Die Verfahren gemäß dem Stand der Technik sind verbesserungsbedürftig, weil sie neben Wasser und zyklischen Formalen einen dritten Stoff als Extraktions- oder Schleppmittel in den Prozeß einführen. Dieser dritte Stoff muß normalerweise in einem separaten Stoffkreislauf aufgereinigt werden, um wieder eingesetzt werden zu können. Falls dies nicht vollständig gelingt, führt eine partielle Entsorgung des dritten Stoffes zu aufwendiger
10 Nachreinigung oder einer Belastung der Umwelt. In jedem Falle benötigen die zusätzlichen Trennoperationen zusätzliche Energie für ihren Betrieb.

Es besteht daher ein Bedarf für ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreiem zyklischen Formalen,

- 15
- das keinen dritten Stoff als Extraktions- oder Schleppmittel benötigt;
 - das keine Entsorgungsprobleme im Fall unvollständiger Rückgewinnung des dritten Stoffes aufwirft;
 - und das mit einem reduzierten Energieverbrauch arbeitet.

20 Überraschend wurde gefunden, daß die Pervaporation oder Dampfpermeation von zyklischen Formalen, insbesondere von 1,3-Dioxolan, und Wasser mit geeigneten organisch selektiven Membranen sehr gute Trennfaktoren und hohe Permeatflüsse liefert. Die Membrantrennung zyklischer Formale von Wasser kann auch bei erhöhten Temperaturen bei weiter gesteigerten Permeatflüssen betrieben werden.

25 Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Abtrennung von zyklischen Formalen, insbesondere von Dioxolan, aus Gemischen mit Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) das zyklische Formal und andere Stoffe enthaltende Gemisch mit einer organisch selektiven Membran in Kontakt bringt,
- 30 b) eine Druckdifferenz über die Membran anlegt und
- c) auf der Permeatseite der Membran ein Produkt erhält, das gegenüber der Ausgangsmischung eine höhere Konzentration an zyklischem Formal und eine geringere Konzentration an Wasser aufweist.

35 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung von zyklischen Formalen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) eine flüssige Mischung, die mindestens ein zyklisches Formal und Wasser enthält, einer organisch selektiven Pervaporationsmembran zuführt,
- b) aus der Pervaporation ein flüssiges Retentat mit Gehalt an Wasser und ein dampfförmiges Permeat mit höherem Gehalt an zyklischem Formal gewinnt,
- 5 c) den Dampfstrom aus Schritt b) durch Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation, Extraktion oder eine weitere Membrantrennung zu wasserfreiem, zyklischem Formal der gewünschten Qualität aufreinigt.

10 In einer anderen Ausgestaltungsform der Erfindung führt man die Membrantrennung nicht als Pervaporation mit flüssigen Zulauf durch, sondern als Dampfpermeation mit einem dampfförmigen Ausgangsgemisch des zyklischen Formals mit Wasser.

Gegenstand der Erfindung ist daher weiter ein Verfahren zur Reinigung von zyklischen Formalen, dadurch gekennzeichnet, daß man

- 15 a) eine dampfförmige Mischung, die mindestens ein zyklisches Formal und Wasser enthält, einer organisch selektiven Dampfpermeationsmembran zuführt,
- b) aus der Dampfpermeation ein dampfförmiges Retentat mit höherem Gehalt an Wasser und ein dampfförmiges Permeat mit höherem Gehalt an zyklischem Formal gewinnt,
- 20 c) den Dampfstrom aus Schritt b) durch Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation, Extraktion oder eine weitere Membrantrennung zu wasserfreiem, zyklischen Formal der gewünschten Qualität aufreinigt.

25 Zyklische Formale werden in einer Zyklisierungsreaktion aus Di-Alkoholen und Formaldehyd erhalten. Typische Vertreter sind 1,3-Dioxolan (aus Ethylenglykol), 1,3-Dioxepan (aus 1,4-Butandiol), Diethylenglykolformal, 4-Methyl-1,3-dioxolan (aus 1,2-Propandiol), 1,3-Dioxan (aus 1,3-Propandiol), 4-Methyl-1,3-dioxan (aus 1,3-Butandiol) und 1,3,5-Trioxepan (aus Ethylenglykol und zwei Molekülen Formaldehyd). Bevorzugt ist 1,3-Dioxolan.

