FORM PTO-1390 (Modified) U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371

ATTORNEY'S DOCKET NUMBER: 504371US

U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5):

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	INTERNATIONAL FILING DATE	PRIORITY DATE CLAIMED
PCT/EP2015/080925	December 22, 2015	December 29, 2014

TITLE OF INVENTION

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

APPLICANT(S) FOR DO/EO/US

Markus PRISKE

Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information:

1. ■ This is a **FIRST** submission of items concerning a submission under 35 U.S.C. 371.
2. ☐ This is a **SECOND** or **SUBSEQUENT** submission of items concerning a submission under 35 U.S.C. 371.
3. ☐ This is an express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)). The submission must include items (5), (6), (9) and (24) indicated below.
4. ☐ The US has been elected (Article 31).
5. ■ A copy of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2))
   a. ☐ is attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau).
   b. ■ has been communicated by the International Bureau.
   c. ☐ is not required, as the application was filed in the United States Receiving Office (RO/US).
6. ☐ An English language translation of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2)).
   a. ☐ is attached hereto.
   b. ☐ has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4).
7. ■ Amendments to the claims of the International Application under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3))
   a. ☐ are attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau).
   b. ☐ have been communicated by the International Bureau.
   c. ☐ have not been made; however, the time limit for making such amendments has NOT expired.
   d. ■ have not been made and will not be made.
   e. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 19.
   f. ☐ An English language translation of the amendments to the claims under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3)) is attached.
8. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 34.

NOTE: A proper amendment made in English under Article 19 or 34 will be entered in the U.S. national phase application absent a clear instruction from applicant not to enter the amendment(s).

9. ☐ An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4)).
   a. ☐ If the declaration is in a language other than the English language, it is accompanied by an English translation. The translation is accurate (37 CFR 1.69)
10. ☐ An English language translation of the annexes of the International Preliminary Examination Report under PCT Article 36 (35 U.S.C. 371 (c)(5)).
11. ☐ A copy of the International Preliminary Examination Report (PCT/IPEA/409).
12. ■ A copy of the International Search Report (PCT/ISA/210).

Items 13 to 23 below concern document(s) or information included:

13. ☐ An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98.
    a. ☐ PTO-1449 b. ☐ Cited References c. ☐ Statement of Relevancy
14. ☐ An assignment document for recording. A separate cover sheet in compliance with 37 CFR 3.28 and 3.31 is included.
15. ■ A **FIRST** preliminary amendment.
16. ☐ A **SECOND** or **SUBSEQUENT** preliminary amendment.
17. ■ An Application Data Sheet under 37 CFR 1.76.
18. ☐ A substitute specification.
19. ☐ A power of attorney (with transmittal for power of attorney to one or more registered practitioners, when needed) and/or change of address letter.
20. ☐ A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13*ter*.2 and 37 CFR 1.821 - 1.825.

U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5)	INTERNATIONAL APPLICATION NO.	ATTORNEY'S DOCKET NUMBER
	PCT/EP2015/080925	504371US

21. ☐ A second copy of the published International Application under 35 U.S.C. 154(d)(4).

22. ☐ A second copy of the English language translation of the International Application under 35 U.S.C. 154(d)(4).

23. ■ Other items or information: PCT/IB/304

The following fees are submitted:	CALCULATIONS	PTO USE ONLY
24. ■ Basic national fee..... $280	$280.00	
25. ■ Examination fee If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) .... $0 All other situations..... $720	$720.00	
26. ■ Search fee If the written opinion of the ISA/US or the International preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4)..... $0 Search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) has been paid on the international application to the USPTO as an International Searching Authority..... $120 International Search Report prepared by an ISA other than the US and provided to the Office or previously communicated to the US by the IB ..... $480 All other situations..... $600	$480.00	
TOTAL OF 24, 25 AND 26 =	$1,480.00	

☐ Additional fee for specification and drawings filed in paper over 100 sheets (excluding sequence listing or computer program listing filed in an electronic medium). The fee is **$400** for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof.

Total Sheets	Extra Sheets	Number of each additional 50 or fraction thereof (round **up** to a whole)	RATE	
- 100 =	/ 50 =		x 400.00	$

■ Surcharge of **$140.00** for furnishing any of the search fee, examination fee, or the oath or declaration after the date of commencement of the national stage (37 CFR 1.492(h)). $140.00

CLAIMS	NUMBER FILED		NUMBER EXTRA		RATE	
Total claims	44	- 20 =	24	x	$80.00	$1,920.00
Independent claims	2	- 3 =	0	x	$420.00	$ 0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (if applicable)			☐	+	$780.00	$

☐ Non-Electronic Filing Fee $**400.00** $0.00

TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS = $3,540.00

☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by 1/2.

SUBTOTAL = $3,540.00

☐ Processing fee of **$140.00** for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i)). + $

TOTAL NATIONAL FEE = $3,540.00

☐ Fee for recording the enclosed assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31). $**40.00** per property + $

☐ Petition fee of **$1,700.00** for Petition to Revive (37 CFR 1.137 (b)). + $

TOTAL FEES ENCLOSED = $3,540.00

Amount to be refunded: $

Amount to be charged: $

a. ■ Credit card payment is being made online (if electronically filed), or is attached hereto (if paper filed), in the amount of $**3,540.00** to cover the above fees is enclosed.

b. ☐ Please charge my Deposit Account No. **15-0030** in the amount of $_____ to cover the above fees.

c. ■ The Director is hereby authorized to charge any additional or missing fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. **15-0030**.

d. ■ Fees are to be charged to a credit card. **WARNING**: Information on this form may become public. **Credit card information should not be included on this form**. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.

NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the International Application to pending status.

SEND ALL CORRESPONDENCE TO:

CUSTOMER NUMBER

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OMMN 10/08)

SIGNATURE

Kirsten A. Grüneberg, Ph.D.
NAME

47,297
REGISTRATION NUMBER

David J. Edmondson
Registration No.: 35,126

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	504371US
	Application Number	New Application
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

Secrecy Order 37 CFR 5.2

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

Inventor Information:

Inventor 1

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Markus		PRISKE	

Residence Information	Non US Residency		
City	Salzburg	Country of Residence	Austria

Mailing Address of Inventor:

Address 1	Gaisbergstr. 28		
Address 2			
City	Salzburg	State/Province	
Postal Code	5020	Country	Austria

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below.
For further information see 37 CFR 1.33(a).

☐ **An Address is being provided for the correspondence Information of this application.**

Customer Number	22850
Email Address	oblonpat@oblon.com

Application Information:

Title of the Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS		
Attorney Docket Number	504371US	Small Entity Status Claimed	☐
Application Type	Nonprovisional		
Subject Matter	Utility		
Total Number of Drawing Sheets (if any)	1	Suggested Figure for Publication (if any)	

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	504371US
	Application Number	New Application
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

Filing By Reference:

Only complete this section when filing an application by reference under 35 U.S.C. 111(c) and 37 CFR 1.57(a). Do not complete this section if application papers including a specification and any drawings are being filed. Any domestic benefit or foreign priority information must be provided in the appropriate section(s) below (i.e., "Domestic Benefit/National Stage Information" and "Foreign Priority Information").

For the purposes of a filing date under 37 CFR 1.53(b), the description and any drawings of the present application are replaced by this reference to the previously filed application, subject to conditions and requirements of 37 CFR 1.57(a).

Application number of the previously filed application	Filing date (YYYY-MM-DD)	Intellectual Property Authority or Country

Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32). Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One:	■ Customer Number	☐ US Patent Practitioner	☐ Limited Recognition (37 CFR 11.9)
Customer Number	22850		

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, or 365(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing this information in the application data sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.
When referring to the current application, please leave the application number blank.

Prior Application Status			
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)
	a 371 of international	PCT/EP2015/080925	2015-12-22

Foreign Priority Information:

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	504371US
		Application Number	New Application
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS		

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55. When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX) the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(i)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

Application Number	Country	Filing Date (YYYY-MM-DD)	Access Code (if applicable)
14200384.7	Europe	2014-12-29	

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.
NOTE: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access:

When this Application Data Sheet is properly signed and filed with the application, applicant has provided written authority to permit a participating foreign intellectual property (IP) office access to the instant application-as-filed (see paragraph A in subsection 1 below) and the European Patent Office (EPO) access to any search results from the instant application (see paragraph B in subsection 1 below).

Should applicant choose not to provide an authorization identified in subsection 1 below, applicant must opt-out of the authorization by checking the corresponding box A or B or both in subsection 2 below.

NOTE: This section of the Application Data Sheet is **ONLY** reviewed and processed with the **INITIAL** filing of an application. After the initial filing of an application, an Application Data Sheet cannot be used to provide or rescind authorization for access by a foreign IP office(s). Instead, Form PTO/SB/39 or PTO/SB/69 must be used as appropriate.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	504371US
	Application Number	New Application
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

1. Authorization to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)

A. Priority Document Exchange (PDX) - Unless box A in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the State Intellectual Property Office of the People's Republic of China (SIPO), the World Intellectual Property Organization (WIPO), and any other foreign intellectual property office participating with the USPTO in a bilateral or multilateral priority document exchange agreement in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed, access to: (1) the instant patent application-as-filed and its related bibliographic data, (2) any foreign or domestic application to which priority or benefit is claimed by the instant application and its related bibliographic data, and (3) the date of filing of this Authorization. See 37 CFR 1.14(h)(1).

B. Search Results from U.S. Application to EPO - Unless box B in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the EPO access to the bibliographic data and search results from the instant patent application when a European patent application claiming priority to the instant patent application is filed. See 37 CFR 1.14(h)(2).

The applicant is reminded that the EPO's Rule 141(1) EPC (European Patent Convention) requires applicants to submit a copy of search results from the instant application without delay in a European patent application that claims priority to the instant application.

2. Opt-Out of Authorizations to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)

☐ A. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to permit a participating foreign IP office access to the instant application-as-filed. If this box is checked, the USPTO will not be providing a participating foreign IP office with any documents and information identified in subsection 1A above.

☐ B. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to transmit to the EPO any search results from the instant patent application. If this box is checked, the USPTO will not be providing the EPO with search results from the instant application.

NOTE: Once the application has published or is otherwise publicly available, the USPTO may provide access to the application in accordance with 37 CFR 1.14.

Applicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Applicant 1

If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.

☐ Assignee	☐ Legal Representative under 35 U.S.C. 117	☐ Joint Inventor
☐ Person to whom the inventor is obligated to assign.	☐ Person who shows sufficient proprietary interest	

If applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	504371US
	Application Number	New Application
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor :				
If the Applicant is an Organization check here. ☐				
Prefix	**Given Name**	**Middle Name**	**Family Name**	**Suffix**

Mailing Address Information For Applicant:			
Address 1			
Address 2			
City		**State/Province**	
Country		Postal Code	
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Assignee Information including Non-Applicant Assignee Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Assignee 1

Complete this section if assignee information, including non-applicant assignee information, is desired to be included on the patent application publication. An assignee-applicant identified in the "Applicant Information" section will appear on the patent application publication as an applicant. For an assignee-applicant, complete this section only if identification as an assignee is also desired on the patent application publication.

If the Assignee or Non-Applicant Assignee is an Organization check here. ■

Organization Name	Evonik Fibres GmbH

Mailing Address Information For Assignee including Non-Applicant Assignee:			
Address 1	Gewerbepark 4		
Address 2			
City	Schoerfling am Attersee	**State/Province**	
Country	Austria	Postal Code	4861
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

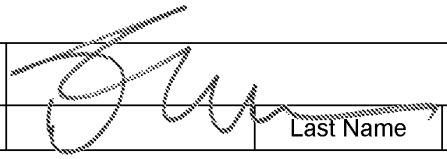
Signature:

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	504371US
		Application Number	New Application
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS		

NOTE: This Application Data Sheet must be signed in accordance with 37 CFR 1.33(b). **However, if this Application Data Sheet is submitted with the INITIAL filing of the application and either box A or B is not checked in subsection 2 of the "Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access" section, then this form must also be signed in accordance with 37 CFR 1.14(c).**

This Application Data Sheet **must** be signed by a patent practitioner if one or more of the applicants is a **juristic entity** (e.g., corporation or association). If the applicant is two or more joint inventors, this form must be signed by a patent practitioner, **all** joint inventors who are the applicant, or one or more joint inventor-applicants who have been given power of attorney (e.g., see USPTO Form PTO/AIA/81) on behalf of **all** joint inventor-applicants.

See 37 CFR 1.4(d) for the manner of making signatures and certifications.

Signature			Date (YYYY-MM-DD)	2017-06-29
First Name		Last Name	Registration Number	

David J. Edmondson
Registration No.: 35,126

DOCKET NO: 504371US

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF	:	
MARKUS PRISKE	:	ATTN: APPLICATION DIVISION
SERIAL NO: NEW U.S. PCT APPLICATION (BASED ON PCT/EP2015/080925)	:	
FILED: HEREWITH	:	
FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	:	

PRELIMINARY AMENDMENT

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313-1450

SIR:

Prior to examination on the merits please amend the above-identified application as follows:

AMENDMENT

Amendments to the Claims are reflected in the listing of claims which begins on page 2 of this paper.

The **Basis for Amendment** begins on page 14 of this paper.