30 Geeignete katalytisch wirkende Säuren sind beispielsweise Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Phosphorsäure oder aliphatische oder aromatische Sulfonsäuren wie Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, Toluolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure oder auch stark saure Ionenaustauschharze oder Heteropolysäuren wie Polyphosphorsäure, Wolframtophosphorsäure oder Molybdätophosphorsäure.

35 Die Reaktion kann nach dem Stand der Technik in einem Rührkesselreaktor mit aufgesetzter Destillationskolonne oder als Reaktivdestillation geführt werden. Das am Kopf

dieser Kolonne gewonnene Gemisch aus zyklischem Formal und Wasser enthält bereits mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% zyklisches Formal. Das Gemisch kann neben dem zyklischen Formal und Wasser noch andere Bestandteile der Reaktionsmischung wie Di-Alkohol oder Formaldehyd in kleinen Konzentrationen enthalten.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird das im wesentlichen aus zyklischem Formal und Wasser bestehende Zulaufgemisch als Destillat oder Brüdendampf aus der Umsetzung eines Dialkohols mit Formaldehyd unter saurerer Katalyse gewonnen.

Gegenstand der Erfindung ist daher weiter ein Verfahren zur Herstellung von zyklischen Formalen aus Di-Alkoholen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) den Di-Alkohol und den Formaldehyd unter Katalyse einer geeigneten Säure zur Reaktion bringt,
- b) aus dem Reaktionsgefäß ein dampfförmiges Gemisch entspannt, welches im wesentlichen das zyklische Formal und Wasser enthält,
- c) das in Schritt b) gewonnene dampfförmige Gemisch kondensiert,
- d) das kondensierte Gemisch aus Schritt c) einer organisch selektiven Pervaporationsmembran zuführt,
- e) aus der Pervaporation ein flüssiges Retentat mit höherem Wassergehalt und ein dampfförmiges Permeat mit höherem Gehalt an zyklischem Formal gewinnt,
- f) den Dampfstrom aus Schritt e) durch Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation, Extraktion oder eine weitere Membrantrennung zu zyklischem Formal der gewünschten Qualität aufreingt.

In einer besonders bevorzugten Ausgestaltungsform der Erfindung kondensiert man das dampfförmige Gemisch aus Schritt b) nicht, sondern führt es als Dampf einer organisch selektiven Dampfpermeationsmembran zu. Diese Verfahrensweise ist hinsichtlich der aufzubringenden Verdampfungsenergie besonders vorteilhaft, weil es den Energieinhalt des Brüdens aus dem Reaktionsgefäß nutzt.

Gegenstand der Erfindung ist daher weiter ein Verfahren zur Herstellung von zyklischen Formalen aus Di-Alkoholen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man

- a) den Di-Alkohol und den Formaldehyd unter Katalyse einer geeigneten Säure zur Reaktion bringt,
- b) aus dem Reaktionsgefäß ein dampfförmiges Gemisch entspannt, welches im wesentlichen das zyklische Formal und Wasser enthält,

- c) das in Schritt b) gewonnene Gemisch dampfförmig hält und gegebenenfalls temperiert,
- d) das dampfförmige Gemisch aus Schritt c) einer organisch selektiven Dampfpermeationsmembran zuführt,
- e) aus der Dampfpermeation ein dampfförmiges Retentat mit höherem Wassergehalt und ein dampfförmiges Permeat mit höherem Gehalt an zyklischem Formal gewinnt,
- f) den Dampfstrom aus Schritt e) durch Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation oder eine weitere Membrantrennung zu zyklischem Formal der gewünschten Qualität aufreinigt.

Für den erfindungsgemäßen Prozeß werden Membrane eingesetzt, die organische Komponenten, insbesondere zyklische Formale, bevorzugt vor Wasser permeieren lassen. Geeignete Membrane für das erfindungsgemäße Verfahren können gleichermaßen in der Verfahrensweise Pervaporation mit flüssigem Membranzulauf als auch in der Verfahrensweise Dampfpermeation eingesetzt werden. Die trennaktive Schicht der Membran besteht in der Regel aus vernetzten, (bei den Trennbedingungen) kautschukartigen Polymeren. In einer bevorzugten Ausgestaltungsform bestehen die kautschukartigen Polymeren aus Polydimethylsiloxan oder modifizierten Polydimethylsiloxanen wie Polyoctylmethylsiloxan oder einem anderen Polyalkylmethyl- oder Polyarylmethylsiloxan. Ebenfalls geeignet sind kautschukartige Polyphosphazene. In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der Erfindung wird die Membran einer nachträglichen Vernetzung, beispielsweise einer Strahlenvernetzung unterzogen, um ihre Selektivität und Lösungsmittelbeständigkeit zu erhöhen.

Die trennaktive Schicht der Membran hat eine Dicke von 1 – 200 µm, bevorzugt 2 – 50 µm und besonders bevorzugt 4 – 10 µm.

Der Trennfaktor α des Membranprozesses hängt von der Selektivität der Membran und dem Druckverhältnis über die Membran ab. Der Trennfaktor α des Membranprozesses läßt sich folgendermaßen experimentell bestimmen:

$$\alpha = (y_p/x_p) / (y_f/x_f)$$

mit: y_p = Massenanteil des zyklischen Formals im Permeat

x_p = Massenanteil des Wassers im Permeat

y_f = Massenanteil des zyklischen Formals im Zulauf

x_f = Massenanteil des Wassers im Zulauf

und liegt für die Trennung des zyklischen Formals von Wasser im allgemeinen bei $\alpha > 5$, bevorzugt bei $\alpha > 10$ und besonders bevorzugt bei $\alpha > 15$.

5 Zur Durchführung der erfindungsgemäßen Abtrennung von Dioxolan und/oder anderen zyklischen Formalen wird eine Druckdifferenz über die Membran angelegt. Dies geschieht typischerweise durch Anlegen eines Unterdruckes an der Permeatseite der Membran. Die Druckdifferenz kann aber auch dadurch erhöht werden, daß der Partialdruck des Dioxolans auf der Feedseite der Membran erhöht wird.

10 Die Permeationsrate der Membran, gemessen bei Atmosphärendruck und 40 °C auf der Zulaufseite und einem Permeatdruck von 10 mbar, liegt bei über 1 kg/m²/h, bevorzugt bei über 3 kg/m²/h, und besonders bevorzugt bei über 5 kg/m²/h. Unter geeigneten Betriebsbedingungen, beispielsweise bei Betriebstemperaturen von über 50 °C kann die Permeationsrate der Membran im erfindungsgemäßen Trennprozeß Werte von über 10
15 kg/m²/h oder sogar über 15 kg/m²/h erreichen.

Ein besonderer Vorteil des Verfahrens liegt darin, daß man auch mit einem beheizten Zulauf noch gute Trennleistungen erreicht. Dem Fachmann ist bekannt, daß organisch selektive Pervaporationsmembrane bei erhöhten Temperaturen von polaren, aprotischen Lösemitteln
20 wie den zyklischen Formalen angequollen werden und ihre Selektivität verlieren können. Im erfindungsgemäßen Verfahren werden auch bei Zulauftemperaturen von $T \geq 40$ °C noch Trennfaktoren von $\alpha > 5$, bevorzugt $\alpha > 10$ erreicht. In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung wird der Zulauf zur Pervaporations- oder Dampfpermeationsmembran auf $T > 40$ °C temperiert.

25 In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der Erfindung weist das Permeat eine Zusammensetzung auf, deren Gehalt an zyklischem Formal über dem binären Azeotrop des Formals mit Wasser liegt. Im Fall des bevorzugten Dioxolans enthält das Permeat bevorzugt über 93 Gew.-% und besonders bevorzugt über 95 Gew.-% Dioxolan. Das so gewonnene,
30 noch durch Wasser verunreinigte zyklische Formal kann in weiteren Trennschritten zur gewünschten Reinheit aufgearbeitet werden. Geeignete Maßnahmen hierzu sind beispielsweise Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation, Extraktion oder eine weitere Membrantrennung.