AMENDMENTS TO THE CLAIMS

Please amend the claims as follows:

Claims 1-15 (Canceled)

Claim 16 (New): A method for separating gases from a crude gas stream comprising at least two components, wherein in an apparatus comprising a feed stream separation stage, a retentate separation stage and a permeate separation stage, each stage being a membrane separation stage with gas separation membranes,

a) a feed stream is separated in the feed stream separation stage into a first permeate stream and a first retentate stream,

b) the first retentate stream is separated in the retentate separation stage a second permeate stream and a second retentate stream,

c) the first permeate stream is separated in the permeate separation stage into a third retentate stream and a third permeate stream,

d) the second retentate stream is removed as a first product,

e) the third permeate stream is removed as a second product, and

f) the second permeate stream and the third retentate stream are combined with the crude gas stream to give the feed stream,

and wherein

i) the combined gas volume of the second permeate stream and the third retentate stream is from 60 to 200 % of the volume of the crude gas stream,

ii) the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage, the total capacity being measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, and

iii) the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio over the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 8.

Claim 17 (New): The method of claim 16, wherein the apparatus comprises a compressor arranged up-stream of the feed stream separation stage.

Claim 18 (New): The method of claim 16, wherein the apparatus comprises at least one vacuum device arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage.

Claim 19 (New): The method of claim 16, wherein the first permeate stream is not subjected to a recompression.

Claim 20 (New): The method of claim 16, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 1.05 to 10.

Claim 21 (New): The method of claim 20, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 1.5 to 6.

Claim 22 (New): The method of claim 16, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the permeate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 3.

Claim 23 (New): The method of claim 22, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the permeate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 0.8 to 1.

Claim 24 (New): The method of claim 16, wherein the combined gas volume recycled with the second permeate stream and the third retentate stream is from 65 to 85 % of the volume of the crude gas stream.

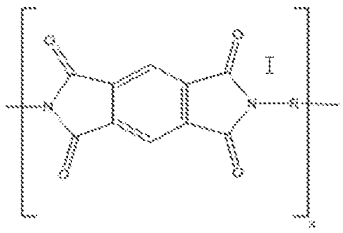
Claim 25 (New): The method of claim 16, wherein the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio over the feed stream separation stage is in a range of from 1 to 3.

Claim 26 (New): The method of claim 16, wherein the gas separation membranes in the feed stream separation stage have a pure gas selectivity for CO_2/CH_4 of at least 10.

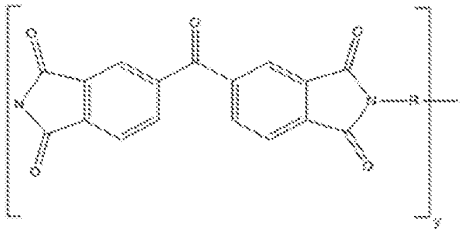
Claim 27 (New): The method of claim 26, wherein the gas separation membranes in the feed stream separation stage have a pure gas selectivity for CO_2/CH_4 of from 20 to 100.

Claim 28 (New): The method of claim 16, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a material selected from the group consisting of polyamides, polyetherimides, polyaramides, polybenzoxazoles, polybenzothiazoles, polybenzimidazoles, polysulfones, cellulose acetate, cellulose acetate derivatives, polyphenylene oxides, polysiloxanes, polymers with intrinsic microporosity, mixed matrix membranes, facilitated transport membranes, polyethylene oxides, polypropylene oxides and polyimides.

Claim 29 (New): The method of claim 28, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a polyimide consisting of monomer units A and B

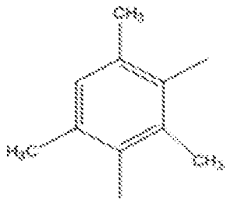


(A)

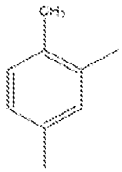


(B)

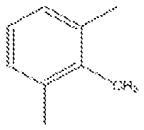
with $0 \leq x \leq 0.5$ and $1 \geq y \geq 0.5$, wherein each R is an identical or different radical selected from the group consisting of radicals L1, L2, L3 and L4



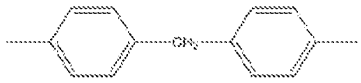
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

Claim 30 (New): The method of claim 28, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a polyimide selected from the group of polyimides with CAS number 9046-51-9 and polyimides with CAS number 134119-41-8.

Claim 31 (New): The method of claim 17, wherein the second permeate stream and the third retentate stream are combined with the crude gas stream on the suction side of the compressor.

Claim 32 (New): The method of claim 17, wherein the compressor is a multistage compressor and the second permeate stream, the third retentate stream, or both are introduced into the compressor between two compression stages.

Claim 33 (New): The method of claim 16, wherein the gas separation membranes are hollow fiber membranes.

Claim 34 (New): The method of claim 16, wherein the retentate pressure of the feed stream separation stage and of the retentate separation stage are adjusted with a pressure reducing valve in the second retentate stream to a value of from 1 to 100 bar.

Claim 35 (New): The method of claim 34, wherein the retentate pressure of the feed stream separation stage and of the retentate separation stage are adjusted to a value of from 10 to 70 bar.

Claim 36 (New): The method of claim 16, wherein the pressure on the permeate side of the feed stream separation stage is adjusted with a pressure reducing valve on the retentate side of the permeate separation stage to a value of from 1 to 30 bar.

Claim 37 (New): The method of claim 34, wherein the pressure on the permeate side of the feed stream separation stage is adjusted to a value of from 2 to 10 bar.

Claim 38 (New): The method of claim 16, wherein the crude gas stream is selected from the group consisting of biogas, natural gas, air, a gas mixture comprising carbon dioxide and methane, a gas mixture comprising hydrogen and methane, a gas mixture comprising carbon monoxide and methane, a gas mixture comprising helium and methan, a gas mixture comprising helium and nitrogen, a gas mixture comprising hydrogen and carbon monoxide, a gas mixture comprising a permanent gas having a boiling point of less than 110 Kelvin at 1 atm and a non permanent gas having a boiling point above or equal to 110 Kelvin at 1 atm, a gas mixture comprising carbon dioxide and a hydrocarbon, and a gas mixture comprising nitrogen and a hydrocarbon.

Claim 39 (New): An apparatus for separating gases from a crude gas stream comprising at least two components, said apparatus comprising a feed stream separation stage, a retentate separation stage and a permeate separation stage, each stage being a membrane separation stage with gas separation membranes,

g) the feed stream separation stage separating a feed stream into a first permeate stream and a first retentate stream,

h) the retentate separation stage separating the first retentate stream into a second permeate stream and a second retentate stream,

i) the permeate separation stage separating the first permeate stream into a third retentate stream and a third permeate stream,

j) the second permeate stream and the third retentate stream being combined with the crude gas stream to give the feed stream,

and wherein

i) the apparatus is configured to adjust the combined gas volume of the second permeate stream and the third retentate stream to from 60 to 200 % of the volume of the crude gas stream,

ii) the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage, the total capacity being measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, and

iii) the apparatus is configured to adjust the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio over the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 8.

Claim 40 (New): The apparatus of claim 39, further comprising a compressor arranged up-stream of the feed stream separation stage.

Claim 41 (New): The apparatus of claim 39, further comprising at least one vacuum device arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage.

Claim 42 (New): The apparatus of claim 39, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 1.05 to 10.

Claim 43 (New): The apparatus of claim 42, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 1.5 to 6.

Claim 44 (New): The apparatus of claim 39, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the permeate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 3.

Claim 45 (New): The apparatus of claim 44, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the permeate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 0.8 to 1.

Claim 46 (New): The apparatus of claim 39, configured to adjust the combined gas volume of the second permeate stream and the third retentate stream to from 65 to 85 % of the volume of the crude gas stream.

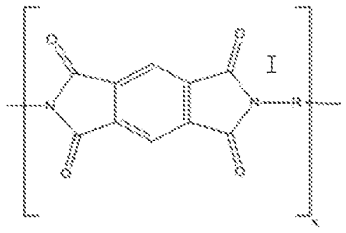
Claim 47 (New): The apparatus of claim 39, configured to adjust the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio over the feed stream separation stage is in a range of from 1 to 3.

Claim 48 (New): The apparatus of claim 39, wherein the gas separation membranes in the feed stream separation stage have a pure gas selectivity for CO_2/CH_4 of at least 10.

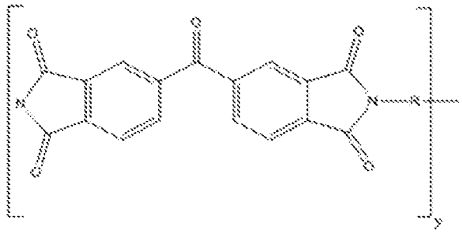
Claim 49 (New): The apparatus of claim 48, wherein the gas separation membranes in the feed stream separation stage have a pure gas selectivity for CO_2/CH_4 of from 20 to 100.

Claim 50 (New): The apparatus of claim 39, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a material selected from the group consisting of polyamides, polyetherimides, polyaramides, polybenzoxazoles, polybenzothiazoles, polybenzimidazoles, polysulfones, cellulose acetate, cellulose acetate derivatives, polyphenylene oxides, polysiloxanes, polymers with intrinsic microporosity, mixed matrix membranes, facilitated transport membranes, polyethylene oxides, polypropylene oxides and polyimides.

Claim 51 (New): The apparatus of claim 50, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a polyimide consisting of monomer units A and B

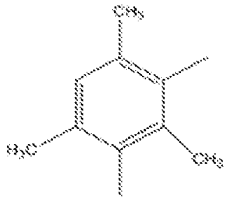


(A)

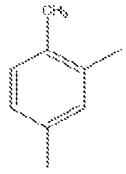


(B)

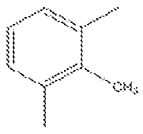
with $0 \leq x \leq 0.5$ and $1 \geq y \geq 0.5$, wherein each R is an identical or different radical selected from the group consisting of radicals L1, L2, L3 and L4



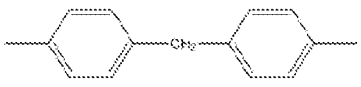
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

Claim 52 (New): The apparatus of claim 50, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a polyimide selected from the group of polyimides with CAS number 9046-51-9 and polyimides with CAS number 134119-41-8.

Claim 53 (New): The apparatus of claim 39, wherein the second permeate stream and the third retentate stream are combined with the crude gas stream on the suction side of the compressor.

Claim 54 (New): The apparatus of claim 39, wherein the compressor is a multistage compressor and the second permeate stream, the third retentate stream, or both are introduced into the compressor between two compression stages.

Claim 55 (New): The apparatus of claim 39, wherein the gas separation membranes are hollow fiber membranes.

Claim 56 (New): The apparatus of claim 39, further comprising a pressure reducing valve in the second retentate stream configured to adjust the retentate pressure of the feed stream separation stage and of the retentate separation stage to a value of from 1 to 100 bar.

Claim 57 (New): The apparatus of claim 56, configured to adjust the retentate pressure of the feed stream separation stage and of the retentate separation stage to a value of from 10 to 70 bar.

Claim 58 (New): The apparatus of claim 39, further comprising a pressure reducing valve on the retentate side of the permeate separation stage configured to adjust the pressure on the permeate side of the feed stream separation stage to a value of from 1 to 30 bar.

Claim 59 (New): The apparatus of claim 58, configured to adjust the pressure on the permeate side of the feed stream separation stage to a value of from 2 to 10 bar.

BASIS FOR THE AMENDMENT

Claims 1-15 have been canceled in favor of new Claims 16-59 have been added.

No new matter is believed to have been added by entry of this amendment. Entry and favorable reconsideration are respectfully requested.

Upon entry of this amendment Claims 16-59 will now be active in this application.

Applicants submit that the present application is now in condition for examination on the merits and early notice of such action is earnestly solicited.

Respectfully Submitted,

OBLON, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, L.L.P.



Kirsten A. Grüneberg, Ph.D.
Attorney of Record
Registration No. 47,297

Customer Number
22850
Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OMMN 08/09)
17383556_1.DOCX

PATENT COOPERATION TREATY

PCT/EP2015/080925

Eingang bei
IP & Know-how
Management
01. FEB. 2016
Standort Wolfgang

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

To:

WOLF, Oliver
Evonik Industries AG
CI-IPM-PAT
Postcode 84/339
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau
ALLEMAGNE

NOTIFICATION CONCERNING SUBMISSION, OBTENTION OR TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

Date of mailing *(day/month/year)* 21 January 2016 (21.01.2016)	
Applicant's or agent's file reference 2014P00262WO	**IMPORTANT NOTIFICATION**
International application No. PCT/EP2015/080925	International filing date *(day/month/year)* 22 December 2015 (22.12.2015)
International publication date *(day/month/year)* **Not yet published**	Priority date *(day/month/year)* 29 December 2014 (29.12.2014)
Applicant EVONIK FIBRES GMBH et al	

The applicant is hereby notified of the date of receipt (or of obtaining by the International Bureau) of the priority document(s) relating to all earlier application(s) whose priority is claimed. Unless otherwise indicated by the letters "NR", in the right-hand column or by an asterisk appearing next to the date of receipt, **the priority document concerned was submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-*bis*)**. This Form replaces any previously issued notification concerning submission, transmittal or obtaining of priority documents.

Priority date	Priority application No.	Country or regional Office or PCT receiving Office	Date of receipt of priority document
29 December 2014 (29.12.2014)	14200384.7	EP	15 January 2016 (15.01.2016)

The letters "NR" denote a priority document which, on the date of mailing of this Form, had not yet been received or obtained by the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-*bis*). Where the applicant has failed to either submit, request to prepare and transmit, or to request the International Bureau to obtain the priority document within the applicable time limit under that Rule, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

An asterisk "*" next to a date of receipt, denotes a priority document submitted or transmitted to or obtained by the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-*bis*) (the priority document was received after the time limit prescribed in Rule 17.1(a); the request to prepare and transmit the priority document was submitted to the receiving Office after the applicable time limit under Rule 17.1(b) or the request to the International Bureau to obtain the priority document was made after the applicable time limit under Rule 17.1(b-*bis*)). Even though the priority document was not furnished in compliance with Rule 17.1(a), (b) or (b-*bis*), the International Bureau will nevertheless transmit a copy of the document to the designated Offices, for their consideration. In case such a copy is not accepted by the designated Office as the priority document, Rule 17.1(c) provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

H001070226

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Authorized officer
Nora Lindner
e-mail pt05.pct@wipo.int
Telephone No. +41 22 338 74 05

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/080925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/22
ADD.

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

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/183977 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; SCHOLZ MARCO [DE]; WESSLING MATTHIAS [DE]) 20 November 2014 (2014-11-20) column 12, line 18 - line 26; figure 3	12
Y	WO 2012/000727 A1 (EVONIK FIBRES GMBH) 5 January 2012 (2012-01-05) page 17, line 12 - page 18, line 23; figure 11	12
Y	& KR 2014 0005846 A (EVONIK FIBRES GMBH [AT]) 15 January 2014 (2014-01-15) figures 8,11	12
A	EP 2 735 355 A1 (TECH UNIVERSITÄT WIEN [AT]; BIOENERGY 2020 & GMBH [AT]) 28 May 2014 (2014-05-28) paragraph [0044]; figures 2 (K5), 3 (K7)	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
13 April 2016	26/04/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergt, Thomas

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/080925

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/075850 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; ROEGL HARALD [AT]) 22 May 2014 (2014-05-22) figure 1	12
A	WO 00/33949 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH [DE]) 15 June 2000 (2000-06-15) abstract; figure 3	1-15
X	US 6 565 626 B1 (BAKER RICHARD W [US] ET AL) 20 May 2003 (2003-05-20)	1-11, 13-15
Y	columns 13-16,18; figures 2, 9-14; examples 4-8, 21-42; tables 5-10, 22-43, 44, 46-54	12
A	JP 2009 242773 A (AIR WATER INC) 22 October 2009 (2009-10-22) figure 1	1-15
X	EP 0 799 634 A1 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 8 October 1997 (1997-10-08) figure 3	2-6, 11-15

3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/080925

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014183977 A1	20-11-2014	EP 2996794 A1	23-03-2016
		WO 2014183977 A1	20-11-2014
WO 2012000727 A1	05-01-2012	AU 2011273795 A1	21-02-2013
		CA 2804233 A1	05-01-2012
		CN 103068466 A	24-04-2013
		CO 6670542 A2	15-05-2013
		EA 201390039 A1	30-05-2013
		EP 2588217 A1	08-05-2013
		JP 5858992 B2	10-02-2016
		JP 2013534863 A	09-09-2013
		KR 20140005846 A	15-01-2014
		SG 186357 A1	30-01-2013
		US 2013098242 A1	25-04-2013
		WO 2012000727 A1	05-01-2012
EP 2735355 A1	28-05-2014	AT 513644 A1	15-06-2014
		EP 2735355 A1	28-05-2014
WO 2014075850 A1	22-05-2014	AU 2013347150 A1	07-05-2015
		CA 2891492 A1	22-05-2014
		CN 104797322 A	22-07-2015
		EA 201500531 A1	29-01-2016
		EP 2919888 A1	23-09-2015
		JP 2016505354 A	25-02-2016
		KR 20150083855 A	20-07-2015
		PH 12015501063 A1	27-07-2015
		SG 11201503826R A	29-06-2015
		US 2015336046 A1	26-11-2015
		WO 2014075850 A1	22-05-2014
WO 0033949 A1	15-06-2000	AU 1507400 A	26-06-2000
		EP 1148934 A1	31-10-2001
		US 6168649 B1	02-01-2001
		WO 0033949 A1	15-06-2000
US 6565626 B1	20-05-2003	NONE	
JP 2009242773 A	22-10-2009	NONE	
EP 0799634 A1	08-10-1997	BR 9701600 A	25-08-1998
		CN 1172687 A	11-02-1998
		EP 0799634 A1	08-10-1997
		US 5709732 A	20-01-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	
Filing Date:	
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Filer:	Bradley Davis Lytle/Abigail Feldman
Attorney Docket Number:	504371US

Filed as Large Entity

Filing Fees for U.S. National Stage under 35 USC 371

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
NATIONAL STAGE FEE	1631	1	280	280
NATL STAGE SEARCH FEE - REPORT PROVIDED	1642	1	480	480
NATIONAL STAGE EXAM - ALL OTHER CASES	1633	1	720	720
Pages:				
Claims:				
CLAIMS IN EXCESS OF 20	1615	24	80	1920
Miscellaneous-Filing:				
OATH/DECL > 30 MOS FROM 371 COMMENCEMENT	1617	1	140	140

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
		Total in USD ($)		**3540**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	29649839
Application Number:	15540709
International Application Number:	PCT/EP2015/080925
Confirmation Number:	1309
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Customer Number:	22850
Filer:	Bradley Davis Lytle/Abigail Feldman
Filer Authorized By:	Bradley Davis Lytle
Attorney Docket Number:	504371US
Receipt Date:	29-JUN-2017
Filing Date:	
Time Stamp:	14:25:48
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$3540
RAM confirmation Number	063017INTEFSW14262900
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		504371USNewApp.pdf	1857664 f0514f6f84403fe8192dd8cbcc5a33c6299c312c	yes	26

Multipart Description/PDF files in .zip description

Document Description	Start	End
Transmittal of New Application	1	2
Application Data Sheet	3	8
Preliminary Amendment	9	9
Claims	10	21
Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment	22	22
Documents submitted with 371 Applications	23	23
Documents submitted with 371 Applications	24	26

Warnings:

Information:

2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	38501 af80c46ed5385012d3e1c13cef8124cf30a807f1	no	2

Warnings:

Information:

Total Files Size (in bytes):	1896165

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING OF A CHANGE

(PCT Rule 92*bis*.1 and Administrative Instructions, Section 422)

To:

WOLF, Oliver
Evonik Industries AG
CI-IPM-PAT - Postcode 84/339
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)*
02 March 2017 (02.03.2017)

Applicant's or agent's file reference
2014P00262WO

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/EP2015/080925

International filing date *(day/month/year)*
22 December 2015 (22.12.2015)

1. The following indications appeared on record concerning:

☒ the applicant ☒ the inventor ☐ the agent ☐ the common representative

Name and Address
PRISKE, Markus
852 Wildwood Ave
Mobile, AL 36609
United States of America

State of Nationality: DE
State of Residence: US
Telephone No.:
Facsimile No.:
E-mail address:

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☐ the person ☐ the name ☒ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address
PRISKE, Markus
Gaisbergstr. 28
5020 Salzburg
Austria

State of Nationality: DE
State of Residence: AT
Telephone No.:
Facsimile No.:
E-mail address:
☐ Notifications by e-mail authorized

3. Further observations, if necessary:

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office
☒ the International Searching Authority
☐ the Authority(ies) specified for supplementary search
☐ the International Preliminary Examining Authority
☒ the designated Offices concerned
☐ the elected Offices concerned
☐ other:

The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. +41 22 338 89 75

Authorized officer
RANA Sohel
e-mail pct.team5@wipo.int
Telephone No. +41 22 338 74 05

Form PCT/IB/306 (January 2009) I/DX6GKYUWKTY5S0

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY REPORT ON PATENTABILITY
(Chapter I of the Patent Cooperation Treaty)

(PCT Rule 44*bis*)

Applicant's or agent's file reference 2014P00262WO	**FOR FURTHER ACTION**	See item 4 below
International application No. PCT/EP2015/080925	International filing date *(day/month/year)* 22 December 2015 (22.12.2015)	Priority date *(day/month/year)* 29 December 2014 (29.12.2014)
International Patent Classification (8th edition unless older edition indicated) See relevant information in Form PCT/ISA/237		
Applicant EVONIK FIBRES GMBH		

1. This international preliminary report on patentability (Chapter I) is issued by the International Bureau on behalf of the International Searching Authority under Rule 44 *bis*.1(a).

2. This REPORT consists of a total of 9 sheets, including this cover sheet.

   In the attached sheets, any reference to the written opinion of the International Searching Authority should be read as a reference to the international preliminary report on patentability (Chapter I) instead.

3. This report contains indications relating to the following items:

☒	Box No. I	Basis of the report
☐	Box No. II	Priority
☐	Box No. III	Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
☐	Box No. IV	Lack of unity of invention
☒	Box No. V	Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
☐	Box No. VI	Certain documents cited
☒	Box No. VII	Certain defects in the international application
☒	Box No. VIII	Certain observations on the international application

4. The International Bureau will communicate this report to designated Offices in accordance with Rules 44*bis*.3(c) and 93*bis*.1 but not, except where the applicant makes an express request under Article 23(2), before the expiration of 30 months from the priority date (Rule 44*bis* .2).

	Date of issuance of this report 04 July 2017 (04.07.2017)
The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. +41 22 338 82 70	Authorized officer Nora Lindner e-mail: pct.team5@wipo.int

Form PCT/IB/373 (January 2004)

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/EP2015/080925	22.12.2015	29.12.2014

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. B01D53/22

Applicant
EVONIK FIBRES GMBH

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notifed the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:	Date of completion of this opinion	Authorized Officer
European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	see form PCT/ISA/210	Bergt, Thomas Telephone No. +49 89 2399-0

Form PCT/ISA/237 (Cover Sheet) (January 2015)

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

   ☒ the international application in the language in which it was filed.

   ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).

2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43*bis*.1(a))

3. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing:

   a. ☐ forming part of the international application as filed:

      ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file.

      ☐ on paper or in the form of an image file.

   b. ☐ furnished together with the international application under PCT Rule 13*ter*.1(a) for the purposes of international search only in the form of an Annex C/ST.25 text file.

   c. ☐ furnished subsequent to the international filing date for the purposes of international search only:

      ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file (Rule 13*ter*.1(a)).

      ☐ on paper or in the form of an image file (Rule 13*ter*.1(b) and Administrative Instructions, Section 713).

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that forming part of the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	
	No:	Claims	1-15
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	
	No:	Claims	1-15
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-15
	No:	Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1 Reference is made to the following documents:

D1 WO 2014/183977 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; SCHOLZ MARCO [DE]; WESSLING MATTHIAS [DE]) 20 November 2014 (2014-11-20)

D2 WO 2012/000727 A1 (EVONIK FIBRES GMBH) 5 January 2012 (2012-01-05); & KR 2014 0005846 A (EVONIK FIBRES GMBH [AT]) 15 January 2014 (2014-01-15)

D4 WO 2014/075850 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; ROEGL HARALD [AT]) 22 May 2014 (2014-05-22)

D6 US 6 565 626 B1 (BAKER RICHARD W [US] ET AL) 20 May 2003 (2003-05-20)

D8 EP 0 799 634 A1 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 8 October 1997 (1997-10-08)

After thorough consideration of the claim amendments and the presented arguments, the Search Examiner came to the following opinion:

2 The present application does not meet the criteria of Article 33(2) PCT, because the subject-matter of claims 1-15 is not new.

2.1 D6 discloses (Fig. 2; Tables 5-10; Examples 4-8) an apparatus for gas separating gases comprising:

a feed stream separation stage (211) with a retentate stream (205) and a permeate (204), a retentate (205) separating stage (212) with a retentate stream (207) and a permeate stream (206) which is recirculated to the feed stream (201), a permeate (204) treatment stage (213) with a permeate stream (208) and a retentate stream (209), which is also recirculated to feed stream (201).

The separation stages (211, 212, 213) are membrane units, the surface area of the second separation step (212) of the first separation stage (211, 212; not to be confused with the "second separation stage (213)") is larger than that of the first separation step (211).

Remark:

It is not possible to define an apparatus in terms of process-dependent parameters, such as pressure ratios and flow volumes. Also the "capacity" is process-dependent, unless the temperature for the feed separation and retentate separation are defined as being the same. Although a temperature decrease is disclosed in D6 between steps (211) and (212), the surface area ratios (212/211) are considered big enough to lead to capacity ratios above 1 as well.

D6 further discloses:

- surface area ratios of separators 212/211 and 213/211 in the ranges of 1,7-9,1 and 0,2-2,8 respectively

- the apparatus is considered suitable for recirculation rates, pressure ratios and gas mixtures as disclosed in the process-related parts of the dependent claims

- CO2/CH4 selectivity above 10 (Figs. 9-14; tables 44, 46-54)

- several (co-)polymers used as membrane (col. 13-16)

- a compressor (210), which may be a multiple-stage compressor

- fiber membranes may be used (col. 18 l. 37-38)

- suitability for different gas mixtures: e.g. natural gas

Further Remarks:

The capacity dependence of the membranes used D6 on the temperature is not exactly known. Anyway, as this process-dependent parameter cannot be used to define the apparatus as such (see also Item VIII), the surface areas are used instead.