35 Weitere bevorzugte Ausgestaltungsformen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

Beispiel 1:

Einer Pervaporations-Testzelle wird im Umpump eine Mischung aus 50 Gew.-% Dioxolan und 50 Gew.-% Wasser zugeführt, die auf 40 °C temperiert wurde. Die Testzelle ist mit einer Polydimethylsiloxan-Composite-Membran auf einer porösen Polyacrylnitril-Trägermembran bestückt. Die Dicke der trennaktiven Siloxanschicht beträgt 8 µm. Im Permeatraum wird ein Druck von 10 mbar absolut eingestellt. Das Permeat wird in einer Kühlfalle bei 0 – 5 °C kondensiert. Nachdem sich stationäre Bedingungen eingestellt haben, wird die Kühlfalle ausgewechselt und von dem dann anfallenden Permeat eine Analyse durchgeführt. Man erhält 94,7 Gew.-% Dioxolan, entsprechend einem Trennfaktor von $\alpha = 18$ im Permeat bei einer Permeationsrate von 10 kg/m²h.

Beispiel 2:

Weitere Versuche in der Testzelle werden analog Beispiel 1 mit den folgenden Resultaten durchgeführt. Es wird eine Membran mit einer trennaktiven Schicht aus Polyoctylmethylsiloxan auf einer porösen Polyacrylnitril-Trägermembran eingesetzt:

Tabelle 1:

Beispiel-Nr.		2.1	2.2	2.3	2.4
Dioxolan-Gehalt Zulauf	[Gew.%]	60	60	20	20
Zulauftemperatur	[°C]	30	40	40	80
Membrandicke	[µm]	4	4	4	4
Dioxolan-Gehalt Permeat	[Gew.%]	96,6	96,0	86,3	81,8
Trennfaktor	[1]	19	16	25,2	18
Permeations Rate	[kg/m ² /h]	8,0	11,5	5,2	40,0

Beispiel 3:

Einer Pervaporations-Pilotierungs-Apparatur werden 100 Liter/h einer Mischung Dioxolan und Wasser zugeführt. Die Pilot-Apparatur ist mit 1 m² einer Polydimethylsiloxan-Membran auf einer porösen Polyacrylnitril-Trägermembran bestückt. Die Membran wurde nachträglich strahlenvernetzt. Das Permeat wird bei ca. 0 °C kondensiert und in einem gekühlten Behälter aufgefangen. Nachdem sich stationäre Bedingungen eingestellt haben, werden

vom Zulauf und vom Permeat Analysen durchgeführt. Tabelle 2 faßt die wesentlichen Betriebsbedingungen und Ergebnisse zusammen:

Tabelle 2:

Beispiel-Nr.		3.1	3.2	3.3	3.4
Dioxolan-Gehalt Zulauf	[Gew.%]	59,4	58,8	57,0	56,7
Zulauftemperatur	[°C]	20	14	44	44
Druck im Permeatraum	[mbar a]	90	95	95	100
Dioxolan-Gehalt Permeat	[Gew.%]	95,2	95,5	93,1	93,2
Trennfaktor	[1]	14,4	15,6	10,7	10,5
Permeations rate	[kg/m ² /h]	4,0	4,0	10,0	8,0