Claim 2 and its dependent apparatus claims 3-11, 13-15 are consequently not new.

2.2 D6 further discloses (Tables 5-10 and 22-43; examples 4-8 and 21-42) a gas separation process performed in the above apparatus, comprising additionally the process features:

- the examples and tables listed above show details on recycled gas stream volume (201/(206+209)), membrane areas/stream temperatures and pressures to determine the pressure ratio quotient.

The examples 6, 21, 22, 27, 30, 31, listed in tables 7, 22, 23, 28, 31, 32 are considered lie within the scope of claim 1, which is consequently not new. The other examples and tables are outside of the scope of claim 1 (either lower surface area of retentate separator or higher/lower recirculation rates).

D6 further discloses:

- surface area ratios, gas volume ratios and pressure ratio quotients within the scopes of claims 4-6

- CO2/CH4 selectivity above 10 (Figs. 9-14; tables 44, 46-54)

- several (co-)polymers used as membrane (col. 13-16)

- a compressor (210), which may be a multiple-stage compressor

- fiber membranes may be used (col. 18 l. 37-38)

- pressure of stream (204) above ambient pressure

- suitability for different gas mixtures: e.g. natural gas, hydrocarbon/nitrogen, etc.

Claim 1 and its dependent method claims 3-11, 13-15 are consequently not new.

2.3 D8 (Fig. 3) discloses an apparatus for gas separation comprising:

a feed stream separation stage (9) with membrane (105) delivers a retentate stream (10) and a permeate (107), a retentate (10) separating stage (2) with membrane (3) delivers a retentate stream (11) and a permeate stream (4, 103) which is recirculated to the feed stream ("air in", 7, 8), a permeate (12) treatment stage (15) with a permeate stream (16) and a retentate stream (18), which is also recirculated to feed stream (7, 8).

The separation stages (9, 2, 15) are membrane units, the surface area of the second separation membrane (3) is larger (col. 12 l. 18-26) than that of the first separation membrane (105).

D8 furthermore discloses a valve (20) and a compressor (6), membrane fibers (col. 10 l. 7-12), as well as a suitability of the apparatus for air.

Remark:

It is not possible to define an apparatus in terms of process-dependent parameters, such as pressure ratios and flow volumes. Also the "capacity" is process-dependent, unless the temperature for the feed separation and retentate separation are defined as being the same. Nevertheless, as the surface area ratios are big enough, also a "capacity" ratio of membranes (3/105) above 1 is considered disclosed in D8.

Furthermore, the apparatus is considered suitable for the intended uses concerning recirculation volumes and pressure (ratios).

Claim 2 and its dependent apparatus claims 3-6, 11-15 are consequently not new.

3 The present application does not meet the criteria of Article 33(3) PCT, because the subject-matter of apparatus claim 12 does not involve an inventive step.

3.1 Apparatus claim 12: Similar separator designs, but with additional adjustment devices (valves) are disclosed in D1 (Fig. 3: 18a, 18b), in D2 (Fig. 11: 12-14), D4 (Fig. 1: in lines 6-11), which respective teachings are considered to be combinable with D6.

D2, having both corresponding valves, discloses pressure adjustments (p. 17 l. 12-17; p. 18 l. 18-23) as in claim 12.

The teachings of D6 and D2 would be easily combined.

4 Recommendations:

4.1 No positive recommendations can be given in the light of the cited documents and the severe objections raised in this opinion.

Re Item VII

Certain defects in the international application

5 Observation

5.1 The features of claims 1-15 are not provided with reference signs placed in parentheses (Rule 6.2(b) PCT).

5.2 Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in D6 and D8 is not mentioned in the description, although this document is identified therein.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

6 The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because apparatus claims 2-6, 12, 14, 15 are not clear.

6.1 As explained below, some of the features in the apparatus claim 2 relate to a method of using the apparatus rather than clearly defining the apparatus in terms of its technical features. The intended limitations are therefore not clear from this claim, contrary to the requirements of Article 6 PCT.

When disclosing that the "apparatus is configures such..." in combination with gas volumes and pressure ratios respectively, this configuration does not disclose an apparatus configuration as such, but a dependence of the apparatus configuration on process features (pressures applied, flows controlled, gas mixtures used, average temperatures).

Definition of parameters for an apparatus, which depend on process parameters are not allowable. Such process-dependent definitions include e.g. pressure ranges or ratios, gas flows, temperatures etc. which do not depend on apparatus configurations alone.

The same applies mutatis mutandis to the "total capacity of the membranes", which is a function of the temperature used in the process applied.

The disclosed configuration of the apparatus is consequently not clear, as it depends on the process, which may be used, and thus does not disclose the apparatus as it is.

Nevertheless, the examining division considers, whether or not an apparatus disclosed in prior art may be *suitable* for the intended use as disclosed in claim 2.

6.2 The same objection as above applies to further functional (process dependent) apparatus features in claims 3-6 and the pure process features in claims 12, 14 and 15.

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

0	**For receiving Office use only**	
0-1	International Application No.	**PCT/EP2015/080925**
0-2	International Filing Date	**22 DEC 2015 (22.12.2015)**
0-3	Name of receiving Office and "PCT International Application"	**RO/EP**

0-4	**Form PCT/RO/101 PCT Request**	
0-4-1	Prepared Using	PCT Online Filing Version 3.5.000.244e MT/FOP 20141031/0.20.5.20
0-5	**Petition** The undersigned requests that the present international application be processed according to the Patent Cooperation Treaty	
0-6	**Receiving Office (specified by the applicant)**	European Patent Office (EPO) (RO/EP)
0-7	**Applicant's or agent's file reference**	2014P00262WO
I	**Title of Invention**	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

II	**Applicant**	
II-1	This person is	Applicant only
II-2	Applicant for	AP: (BW GH GM KE LR LS MW MZ NA RW SD SL ST SZ TZ UG ZM ZW); EA: (AM AZ BY KG KZ RU TJ TM); EP: (AL AT BE BG CH&LI 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 RS SE SI SK SM TR); OA: (BF BJ CF CG CI CM GA GN GQ GW KM ML MR NE SN TD TG); AE AG AL AM AO AT AU AZ BA BB BG BH BN BR BW BY BZ CA CH&LI CL 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 IR IS JP KE KG KN KP KR KZ LA LC LK LR LS LU LY MA MD ME MG MK MN MW MX MY MZ NA NG NI NO NZ OM PA PE PG PH PL PT QA RO RS RU RW SA SC SD SE SG SK SL SM ST SV SY TH TJ TM TN TR TT TZ UA UG UZ VC VN ZA ZM ZW
II-4	Name	EVONIK FIBRES GMBH
II-5	Address	Gewerbepark 4 4861 Schörfling am Attersee Austria
II-6	State of nationality	AT
II-7	State of residence	AT
II-8	Telephone No.	+49 6181 59-2975
II-9	Facsimile No.	+49 6181 59-4304
II-10	e-mail	ipm-pat-hanau@evonik.com
III-1	**Applicant and/or inventor**	
III-1-1	This person is	Applicant and inventor
III-1-2	Applicant for	US
III-1-4	Name (LAST, First)	PRISKE, Markus
III-1-5	Address	852 Wildwood Ave Mobile, Alabama 36609 United States of America
III-1-6	State of nationality	DE
III-1-7	State of residence	US

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

IV-1	**Agent or common representative; or address for correspondence** The person identified below is hereby/ has been appointed to act on behalf of the applicant(s) before the competent International Authorities as:	Agent
IV-1-1	Name (LAST, First)	WOLF, Oliver
IV-1-2	Address	Evonik Industries AG CI-IPM-PAT Postcode 84/339 Rodenbacher Chaussee 4 63457 Hanau Germany
IV-1-3	Telephone No.	+49 6181 59-2975
IV-1-4	Facsimile No.	+49 6181 59-4304
IV-1-5	e-mail	ipm-pat-hanau@evonik.com
IV-1-6	Agent's registration No.	9207060
V	**DESIGNATIONS**	
V-1	**The filing of this request constitutes under Rule 4.9(a), the designation of all Contracting States bound by the PCT on the international filing date, for the grant of every kind of protection available and, where applicable, for the grant of both regional and national patents.**	
VI-1	**Priority claim of earlier regional application**	
VI-1-1	Filing date	29 December 2014 (29.12.2014)
VI-1-2	Number	14200384.7
VI-1-3	Regional Office	EP
VI-2	**Priority document request** The receiving Office is requested to prepare and transmit to the International Bureau a certified copy of the earlier application(s) identified above as item(s):	VI-1
VI-3	**Incorporation by reference :** where an element of the international application referred to in Article 11(1)(iii)(d) or (e) or a part of the description, claims or drawings referred to in Rule 20.5(a) is not otherwise contained in this international application but is completely contained in an earlier application whose priority is claimed on the date on which one or more elements referred to in Article 11(1)(iii) were first received by the receiving Office, that element or part is, subject to confirmation under Rule 20.6, incorporated by reference in this international application for the purposes of Rule 20.6.	
VII-1	**International Searching Authority Chosen**	European Patent Office (EPO) (ISA/EP)

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

VII-2	**Request to use results of earlier search; reference to that search**		
VII-2-1	Filing date	29 December 2014 (29.12.2014)	
VII-2-2	Application Number	14200384.7	
VII-2-3	Country (or regional Office)	EP	
VIII	**Declarations**	Number of declarations	
VIII-1	Declaration as to the identity of the inventor	–	
VIII-2	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to apply for and be granted a patent	–	
VIII-3	Declaration as to the applicant's entitlement, as at the international filing date, to claim the priority of the earlier application	–	
VIII-4	Declaration of inventorship (only for the purposes of the designation of the United States of America)	–	
VIII-5	Declaration as to non-prejudicial disclosures or exceptions to lack of novelty	–	
IX	**Check list**	Number of sheets	Electronic file(s) attached
IX-1	Request (including declaration sheets)	5	✓
IX-2	Description	34	✓
IX-3	Claims	6	✓
IX-4	Abstract	1	✓
IX-5	Drawings	1	✓
IX-7	TOTAL	47	
	Accompanying Items	Paper document(s) attached	Electronic file(s) attached
IX-8	Fee calculation sheet	–	✓
IX-19	Other	Pre-conversion archive	✓
IX-19	Other	Applicant letter to ISA concerning earlier search ('PCT Direct')	✓
IX-20	**Figure of the drawings which should accompany the abstract**		
IX-21	**Language of filing of the international application**	English	
X-1	**Signature of applicant, agent or common representative**	/Dr. Oliver Wolf - AV 564470.3/	
X-1-1	Name (LAST, First)	WOLF, Oliver	
X-1-3	Capacity (if such capacity is not obvious from reading the request)	(Representative)	

PCT REQUEST

Print Out (Original in Electronic Form)

FOR RECEIVING OFFICE USE ONLY

10-1	**Date of actual receipt of the purported international application**	**22 DEC 2015 (22.12.2015)**
10-2	**Drawings:**	✓
10-2-1	Received	
10-2-2	Not received	
10-3	**Corrected date of actual receipt due to later but timely received papers or drawings completing the purported international application**	
10-4	**Date of timely receipt of the required corrections under PCT Article 11(2)**	
10-5	**International Searching Authority**	**ISA/EP**
10-6	**Transmittal of search copy delayed until search fee is paid**	

FOR INTERNATIONAL BUREAU USE ONLY

11-1	**Date of receipt of the record copy by the International Bureau**	

Information on Search Strategy - Pilot phase (see OJ 2015, A86)
The type of information contained in this sheet may change during the pilot for improving the usefulness of this new service.

Application Number
PCT/EP2015/080925

TITLE: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

APPLICANT: EVONIK FIBRES GMBH

IPC CLASSIFICATION: B01D53/22

EXAMINER: Bergt, Thomas

CONSULTED DATABASES: XFULL, WPI

CLASSIFICATION SYMBOLS DEFINING EXTENT OF THE SEARCH:

IPC:

CPC: B01D53/225, B01D53/226, B01D53/227, B01D53/22

FI/F-TERMS:

KEYWORDS OR OTHER ELEMENTS FEATURING THE INVENTION:

EPO FORM P04A42

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Bescheinigung	Certificate	Attestation
Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der als ursprünglich eingereicht geltenden Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.	The attached documents are exact copies of the text in which the European patent application described on the following page is deemed to have been filed.	Les documents joints à la présente attestation sont conformes au texte, considéré comme initialement déposé, de la demande de brevet européen qui est spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr.	**Patent application No.**	**Demande de brevet n°**
	14200384.7 / EP14200384	

The organization code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is EP14200384.

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le President de l'Office européen des brevets
p.o.

V. Joseph

EPA/EPO/OEB Form 1014 07.13

Anmeldung Nr:
Application no.: 14200384.7
Demande no :

Anmeldetag:
Date of filing: 29.12.14
Date de dépôt :

Anmelder / Applicant(s) / Demandeur(s):

Evonik Fibres GmbH
Gewerbepark 4
4861 Schörfling am Attersee/AT

Bezeichnung der Erfindung / Title of the invention / Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, oder falls die Anmeldung in einer Nicht-Amtssprache des EPA eingereicht wurde, siehe Beschreibung bezüglich ursprünglicher Bezeichnung.
If no title is shown, or if the application has been filed in a non-EPO language, please refer to the description for the original title.
Si aucun titre n'est indiqué, ou si la demande a été déposée dans une langue autre qu'une langue officielle de l'OEB, se référer à la description pour le titre original.)

Process for separation of gases with reduced maintenance costs

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(Priorities) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen / State/Date/File no. / Pays/Date/Numéro de dépôt:

Am Anmeldetag benannte Vertragstaaten / Contracting States designated at date of filing / Etats contractants désignées lors du dépôt:

AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

Process for separation of gases with reduced maintenance costs

The invention relates to a specific process and apparatus for separation of gas mixtures with reduced maintenance costs.

It is generally known that gas mixtures can be separated by means of gas separation membranes on the basis of different permeabilities of the individual gases. In one way, to produce such gas separation membranes, polymers are processed to give hollow fibers or flat membranes. The membranes are characterized by a very thin separation layer of the membrane so that the permeance of the membrane is as large as possible.

As well as new membrane materials, different ways of connecting membranes have also been investigated in the prior art. A series of single-stage or multi-stage membrane interconnections for separating gases are known in the literature. By way of example, mention may be made here as literature sources of: Baker, IndEngChemRes, Natural Gas Processing with Membranes, 47 (2008); Bhide MemSci, Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas, 1998; Hhenar, MemSci Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow, 2008; EP 0 603 798; EP 0 695 574; US 5,753,011; EP 1 634 946; EP 0 596 268; US 6,565,626 B1; US 6,168,649 B1 and EP 0 799 634. The specified methods have the disadvantage that they in part include a plurality of recompression steps or that either only a high purity of the permeate gas or only a high purity of the retentate gas can be achieved.

WO 2012/00727; WO 2013/098024; WO 2014/075850; KR10-1327337; KR10-1327338; US 6,565,626 B1; US 6,168,649 B1; JP 2009-242773 A; each disclose membrane separation processes with three membrane separation stages, wherein a retentate stream from stage 3 and a permeate stream from stages 2 are recycled to the crude gas stream. WO 2012/00727; WO 2013/098024 and WO 2014/075850 represent the most optimized of all of these processes. In said patents an apparatus and a process are described which are optimized in view of product purity in combination with the lowest energy consumption. In other words these processes provide two high pure product streams in an energy optimized way.

In recent times, however, a new problem has occurred, that is not solved in a sufficient manner by the apparatuses and processes of the prior art. The problem is that some gas separation plants are operated at sites where energy is very cheap. At such locations the focus of operators of separation plants lies on investment and maintenance costs rather than on an energy saving. No sufficient solution for this problem has been found in the prior art.

It was thus, an object of the present invention to provide apparatuses and processes for separation and purification of gas mixtures, which have the disadvantages of the prior art only to a reduced degree, if at all.

More particularly, processes and apparatuses which are able to afford both permeate gas and retentate gases are to be provided in high purities.

In a further specific object, these processes and apparatuses are to be advantageous in terms of costs, in particular of maintenance costs. Especially the costs for expendable materials like the membranes should be as low as possible.

In a next specific object, a process/apparatus usable with maximum universality is to be provided for any desired gas mixtures. More particularly, it should be possible to separate gas streams which are obtained in the production of biogas and natural gas, or which comprise carbon dioxide and methane in the presence of other gases such as water, hydrogen, hydrogen sulfide.

It was a further specific object of the present invention to provide a process or an apparatus which enables purification of methane-containing crude gas streams, with reduced methane emission compared to the prior art processes at the same throughput, and hence reduced environment pollution by this strong greenhouse gas.

Further objects which are not stated explicitly are evident from the overall context of the claims, description, examples and figures which follow.

It has now surprisingly been found that the process according to claim 1 and the apparatus according to claim 2 can afford pure streams of permeate and retentate without requiring more than one compressor respectively without further purification of the permeate or retentate stream by other methods. The inventive apparatus thus enables simultaneous achievement of permeate and retentate streams in high purity. As shown in the examples, the new process, compared to the prior art processes, in particular WO 2012/00727, can be operated with a significantly reduced overall membrane capacity to obtain similar purification results. Thus, the costs for the membranes, which are expendable goods and have to be exchanged time by time, were reduced significantly.

The inventors of the present invention surprisingly found, that beside of the energy optimum, as disclosed in WO 2012/00727, a maintenance cost optimum for three-stage membrane separation exists. By increasing the total gas volume recycled in sum with the second permeate stream (9) and the third retentate stream (10) in combination with an increase of the total membrane capacity of the retentate separation stage (2) compared to the total membrane capacities of separation stage (1) respectively preferably also of stage (3) and a specific quotient of the pressure ratios of

the permeate separation stage (3) over the feed stream separation stage (1), this surprising result was achieved. The examples below directly show the improvement over WO 2012/00727.

As another surprise, the inventors found out, that the inventive processes and apparatuses can produce high purity products even with membranes with a lower selectivity. The energy optimized process of WO 2012/00727 requires higher selective membranes, which are more expensive. The present invention therefore provides a process and an apparatus as claimed in claims 1 to 15, and as defined in detail in the description, examples and figure 1 below.

Before the present invention is described in detail hereinafter, some important terms are defined.

Membrane capacity as used in the present invention is defined as the product of the permeance of the membrane at operating temperature, determined for a reference gas under reference conditions, and the membrane surface. **Reference gas** and **reference conditions** are described in detail in section measurement methods below. **Membrane surface** respectively membrane area is the external surface of the membrane as macroscopically visible. For its determination it is assumed that the membrane does not have pores and the external surface is homogeneous and smooth. In other words, the membrane surface of a flat membrane calculates as the product of length and width of the flat sheet and the membrane surface of hollow fiber membranes calculates as the product of length and external circumference of the hollow fiber. As consequence, the ratio of membrane capacities used in two separation stages correlates to the ratio of the membrane surfaces if identical membranes are used under same conditions in both separation stages. If, however, different membranes are used in different stages or different membranes are used in one stage or different temperatures are used in different stages, the ratio of the capacities is usually different to the ratio of the surfaces. Since such “mixed systems” are covered by the present invention, too, the “membrane capacity” is used as distinguishing feature instead of the “membrane surface”.

Permeance is defined as material flow per time unit, area and differential pressure through a membrane. **Permeability** on the other hand is defined as material flow per time unit, area, differential pressure and layer thickness through a membrane.

The term **selectivity** as used and claimed in the present invention to characterize membranes, in each case is the pure gas selectivity, independent whether membranes are used to separate a two or a multigas mixture. The selectivity for hollow fiber membranes calculates as quotient of the permeances of two pure gases, and thus states how well the membrane can separate a gas mixture with regard to the two components. For flat sheet membranes the selectivity is calculated using the permeabilities of two pure gases instead of the permeances.

Permeate refers to the overall stream obtained on the low-pressure side of the membrane, membrane module or membrane separation step. **Permeate gas** refers in each case to the component(s) enriched in the **permeate stream** relative to the respective feed stream at the membrane, at the membrane module or in the membrane separation step.

Retentate refers to the entire stream which is obtained on the high-pressure side of the membrane, membrane modules or membrane separation step and does not pass through the membrane. **Retentate gas** refers to the component(s) enriched in each case in the **retentate stream** relative to the respective feed stream at the membrane, at the membrane module or in the membrane separation step.

Crude gas or **crude gas mixture** or **crude gas stream (17)**refer to a gas mixture of two or more gases respectively to a stream of this gas mixture which are to be separated using the method of the present invention and/or the apparatus of the present invention. The terms “crude gas” and “raw gas” are used synonymously in the present invention.

Feed stream (5) refers to a gas stream which is supplied to the feed stream separation stage (1). This stream can correspond to raw gas stream (17), respectively to the raw gas stream (17) compressed by a compressor (4), at the start of operation of the process or apparatus of the present invention. Sometimes the raw gas comes from a sources that already has a pressure sufficient to generate the required driving force over the membranes without additional compression or otherwise generation of additional driving force, for example a vacuum device on a permeate side of a membrane separation stage or with a flushing-gas stream. In the most cases, however, the processes and apparatuses of the present invention are configured such, that a compressor, upstream of the feed stream separation stage (1) and/or at least one vacuum device in at least one of the permeate stream, are used or generate the driving force.

After recycling of the second permeate stream (9) and/or of the third retentate stream (10), the feed stream (5) is composed of the gases of the crude gas stream (17), of the second permeate stream (9) and of the third retentate stream (10). In this case, the feed stream (5) can be produced either by mixing streams (9) and/or (10) with the uncompressed crude gas stream (17), or mixing either or both with the compressed crude gas stream (17) or mixing one with the uncompressed crude gas stream (17) and one with the compressed crude gas stream (17), or by mixing streams (9) and/or (10) with the crude gas stream (17) within the compressor. Combinations and not explicitly described alternatives for mixing procedures described above are also encompassed by the present invention.

Feed stream separation stage (1) refers to a membrane separation stage for separation of the feed stream (5) into a first permeate stream (6) and a first retentate stream (7).

Retentate separation stage (2) refers to a membrane separation stage, which may be of identical or different construction to the feed stream separation stage (1), for separation of the first retentate stream (7) into a second permeate stream (9) and a second retentate stream (8).

Permeate separation stage (3) refers to a membrane separation stage, which may be of identical or different construction to the feed stream separation stage (1) and/or the retentate separation stage (2), for separation of the first permeate stream (6) into a third permeate stream (11) and a third retentate stream (10).

The herein below described preferred and specific embodiments of the method according to the present invention and also the preferred and particularly suitable designs and also the drawings and descriptions of drawings will now be used to provide a merely illustrative further elucidation of the invention; that is, the invention is not limited to these exemplary embodiments and uses or to the particular combinations of features within individual exemplary embodiments.

Individual features indicated and/or depicted in connection with concrete exemplary embodiments are not restricted to these exemplary embodiments or to the combination with the other features of these exemplary embodiments, but can be combined where technically possible with any other versions even though these are not separately discussed in the present document.

Identical reference signs in the individual figures and illustrations of the drawings designate identical or similar components or components acting in an identical or similar manner. The depictions in the drawing also illustrate those features without reference signs, irrespective of whether such features are subsequently described or not. On the other hand, features which are included in the present description but are not visible or depicted in the drawing are also readily apparent to a person skilled in the art.

The method of the invention is a method for separating gases, which is carried out in an apparatus, which is also part of the invention, which comprises:

a feed stream separation stage (1), a retentate separation stage (2) and a permeate separation stage (3), and

optionally a compressor (4) arranged up-stream of the feed stream separation stage and/or at least one vacuum device, preferably a vacuum pump or blower, (15), which is not shown in the Figures, arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage. The question whether a compressor or a vacuum device is required may depend on the pressure of the source for the raw gas. If its pressure is already high enough, to ensure a sufficient driving force, i.e. partial pressure difference, over the membranes, no additional driving force generating device is necessary. In the process of the present invention a flushing-gas stream, preferably a permeate-side flushing-gas

stream, may also be used alone or in combination with the other devices to generate the necessary partial pressure difference.

The feed stream separation stage (1) separates a feed stream (5) comprising at least two components into a first permeate stream (6) and a first retentate stream (7). The retentate separation stage (2) separates the first retentate stream (7) into a second permeate stream (9) and a second retentate stream (8), and the permeate separation stage (3) separates the first permeate stream (6) into a third retentate stream (10) and a third permeate stream (11).

The process and the apparatus of the present invention are configured such, that the second retentate stream (8) may be removed as a first product or may be further processed. It is also possible to discard the second retentate stream (8) but only if the third permeate stream (11) is withdrawn as product or further processed. Analogously the third permeate stream (11) may be removed as second product or may be further processed. The third permeate stream (11), however, may also be discarded, but only in cases where the second retentate stream (8) is the desired product, which is withdrawn or further processed.

The apparatus and the process of the present invention are characterized as follows:

the second permeate stream (9) and the third retentate stream (10) are fed to the feed stream (5),

the first permeate stream (6) is preferably not subjected to a recompression,

the feed stream separation stage (1), the retentate separation stage (2) and the permeate separation stage (2) are membrane separation stages,

the process and the apparatus are configured such that the gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate (10) stream in sum totals 60 to 200 % by volume of the crude gas stream (17),

the process and the apparatus are configured such that the membrane capacity used in the retentate separation stage (2) in total is higher than the total membrane capacity used in the feed stream separation stage (1), and

the process and the apparatus are configured such, that the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio of the feed stream separation stage (1) is in a range of from 0.5 to 8.

In this context **pressure ratio over the permeate separation stage (3)** is defined as gas pressure on the retentate side divided through the gas pressure at the permeate outlet opening of the permeate separation stage (3). **Pressure ratio over the feed stream separation (1)** is defined as gas pressure on the retentate side divided through the gas at the permeate outlet opening of the feed stream separation stage (1).

The process and the apparatus of the invention allow to produce simultaneously retentate gas and a permeate gas streams, with high purity. It, however, also provides the flexibility to isolate only one gas stream with high purity, if desired. Compared to the best prior art process according to WO 2012/000727, however, the process of the present invention allows to reduce the membrane capacities, required in sum for all separation stages in the process. Thus, the investment costs and in particular the maintenance costs can be reduced significantly.