Ansprüche

1. Verfahren zur Abtrennung von zyklischen Formalen aus Gemischen mit Wasser,
dadurch gekennzeichnet, dass man
 - a) das zyklisches Formal und Wasser enthaltende Gemisch mit einer organisch selektiven Membran in Kontakt bringt,
 - b) eine Druckdifferenz über die Membran anlegt und
 - c) auf der Permeatseite der Membran ein Produkt erhält, das gegenüber der Ausgangsmischung eine geringere Konzentration an Wasser aufweist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Membran eine organisch selektive Pervaporationsmembran eingesetzt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das der Membran zugeführte Gemisch flüssig ist.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das aus der Pervaporation ein flüssiges Retentat und ein dampfförmiges Permeat gewonnen werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das gewonnene dampfförmige Permeat durch Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation, Extraktion oder eine weitere Membrantrennung zu wasserfreiem, zyklischen Formal der gewünschten Qualität aufgereinigt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Membran eine organisch selektive Dampfpermeationsmembran eingesetzt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das der Membran zugeführte Gemisch dampfförmig ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass aus der Dampfpermeation ein dampfförmiges Retentat und ein dampfförmiges Permeat gewonnen werden.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das gewonnene dampfförmige Permeat durch Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation, Extraktion oder eine weitere Membrantrennung zu wasserfreiem, zyklischen Formal der gewünschten Qualität aufgereinigt wird.
- 5
10. Verfahren zur Herstellung von zyklischen Formalen aus Di-Alkoholen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, daß man
- 10
- a) den Di-Alkohol und den Formaldehyd unter Katalyse einer geeigneten Säure zur Reaktion bringt und
 - b) aus dem Reaktionsgefäß ein dampfförmiges Gemisch entspannt, welches im wesentlichen das zyklische Formal und Wasser enthält,
 - c) das in Schritt b) gewonnene dampfförmige Gemisch kondensiert,
 - d) das kondensierte Gemisch aus Schritt c) einer organisch selektiven Pervaporationsmembran zuführt,
 - 15 e) aus der Pervaporation ein flüssiges Retentat mit höherem Wassergehalt und ein dampfförmiges Permeat mit höherem Gehalt an zyklischem Formal gewinnt,
 - f) den Dampfstrom aus Schritt e) durch Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation, Extraktion oder eine weitere Membrantrennung zu wasserfreiem, zyklischen Formal der gewünschten Qualität aufreinigt.
- 20
11. Verfahren zur Herstellung von zyklischen Formalen aus Di-Alkoholen und Formaldehyd, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) den Di-Alkohol und den Formaldehyd unter Katalyse einer geeigneten Säure zur Reaktion bringt,
 - 25 b) aus dem Reaktionsgefäß ein dampfförmiges Gemisch entspannt, welches im wesentlichen das zyklische Formal und Wasser enthält,
 - c) das in Schritt b) gewonnene Gemisch dampfförmig hält und gegebenenfalls temperiert,
 - d) das dampfförmige Gemisch aus Schritt c) einer organisch selektiven Dampfpermeationsmembran zuführt,
 - 30 e) aus der Dampfpermeation ein dampfförmiges Retentat mit höherem Wassergehalt und ein dampfförmiges Permeat mit höherem Gehalt an zyklischem Formal gewinnt,
 - f) den Dampfstrom aus Schritt e) durch Destillation, Extraktivdestillation, Kristallisation, Extraktion oder eine weitere Membrantrennung zu
 - 35 wasserfreiem, zyklischen Formal der gewünschten Qualität aufreinigt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das zyklische Formal ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus 1,3-Dioxolan, 1,3-Dioxepan, Diethylenglykolformal, 4-Methyl-1,3-dioxolan, 1,3-Dioxan, 4-Methyl-1,3-dioxan und 1,3,5-Trioxepan.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das zyklische Formal 1,3-Dioxolan ist.
14. Verfahren nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Säure ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Schwefelsäure, Phosphorsäure, aliphatischen oder aromatischen Sulfonsäuren, stark sauren Ionenaustauscharzen und/oder Heteropolysäuren.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 11 oder 14, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Reaktionsgefäß entspannte Gemisch aus zyklischem Formal und Wasser mehr als 30 Gew.-%, bevorzugt mehr als 40 Gew.-% und besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% zyklisches Formal enthält.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die trennaktive Schicht der Membran aus einem Material besteht, welches ausgewählt wird aus der Gruppe, die besteht aus Polydimethylsiloxan, Polyoctylmethylsiloxan, anderen Polyalkylmethyl- oder Polyarylmethylsiloxanen oder Polyphosphazenen.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die trennaktive Schicht der Membran aus einem Polysiloxan besteht und einer nachträglichen Strahlenvernetzung unterzogen wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die trennaktive Schicht der Membran eine Dicke von 1 – 200 µm, bevorzugt 2 – 50 µm und besonders bevorzugt 4 – 10 µm hat.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Trennfaktor α des Membranprozesses für die Trennung des zyklischen Formals von Wasser bei $\alpha > 5$, bevorzugt $\alpha > 10$ und besonders bevorzugt bei $\alpha > 15$ liegt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Permeationsrate der Membran bei über 1 kg/m²/h, bevorzugt bei über 3 kg/m²/h, und besonders bevorzugt bei über 5 kg/m²/h liegt.

5 21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Zulauf zur Pervaporations- oder Dampfpermeationsmembran auf T > 40 °C temperiert wird.

10 22. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Permeat bevorzugt über 93 Gew.-% und besonders bevorzugt über 95 Gew.-% Dioxolan enthält.

23. Verwendung von organisch selektiven Pervaporations- oder Dampfpermeationsmembranen zur Trennung von zyklischen Formalen und anderen Stoffen.

15 24. Verwendung nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, dass das zyklische Formal 1,3-Dioxolan ist.