It has to be acknowledged, that the achieved reduction of the total membrane capacities is encompassed by an increased volume of the gas recycled in streams (9) and (10), which increases the operating costs. The process and the apparatus of the present invention are thus especially designed for plant sites, where energy, i.e. the operating costs, is very cheap and where the invest costs and the maintenance costs are the critical issue.

As mentioned before, the process and the apparatus of the present invention are configured such, that a special recycling rate of streams (9) and (10) is applied. To limit above described increase in the operating costs, the gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate stream (10), preferably totals 61 to 180 % by volume of the crude gas stream (17), particular preferred 61 to 150% by volume, especially preferred 62 to 100% by volume, even more preferred 63 to 85% by volume and most preferred 65 to 85% by volume.

For the present invention it is important that the special recycling rate is applied in combination with a total membrane capacity in the retentate separation stage (2), that is higher than that of the feet stream separation stage (1), respectively preferably also higher than that of the permeate separation stage (3). This is in contrast to WO 2012/000727, where all separation stages have identical membrane capacities. It is preferred that the ratio of the total capacity of the membranes used in the retentate separation stage (2) to the total capacity of the membranes used in the feed stream separation stage (1), and/or preferably also the ratio of the total capacity of the membranes used in the retentate separation stage (2) to the total capacity of the membranes used in the permeate separation stage (3), is in a range of from 1.05 to 10, particular preferred of from 1.1 to 8, more preferred of from 1.2 and 7 and most preferred of from 1.5 to 6.

It is further preferred that the feed stream separation stage (1) and the permeate separation stage (3) have total membrane capacities that do not differ too much. Preferably the quotient of the total capacity of the membranes used in the permeate separation stage (3) to the total capacity of the membranes used in the feed stream separation stage (1) is in a range of from 0.5 to 3, particular preferred of from 0.6 to 2, especially preferred of from 0.7 and 1.8, more preferred of from 0.8 to 1.2 and most preferred of from 0.8 to 1.

As mentioned before very good results with regard to the overall membrane capacity required can be achieved, if the process respectively the apparatus of the present invention are configured such,

that the ratio of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) is in a range of from 0.6 to 7, preferably of from 0.7 to 6, particular preferred of from 0.9 to 5, especially preferred of from 1 to 5, more preferred of from 1.05 to 4 and most preferred of from 1 to 3.

The apparatus of the invention respectively used in the process of the present invention will now be described in more detail.

The apparatus of the present invention, see Figure 1 by way of example, comprises an interlinking of three membrane separation stages at least. Each stage consists of one or more physical gas separation modules, which are connected directly or indirectly in parallel and/or in series within one stage. The driving force for gas separation in the modules is a partial pressure difference of the permeate gas created between the retentate and permeate sides in the respective membrane separation stage. As mentioned before, the driving force can be generated by the raw gas stream (17) itself respectively the feed stream (5), i.e. combined raw gas stream (17) and recycling streams (9) and/or (10), if the raw gas stream (17) has sufficient pressure. In most cases, however, the partial pressure differential will be generated either by means of a compressor (4) arranged upstream of the feed stream separation stage, i.e. on the feed side of the feed stream separation stage (1) and/or by means of at least one, preferably one or two, vacuum device(s) (15)(not shown in Fig. 1), arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage (1), the retentate separation stage (2) and/or the permeate separation stage (3). Preferably vacuumdevices (15) are located in the second permeate stream (9) on the permeate side of the retentate separation stage (2) and/or in the third permeate stream (11) on the permeate side permeate separation stage (3). It may optionally be advantageous, in one or more of the membrane separation stages, to generate or to enhance the partial pressure difference by means of a purge gas stream, preferably a permeate-side purge gas stream.

In a preferred configuration of the present invention, a compressor (4) brings the crude gas stream (17) or a mixture of the crude gas stream (17) and of the second permeate stream (9), as a whole or part, and/or the third retentate stream (10), as a whole or part, to the desired pressure in the range from 5 to 100 bar, but preferably to a pressure of 9 to 75 bar. The compressed stream represents the feed stream (5) or is combined downstream of the compressor (4) with the whole or part of the second permeate stream (9) and/or the third retentate stream (10) to form feed stream (5).

The raw gas stream (17) at the start of operation of the apparatus or the process of the invention or the feed stream (5) may be introduced into the feed stream separation stage (1). The process and the apparatus of the present invention, however, may also be configured such, that the raw gas stream (17) and/or the feed stream (5) and/or a stream in an intermediate stage between raw gas stream (17) and final feed stream (5) is subjected to a pretreatment upstream of the feed stream

separation stage (1). A preferred pretreatment step may be a purification step; particular preferred a dehumidification step or a desulfurization step. Another preferred pretreatment step may be a temperature adjustment step of the gas stream. Several options for pretreatment steps upstream, of the feed stream separation stage (1) are known in the art and can easily be added to the process or apparatus by a man skilled in the art. For example in KR10-1327337 and in KR10-1327338 such steps are described. The two Korean patents also describe further variants of a three stage membrane separation process wherein energy or heat generated for example in the compression stage is used in such pretreatment steps or further processing steps of streams (8) and/or (11). Analogue modifications of the process and apparatus of the present invention are also possible. These documents are therefore incorporated by reference in their entirety.

In the feed stream separation stage (1), a pre-separation of the gas mixture of the feed stream (5) into more easily permeating components (permeate gas A), which pass mainly into the permeate of the first stage, and components which permeate less quickly (retentate gas B), which are predominantly retained by the membrane and are enriched in the retentate, is obtained.

The process according to the invention or the inventive apparatus is notable in that it is preferably configured such that the concentration of at least one permeate gas of the feed stream separation stage (1), after recycling of the second permeate stream (9) and of the third retentate stream (10), is increased in the feed stream (5), preferably by at least 2 percent points, particular preferred by 2 to 40 percent points, more preferably by 2 to 30 percent points and most preferably by 3 to 25 percent points, in each case compared to the concentration in the crude gas stream (17). The increase may depend on the composition of the crude gas stream (17) and is particularly high in the case of low concentrations of a permeate gas (10 to 20 Vol. %). Preferably, the increase in concentration of one of the permeate gases is between 2 and 40 percent points, more preferably between 4 and 25 percent points , when the content of the permeate gas in the crude gas stream (17) is between 25 and 75 Vol. % respectively between 9 and 25 percent points if the content of the permeate gas in the crude gas stream (17) is between 25 and 55 Vol. %. This is because the inventors have found that the yield of retentate gas in the overall process increases and hence the loss of retentate gas decreases when the concentration of the permeate gas in the feed stream separation stage (1) is increased.

The cut in the separation stage for a concentration of 50% of a component A or of a permeate gas A in the feed stream (5) to be purified is between 10 and 60%, preferably between 15 and 55% and more preferably between 10 and 50%. In a particularly preferred embodiment of the present invention, the process according to the invention or the inventive apparatus is therefore configured such that the content of permeate gas(es) of the feed stream separation stage (1) in feed stream (5) is greater than or equal to 40% by volume, preferably more than 45% by volume and very particularly more than 50% by volume, based on the volume of the feed stream (5), after recycling of the second permeate stream (9) and of the third retentate stream (10).

This increase in concentration of the permeate gases in the feed stream (5), as already explained, increases the efficiency of the feed stream separation stage (1), which in turn has the result that less retentate gas B passes into the first permeate stream (6). This in turn increases the efficiency of the permeate separation stage (3) and ensures that less unwanted retentate gas passes into the third permeate stream (10) here too. Especially in the case of separation of methane-containing crude gases, this leads to the advantage that the unwanted emissions of methane, which is harmful to the climate, were reduced significantly.

In general, it can be stated that, in the feed stream separation stage (1), preferably 20 to 100%, more preferably 40 to 70%, of component A or of a permeate gas A are transferred from the feed stream (5) to the permeate.

The retentate of the feed stream separation stage (1), optionally with pressure reduction by an optionally present pressure-reducing valve (12), or with a pressure increase, is supplied by means of the first retentate stream (7) to the retentate separation stage (2) in which the fine purification is effected. On the retentate side of the retentate separation stage (2), i.e. in the second retentate stream (8), there is preferably a pressure-reducing valve (13), by means of which the main pressure in the system (operating pressure of separation stages (1) and (2) = retentate pressure of stages (1) and (2)) can be maintained and kept constant. The content of the less easily permeating components or of a retentate gas B is increased further in the retentate separation stage (2), such that the content of component B or of a retentate gas B in the second retentate stream (8) can be more than 90%, preferably more than 95% and more preferably more than 97%. In a particularly preferred variant, the process according to the invention or the inventive apparatus is thus notable in that at least 95%, preferably at least 97%, more preferably at least 99% and most preferably at least 99.5% of the retentate component of the feed stream separation stage (1) which has been introduced into the apparatus with the crude gas stream (17) is obtained in the second retentate stream (8).

As mentioned before, it is possible that the second retentate stream (8) can be further processed, for example further purified or modified or mixed with other gases or liquefied. Such technologies are well known in the art and combination of such technologies with the process and apparatus of the present invention are part of this invention, too.

The stage cut of retentate separation stage (2) is preferably between 10 and 80% and more preferred between 30 and 70% for a gas mixture consisting of 50 % by Vol. of component A and 50 % by Vol. of Component B in the raw gas stream (17).

The permeate of the feed stream separation stage (1) which has been greatly enriched with component A or a permeate gas A is supplied by means of the first permeate stream (6) to the

permeate separation stage (3). If necessary, it is possible by means of a pressure-reducing valve (14) in the retentate stream (10) of the permeate separation stage (3), i.e. the third retentate stream (10), to prevent the pressure of the permeate of the feed stream separation stage (1) from declining to ambient pressure (see fig. 1). The quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (1) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (3) is preferably adjusted via pressure-reducing valve (14) in the retentate stream (10). Preferred values for said pressure ratio are given above.

In this way, the driving force for the permeate separation stage (3) can be maintained. The permeate separation stage (3) preferably produces a permeate with a content of component A or of a retentate gas A of greater than 95%, preferably greater than 97% and more preferably greater than 99%. The permeate gas enriched in the third permeate stream (11) can be withdrawn as product from the apparatus or process of the invention. Alternatively it can be further processed, for example further purified or modified or mixed with other gases or liquefied. Such technologies are well known in the art and combination of such technologies with the process and apparatus of the present invention are part of this invention, too. For example in KR10-1327337; KR10-1327338 and JP 2009-242773 A processes for further treatment of the third permeate stream (11), that can be combined with the process of the invention, are disclosed.

In a particularly preferred embodiment, the inventive apparatus is configured such that not more than 5%, preferably not more than 3%, more preferably not more than 1% and most preferably not more than 0.5% of the retentate component B of the feed stream separation stage (1) introduced into the apparatus with the crude gas stream (17) is comprised in the third permeate stream (11).

Stage cut for permeate separation stage (3) is preferably between 60 and 97% and especially preferably between 70 and 95% for a 50 : 50 mixture of components A and B in the raw gas stream (17).

The second permeate stream (9) and the third retentate stream (10) are recycled, supplied to the feed stream (5) and reprocessed. This can, as already explained above, be effected in different ways and may depend, for example, on whether a compressor (4) or even a multistage compressor (4) is used. In the case of a one-stage compressor (4), streams (9) and (10) are preferably supplied to the suction side of the compressor (4) (see fig. 1). If a multistage compressor is used, it is preferable that streams (9) and (10) are introduced into the compressor between two compression stages. In a preferred embodiment streams (9) and (10) are recycled without total decompression into an elevated compression stage of the compressor (4) and/or the permeate of the second stage is recycled into an elevated compression stage of the compressor (4).

As already explained, it is particularly advantageous when a multistage compressor (4) is used. This is because it is possible in this case to dispense with a complete decompression of the

retentate of the permeate separation stage (3), since the retentate of the permeate separation stage (3) can be fed in between two compressor stages of the compressor (4).

Since the retentate separation stage (2), in the case of decompression to feed pressure, would generally be operated in the selectivity-limited range, it may be advisable to decompress the second permeate stream (9) merely to a higher pressure level of a multistage pressure-increasing unit, i.e. of a multistage compressor (4), since this reduces the operating costs for the compression unit without distinctly worsening the separation outcome. In a particularly preferred embodiment of the present invention, therefore, a multistage compressor (4) is used and the gas streams (9) and (10) are supplied to this compressor in each case between two compression stages.

The process according to the invention or the inventive apparatus is notable particularly in that it is configured such that the gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate stream (10) totals 60 to 200 % by volume of the volume of the crude gas stream (17). Preferred ranges are given above. The control of the volume of the gas streams to be recycled can be controlled, for example, through selection of the respective membrane modules in the membrane separation stages (1) to (3) or by the pressures in the system or by the flows.
The first permeate stream (6) is preferably conducted such that the feed pressure of the permeate separation stage (3), preferably by means of a pressure-reducing valve (14) on the retentate side of the permeate separation stage (3), is between 1 and 30bar, preferably between 2 and 20 bar and more preferably 2 and 15bar.

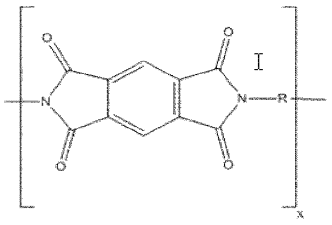
As already mentioned, the inventive apparatus may comprise one or more pressure-reducing valves (12), (13) or (14). In a preferred embodiment, preferably by means of a pressure-reducing valve (14), it is ensured that the pressure drop over the feed stream separation stage (1) is restricted to between 1 and 30bar, preferably between 2 and 20bar, more preferably between 2 and 10bar.

Simultaneously or alternatively, preferably by means of a pressure-reducing valve (13), it is ensured that the pressure drop over the feed stream separation stage (1) and the retentate separation stage (2), is restricted to 1 and 100bar, preferably between 5 and 80bar and more preferably between 10 and 70bar.

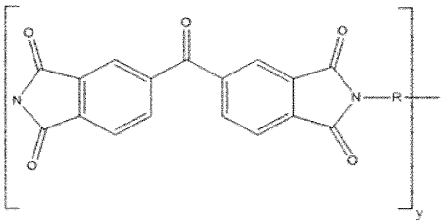
The inventive apparatus or the process according to the invention can in principle be implemented with all membranes which are capable of separating binary gas mixtures or multigas mixtures. The membrane materials used are preferably but not exclusively polymers. Useful polymers in the separation-active layer are more preferably polyimides, polyetherimides, polyaramides, polybenzoxazoles, polybenzothiazoles, polybenzimidazoles, polyamides, polysulfones, cellulose acetates and derivatives, polyphenylene oxides, polysiloxanes, polymers with intrinsic

microporosity, mixed matrix membranes, facilitated transport membranes, polyethylene oxides, polypropylene oxides, carbon membranes or zeolites, or mixtures thereof.

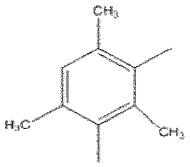
Particularly preferred membranes include as materials for the separation-active layer, or as a material for the complete membrane, a polyimide of the general formula



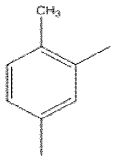
(A)



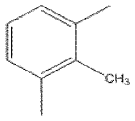
(B)



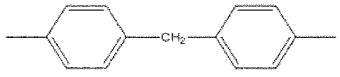
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

where $0 \leq x \leq 0.5$ and $1 \geq y \geq 0.5$ and R corresponds to one or more, identical or different radicals R selected from the group consisting of the radicals L1, L2, L3 and L4.

It is particularly preferable for a polymer to be used where x = 0, Y = 1 and R is 64 mol% L2, 16 mol% L3 and 20 mol% L4. This polymer is available from Evonik Fibres GmbH under the name P84 or P84 type 70 (CAS numbers 9046-51-9). Another polymer with specific preference is a polymer having the composition x = 0.4, y = 0.6 and R being 80 mol% L2 and 20 mol% L3. This polymer is available from Evonik Fibres GmbH under the name P84HT or P84 HT 325 (CAS numbers 134119-41-8). It is similarly preferable to use mixtures of said polyimides.

Membranes made of the preferred polyimides are available from Evonik Fibres GmbH under the name Sepuran. A process for producing these preferred membranes is disclosed in WO 2011/009919 A1. Membranes disclosed in this *Offenlegungsschrift* can always be used with preference in the method of the present invention. To avoid pure repetition, the content of this patent application is hereby incorporated herein in its entirety by reference. It was found that these membranes gave very good separation outcomes.

The membranes are preferably used in the form of hollow fiber membranes and/or flat membranes. The membranes are assembled into modules, which are then used in the separation task. The modules used may be all gas separation modules known in the prior art, for example but not exclusively hollow fiber gas separation modules, spiral-wound gas separation modules, cushion gas separation modules or tube bundle gas separation modules.

Preferably the gas separation membrane modules have a selectivity for CO_2/CH_4 of at least 10, preferably at least 15, more preferably at least 20, especially preferred 20 to 100, even more preferred of at least 20 to 80 and most preferred 40 to 70. Compared to the prior art process according to WO 2012/000727, which is operated under energy optimized conditions, the process and the apparatus of the present invention are intended for use under minimized invest and maintenance cost aspects. Thus, it is preferred in the present invention to use membranes with lower selectivities compared to WO 2012/000727. Examples 1.1 and 1.2 below show that this concept works well. Nevertheless, it is also possible to use membranes with higher selectivities in the process and apparatus of the present invention as shown in the other examples.

The process according to the invention / the inventive apparatus have the particular advantages that there is no need for any additional purification of the permeate and/or retentate streams (11) or (8) for many applications. For example, in the case of purification of biogas or natural gas (= removal of carbon dioxide from methane), there is no longer any need for a pressure swing adsorption or amine scrubbing for fine purification of the retentate, and so it can be fed into the natural gas grid. Nevertheless, as mentioned above, additional purification or further processing steps may follow after the process or apparatus of the present invention. As mentioned before, the fact that there is no need for further treatment of streams (8) and (11) does not exclude such steps from the scope of the present invention.

The method/apparatus of the present invention can be used to produce, at one and the same time, a pure retentate stream (8) and a pure permeate stream (11) in biogas and natural gas purification. CO_2 can therefore be released into the atmosphere without great losses of methane and without major impairment of the environment, without any need for further treatment of the gas by a catalytic or thermal after burn or utilization in a combined heat and power plant. No capital expenditure on further plant facilities is accordingly required, which leads to a more economical purification process for biogas and natural gas.

A further advantage is considered to be that the process according to the invention / the inventive apparatus needs a much lower level of apparatus complexity and energy expenditure than the known prior art processes.

Especially through the combination of the inventive features of control of the volume of the recycled streams (9) and (10), increased membrane capacity in the retentate separation stage (2) compared to that of the feed stream separation stage (1) and preferably also to that of the permeate separation stage (3) and of the quotient of the pressure loss over the permeate separation (3) stage to the pressure loss over the feed stream separation stage (1) an apparatus or a process much superior with regard to invest and in particular to maintenance costs, compared to the prior art processes can be provided.

The inventive apparatus or the process according to the invention can especially be used for separation of biogas or natural gases or air or other gas mixtures comprising: carbon dioxide and methane, hydrogen and methane, carbon monoxide and methane, helium and methan, helium and nitrogen, hydrogen and carbon monoxide, permanent gas and non permanent gas, carbon dioxide and hydrocarbon or nitrogen and hydrocarbon. In contrast to non-permanent gases, permanent gases are characterized by a boiling point less than 110 Kelvin.

Measurement methods:

Selectivity of Membranes

Gas permeabilities are reported in barrers (10^{-10} $cm^3 \cdot cm^{-2}.cm.s^{-1}.cmHg^{-1}$). Permeances of hollow fiber membranes to gases are reported in GPU (Gas Permeation Unit, 10^{-6} $cm^3 \cdot cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$).

Flat Membranes

For determination of the selectivity of flat membranes permeabilities to pure gases are measured by the pressure rise method. A flat sheet film between 10 and 70 μm in thickness has a pure gas applied to it from one side. On the other side, the permeate side, there is a vacuum (ca. 10^{-2} mbar) at the start of the test. Then, pressure rise on the permeate side over time is recorded.
The polymer's permeability can be computed by the following formula:

$$P = \frac{V_{dead}.MW_{gas}.l}{\rho.R.T.A.\Delta p}.\frac{dp}{dt}.10^{10}$$

P … Permeability in barrers (10^{-10} $cm^3.cm^{-2}.cm.s^{-1}.cmHg^{-1}$)

V_{dead} … Volume of permeate side in cm^3

MW_{gas} … Molar mass of gas in $g.mol^{-1}$

l … Thickness of film in cm

ρ … Density of gas in $g.cm^{-3}$

R … Gas constant in $cm^3.cmHg.K^{-1}.mol^{-1}$

T … Temperature in kelvins (room temperature, ~23°C)

A … Area of film in cm^2 (~12 cm^2)

Δp … Pressure difference between feed and permeate side in cmHg

dp/dt . Pressure rise per time on permeate side in $cmHg.s^{-1}$

The selectivity of the flat membrane according to the present invention for various pairs of gases is a pure-gas selectivity. It is calculated from the ratio of permeabilities of the pure gases as follows:

$$S = \frac{P_1}{P_2}$$

S … pure gas selectivity

P_1 … permeability of gas 1

P_2 … permeability of gas 2

Hollow fiber membranes

The permeance of hollow fibers is measured using a volume rise method. For this, the flux (at standard temperature and standard pressure) at the permeate site at constant pressure is measured.

For hollow fibers it is necessary to measure the permeance P/l since the thickness of the separating layer is unknown. The permeance is computed by the following formula:

$$P/l = \frac{Q(STP)}{R.T.A.\Delta p}.10^{6}$$

P/l … permeance in GPU (gas permeation units. 10^{-6} $cm^3.cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$)

Q … gas flux of permeate side in cm^3 (STP)/s

R … gas constant in $cm^3.cmHg.K^{-1}.mol^{-1}$

T ... temperature in kelvins (room temperature, ~23°C)

A … membrane surface, i.e. external area as defined above, of hollow fiber in cm^2 (between 60 and 80 cm^2)

Δp … pressure difference between feed and permeate side in cmHg

The selectivity of the hollow fiber membrane according to the present invention for various pairs of gases is a pure-gas selectivity. It is calculated from the permeances of the pure gases as follows:

$$S = \frac{P_1}{P_2}$$

S … pure gas selectivity

P_1 … permeance of gas 1

P_2 … permeance of gas 2

The examples which follow are intended to illustrate and describe the present invention in detail, but do not restrict it in any way.

Membrane capacity (Reference gas and reference conditions):

Hollow Fiber Membranes:

The membrane capacity of the hollow fiber membrane (HFM) calculates as follows:

$$Capactity_{(HFM)} = Permeance_{(HFM)} * Surface_{(HFM)}$$

Wherein the $permeance_{(HFM)}$ is tested under the following conditions:

Test Gas:	Nitrogen, Grade 4.8
Temperature:	average operating temperature of the regarded stage
Retentate pressure:	11 bara
Permeate pressure:	1.1 bara

and the $surface_{(HFM)}$ correlates to the external membrane surface as defined in the definitions section in this disclosure.

Flat Membranes:

The membrane capacity of the flat membranes (FM) calculates as follows:

$$Capactity_{(FM)} = Permeance_{(FM)} * Surface_{(FM)}$$

Wherein the permeability$_{(FM)}$ is tested under the following conditions:

Test Gas:	Nitrogen, Grade 4.8
Temperature:	average operating temperature of the regarded stage
Retentate pressure:	11 bara
Permeate pressure:	1.1 bara

The permeance is then calculated by dividing the permeability through the thickness of the FM. The surface$_{(FM)}$ correlates to the external membrane surface as defined in the definitions section in this disclosure.

Examples:

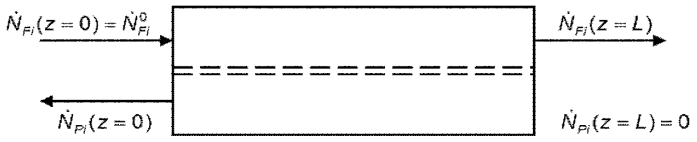
General Description of the simulation:

The simulation is based on the following assumptions:

- Steady state
- Ideal gas
- Ideal counter current in the membrane module
- No viscosity effects (no pressure loss on retentate or permeate flow)
- No sweep gas
- Constant temperature within each separation stage. Unless otherwise stated all separation stages in the examples are operated at identical temperatures.

The simulation is done as follows:

The following scheme of two flow channels separated by a membrane (double dotted line) was used to derive the equations needed for the simulation. NFi is a molar flow of component i at the high pressure side of the membrane. NPi is a molar flow of component i at the low pressure side of the membrane. Regarding to this scheme a feed entering the membrane is the sum of all molar component flows NFi (z=0) entering the membrane. Consequently, the retentate flow exiting the membrane is the sum of all molar component flows NFi (z=L). The permeate flow exiting the membrane is the sum of all molar component flows NPi (z=0). As there is no sweep flow entering the membrane on the opposite side of the permeate outlet these molar component flows NPi (z=L) are set to be zero.



The local molar flow of a component i through the membrane is its molar permeance Pi times the membrane area Udz times its local driving force, the local difference in partial pressure between feed and permeate side. pF and pP are the feed and the permeate pressure. The local molar concentration of component i on the feed or permeate side can be derived dividing the local molar feed or retentate flow of component i by the sum of all local molar component flows. From this the following set of equations can be derived.

$$\frac{d\dot{N}_{Fi}}{dz} = -\dot{P}_i \cdot U\left(\frac{\dot{N}_{Fi}}{\sum_j \dot{N}_{Fj}} \cdot p_F - \frac{\dot{N}_{Pi}}{\sum_j \dot{N}_{Pj}} \cdot p_P\right)$$

$$\frac{d\dot{N}_{Pi}}{dz} = \dot{P}_i \cdot U\left(\frac{\dot{N}_{Fi}}{\sum_j \dot{N}_{Fj}} \cdot p_F - \frac{\dot{N}_{Pi}}{\sum_j \dot{N}_{Pj}} \cdot p_P\right)$$

Including the boundary conditions described above the equations was solved in software Aspen Custom Modeler (ACM), however, other softwares like MATLAB, , MathCad can also be used.