25. Verwendung nach Anspruch 23 oder 24, dadurch gekennzeichnet, dass Membranen aus Polysiloxan eingesetzt werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2005/010760

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01D61/36 C07D317/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01D C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	LIPNIZKI, F. ET AL.: "Hydrophobic pervaporation of binary and ternary solutions: evaluation of fluxes, selectivities, and coupling effects." SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol. 39, no. 10, 2004, pages 2235-2259, XP009056531 (laut Chemical Abstracts in Datenbasis eingegeben am 19.7.04); binäre System: Wasser + 1,3-Dioxan; figure 2	1-4, 12, 13, 15, 16, 18-21, 23-25
Y	-----	17
X	WO 99/05137 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT; FREYHOF, REINHARD; BITTERLICH, STEFAN; VANDEN) 4 February 1999 (1999-02-04) page 2, line 43 - page 3, line 17; claims 1-5	1-5, 10-16, 18-23
Y	----- -/-	6-9



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 December 2005

Date of mailing of the international search report

13/12/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Johnson, C

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/010760

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JONQUIERES A ET AL: "Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, vol. 206, no. 1-2, 31 August 2002 (2002-08-31), pages 87-117, XP004369815 ISSN: 0376-7388 paragraph '0002! -----	6-9
Y	BAC A ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW HIGHLY SELECTIVE POLYARYLOXYPHOSPHAZENE-POLYSILOXANE CROSSLINKED COPOLYMER FILMS APPLICATION TO THE EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM WATER BY PERVAPORATION" MACROMOLECULAR SYMPOSIA, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, vol. 102, January 1996 (1996-01), pages 225-232, XP000597891 ISSN: 1022-1360 page 232, line 11 - line 16 -----	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP2005/010760

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9905137 A	04-02-1999	CN 1264374 A	23-08-2000
		DE 19732291 A1	28-01-1999
		EP 1001954 A1	24-05-2000
		JP 2001510839 T	07-08-2001
		PL 338381 A1	23-10-2000
		US 6200429 B1	13-03-2001

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/010760

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
B01D61/36 C07D317/12

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	LIPNIZKI, F. ET AL.: "Hydrophobic pervaporation of binary and ternary solutions: evaluation of fluxes, selectivities, and coupling effects." SEPARATION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Bd. 39, Nr. 10, 2004, Seiten 2235-2259, XP009056531 (laut Chemical Abstracts in Datenbasis eingegeben am 19.7.04); binäre System: Wasser + 1,3-Dioxan; Abbildung 2	1-4, 12, 13, 15, 16, 18-21, 23-25
Y	-----	17
X	WO 99/05137 A (BASF AKTIENGESellschaft; FREYHOF, REINHARD; BITTERLICH, STEFAN; VANDEN) 4. Februar 1999 (1999-02-04) Seite 2, Zeile 43 - Seite 3, Zeile 17; Ansprüche 1-5	1-5, 10-16, 18-23
Y	-----	6-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

* & * Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Dezember 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

13/12/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Johnson, C

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	JONQUIERES A ET AL: "Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries" JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER SCIENTIFIC PUBL.COMPANY. AMSTERDAM, NL, Bd. 206, Nr. 1-2, 31. August 2002 (2002-08-31), Seiten 87-117, XP004369815 ISSN: 0376-7388 Absatz '0002! -----	6-9
Y	BAC A ET AL: "SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NEW HIGHLY SELECTIVE POLYARYLOXYPHOSPHAZENE-POLYSILOXANE CROSSLINKED COPOLYMER FILMS APPLICATION TO THE EXTRACTION OF ORGANIC COMPOUNDS FROM WATER BY PERVAPORATION" MACROMOLECULAR SYMPOSIA, WILEY VCH VERLAG, WEINHEIM, DE, Bd. 102, Januar 1996 (1996-01), Seiten 225-232, XP000597891 ISSN: 1022-1360 Seite 232, Zeile 11 - Zeile 16 -----	17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2005/010760

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
WO 9905137	A	04-02-1999	CN	1264374 A	23-08-2000
			DE	19732291 A1	28-01-1999
			EP	1001954 A1	24-05-2000
			JP	2001510839 T	07-08-2001
			PL	338381 A1	23-10-2000
			US	6200429 B1	13-03-2001