Example 1.1:

As Reference 1 the Comparative-Example of WO 2012/000727 A1 was reproduced. In inventive Example 1.1 the total gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate stream (10) was set to 98 % by volume of the crude gas stream (17). In Reference 1 the gas volume recycled was 86.7%. While the membrane capacities in all three separation stages in Reference 1 were identical, in Example 1.1, the membrane capacity of the retentate separation stage (2) was 2.29 times higher than that of the feed stream separation stage (1) and 2.19 times higher than that of the permeate separation stage (3). The quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) in Reference 1 was 1.0 while in inventive example 1.1 it was 2.2. All other parameters in Reference 1 and Example 1.1 are identical.

Example 1.2

Example 1.1 was reproduced, the total gas volume recycled was set to 86.7 %, i.e. was identical to Reference 1. The membrane capacity of the retentate separation stage (2) was 1.97 times higher than that of the feed stream separation stage (1) and 1.92 times higher than that of the permeate separation stage (3). The quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) was set to 2.0. All other parameters are identical to Reference 1 and Example 1.1.

In Example 1.2 only the parameters, ratio of membrane capacity of stage (2) to stage (1) respectively of stage (2) to stage (3) and the quotient of the pressure ratio were changed compared to Reference 1. In Example 1.1, however, one more parameter was changed, i.e. the recycling

rate, the ratio of membrane capacity of stage (2) to stage (1) respectively of stage (2) to stage (3) and the quotient of the pressure ratio were changed. In Example 1.2 a total saving of 14.5 % of membrane capacity, in sum for all three separation stages, compared to Reference 1, was achieved. In example 1.1 the total saving was 14.9%. These results show that the increase of the membrane capacity of separation stage (2) has a significant impact on the reduction of the total membrane capacity. In addition, however, it was demonstrated, that the change of the recycling rate, in addition to the increase of the membrane capacity and of the quotient of the pressure ratios, led to a further saving of membrane capacity.

Comparative Example 1:

In Comparative Example 1 the total gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate stream (10) was set to 49 % by volume of the crude gas stream (17), i.e. it was lower than in Reference 1. The membrane capacity of the retentate separation stage (2) was 1.54 times lower than that of the feed stream separation stage (1) and 1.66 times lower than that of the permeate separation stage (3), i.e. compared to Reference 1 the membrane capacity of stage (2) was decreased. All other parameters, i.e. also the quotient of pressure ratios, of the Comparative Example 1 are identical to Reference 1.

In Comparison Example 1 only the parameters gas volume recycled and ratio of membrane capacity of stage (2) to stage (1) respectively of stage (2) to stage (3) were changed compared to reference 1 but not the quotient of pressure ratios. In contrast to Examples 1.1 and 1.2, however, the capacity of stage (2) was decreased. In other words, Comparison Example 1 represents a modification of Reference 1 to the opposite direction as in the present invention. It was found, that the membrane capacity, in sum for all three separation stages, required in Comparative Example 1, compared to Reference 1, was increased by 7.5%. While Examples 1.1 and 1.2 confirm, that a modification of Reference 1 in an inventive manner, leads to savings in membrane capacity, Comparative Example 1 shows that modification of Reference 1 in an opposite direction, i.e. a none inventive manner, leads to an increase of the requires membrane capacity, i.e. an increase in maintenance costs, instead of savings.

Example 2:

As Reference 2 Example 1 of WO 2012/000727 A1 was reproduced. In inventive Example 2 the total gas volume recycled in streams (9) and (10) was set to 71 % by volume of the crude gas stream (17). In Reference 2 the gas volume recycled was 31.2%. While the membrane capacities in all three separation stages in Reference 2 were identical, in Example 2, the membrane capacity of the retentate separation stage (2) was 2.38 times higher than that of the feed stream separation stage (1) and 2.23 times higher than that of the permeate separation stage (3). The quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) in Reference 2 was 1.34 while in inventive example 2 it was 1.9. All other parameters in Reference 2 and Example 2 were identical.

Comparing Example 2 to Reference 2 shows that Reference 2 needs 15% more total membrane capacity.

Example 1, with a membrane selectivity for CO_2/CH_4 of 20, and Example 2 with a selectivity of 45 shows, that the process of the invention works well with low and high selective membranes. Example 5 below further proves that also membranes with a selectivity of 70 for CO_2/CH_4 can be used in the process of the invention. In all cases reduced maintenance costs were achieved compared to a non-inventive three-stage separation process.

Example 3:

As Reference 3 Example 3 of WO 2012/000727 A1 was reproduced. Reference 3 differs from Reference 2 in that a vacuum pump was used in permeate stream (9).

In inventive Example 3 the total gas volume recycled in streams (9) and (10) was set to 77 % by volume of the crude gas stream (17). In Reference 3 the gas volume recycled was 41.7%. While the membrane capacities in all three separation stages in Reference 3 were identical, in Example 3, the membrane capacity of the retentate separation stage (2) was 1.84 times higher than that of the feed stream separation stage (1) and 1.79 times higher than that of the permeate separation stage (3). The quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) in Reference 3 was 1.33 while in inventive example 3 it was 1.8. All other parameters in Reference 3 and Example 3 were identical.

Caused by the inventive modifications a saving of 8% of the total membrane capacity compared to Reference 3 was achieved. Thus, the process of the invention also works with a vacuum pump in a permeate stream.

Example 4

In Example 4 respectively in Reference 4 a membrane separation using an apparatus according to Figure 1 were simulated with the following parameters:

Parameter	Example 4	Reference 4
Raw gas mixture	75 Vol.% CH_4 and 25 Vol. % CO_2	75 Vol.% CH_4 and 25 Vol. % CO_2
Selectivity (CH_4/CO_2)	20 in all separation stages	20 in all separation stages
Operating pressure	17 bara	17 bara
Pressurizing device	Compressor	Compressor
Purity CH_4 in Stream (8)	97%	97%
Purity CO_2 in Stream (11)	97.5%	96.3%

Example 4 and Reference 4 differ as follows:

Parameter	Example 4	Reference 4
Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	70 %	49%
Ratio of membrane capacity *in stage (2) compared to stage (1)*	2.58	identical
Ratio of membrane capacity *in stage (2) compared to stage (3)*	2.38	identical
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.9	5.0
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	4.3	3.4
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.1	0.7

The total membrane capacity in Example 4 was 12.4% below that of Reference 4. This shows, that the process of the invention also works for gas mixtures with a high methane content.

Example 5

In Example 5 respectively in Reference 5 a membrane separation using an apparatus according to Figure 1 were simulated with the following parameters:

Parameter	Example 5	Reference 5
Raw gas mixture	45 Vol.% CH_4; 55 Vol. % CO_2	45 Vol.% CH_4; 55 Vol. % CO_2
Selectivity (CH_4/CO_2)	70 in all separation stages	70 in all separation stages
Operating pressure	17 bara	17 bara
Pressurizing device	compressor	Compressor
Purity CH_4 in Stream (8)	97%	97%
Purity CO_2 in Stream (11)	99.9%	99.8%

Example 5 and Reference 5 differ as follows:

Parameter	Example 5	Reference 5
Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	62 %	31%
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	1.9	identical
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	1.9	identical
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	2.9	3.6
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	5.8	4.6
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	2	1.3

The total membrane capacity in Example 5 was 8.4% below that of Reference 5. This shows, that the process of the invention also leads to improvements for gas mixtures with a higher carbon dioxide content and when using high selective membranes.

Example 6

In Example 6 respectively in Reference 6 a membrane separation using an apparatus according to Figure 1 were simulated with the following parameters:

Parameter	Example 6	Reference 6
Raw gas mixture	45 Vol.% CH_4; 55 Vol. % CO_2	45 Vol.% CH_4 ; 55 Vol. % CO_2
Selectivity (CH_4/CO_2)	45 in all separation stages	45 in all separation stages
Operating pressure	7 bara	7 bara
Pressurizing device	compressor	Compressor
Purity CH_4 in Stream (8)	97%	97%
Purity CO_2 in Stream (11)	99.6%	97.6%

Example 6 and Reference 6 differ as follows:

Parameter	Example 6	Reference 6
Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	85 %	35%
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	3	0.73
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	2.6	identical
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	2.6	identical
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	2.7	identical
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.04	identical

The total membrane capacity in Example 6 was 27.9% below that of Reference 6. This shows that the process of the invention also works for very low operating pressures. In contrast to the previous examples and to the present invention, in Reference 6, the membrane capacity of stage (1) was increased and not that of stage (2).

Example 7

In Example 7 respectively in Reference 7 a membrane separation using an apparatus according to Figure 1 were simulated with the following parameters:

Parameter	Example 7	Reference 7
Raw gas mixture	45 Vol.% CH_4; 55 Vol. % CO_2	45 Vol.% CH_4; 55 Vol. % CO_2
Selectivity (CH_4/CO_2)	45 in all separation stages	45 in all separation stages
Operating pressure	40 bara	40 bara
Pressurizing device	compressor	compressor
Purity CH_4 in Stream (8)	97%	97%
Purity CO_2 in Stream (11)	99.8%	98.4%

Example 7 and Reference 7 differ as follows:

Parameter	Example 7	Reference 7
Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	66 %	32%
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	1.53	0.66
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	1.48	0.66
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.0	identical
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	13.1	identical
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	4.36	identical

The total membrane capacity in Example 7 was 18.6% below that of Reference 7. This shows that the process of the invention also works for very high operating pressures.

In this case a process of the invention was compared with a Reference, wherein the capacity of separation stage (2) is increased, too. In other words, in Reference 7 only the gas volume recycled was set in a non-inventive range. Nevertheless, the process of the invention leads to significant savings in the total membrane capacity. This shows, in addition to Example 1.2, where the recycling rate was identical to Reference 1 and the membrane capacity was changed, that the correct recycling rate has a significant impact.

Example 8

In Example 8 respectively in Reference 8 a membrane separation using an apparatus according to Figure 1 were simulated with the following parameters:

Parameter	Example 7	Reference 7
Raw gas mixture	75 Vol.% CH_4; 25 Vol. % CO_2	75 Vol.% CH_4; 25 Vol. % CO_2
Selectivity (CH_4/CO_2)	45 in all separation stages	45 in all separation stages
Operating pressure	17 bara	17 bara
Pressurizing device	compressor	Compressor
Purity CH_4 in Stream (8)	99%	99%
Purity CO_2 in Stream (11)	99.5%	95.9%

Example 8 and Reference 8 differ as follows:

Parameter	Example 8	Reference 8
Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	75 %	39%
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	5.1	1.65
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	5.1	1.65
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.8	identical
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	4.4	identical
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.3	identical

The total membrane capacity in Example 8 was 21.1% below that of Reference 8. This shows that the process of the invention also works if very high purity product streams are required. In addition, it further confirms the results of Example 7.

Examples 9 and 10

In Examples 9 and 10 respectively in Reference 10 a membrane separations using an apparatus according to Figure 1 were simulated with the following parameters:

Parameter	Example 9	Example 10	Reference 9
Raw gas mixture	61.2 Vol.% CH_4; 37.6 Vol. % CO2; 1 Vol. % N_2	61.2 Vol.% CH_4; 37.6 Vol. % CO2; 1 Vol. % N_2	61.2 Vol.% CH_4; 37.6 Vol. % CO2; 1 Vol. % N_2
Selectivity (CH_4/CO_2)	45 in all separation stages	45 in all separation stages	45 in all separation stages
Operating pressure	17 bara	17 bara	17 bara
Pressurizing device	compressor	compressor	Compressor
Purity CH_4 in Stream (8)	97%	97%	97%
Purity CO_2 in Stream (11)	99.4%	99.7%	99.0%

Example 9 and 10 respectively Reference 8 differ as follows:

Parameter	Example 9	Example 10	Reference 9
Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	75 %	155 %	38%
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	3. 5	6.7	1
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	3.2	6.6	1
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.4	2.8	5.3
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	5	6.1	3.2
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.47	2.2	0.6

The total membrane capacity in Example 9 was 19.4% below that of Reference 9 and that of Example 10 was 9.4% below. This shows that the process of the invention also works more complex gas mixtures.

In Examples 1 to 10 different parameters were changes compared to the respective Reference Example. It was shown, that the process of the invention works for a wide range of operating pressures, membrane selectivities and for different gas mixtures. It was also demonstrated, that the inventive combination of recycling rates, increased membrane capacity in stage (2) and quotient of pressure ratio of stage (3) over pressure ratio of stage (1), in all cases led to a saving of overall membrane capacity compared to the corresponding Reference examples. A saving in membrane capacity correlates to savings in the maintenance costs.

Example 11

In Example 11 respectively in Example 12 a membrane separation using an apparatus according to Figure 1 were simulated with the following parameters:

Parameter	Example 11	Example 12
Raw gas mixture	50 Vol.% CH_4; 50 Vol. % CO_2	50 Vol.% CH_4; 50 Vol. % CO_2
Selectivity (CH_4/CO_2)	45 in feed separation stage 20 in permeate separation stage 20 in retentate separation stage	45 in all separation stages
Operating pressure	18.2 bara	18.2 bara
Pressurizing device	Compressor	Compressor
Purity CH_4 in Stream (8)	98.5%	98.5%
Purity CO_2 in Stream (11)	98.7%	99.7

Example 11 and Example 12 differ as follows:

Parameter	Example 11	Example 12
Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	88 %	71%
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	2.2	2.4
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	2.1	2.2
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.1	3.1
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	5.8	5.9
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.9	1.9

The comparison of Example 11 to Example 12 shows that the invention works for different selectivities of the membrane used in different stages as well. Different selectivities of the stages can be mainly derived by using different membranes in the stages and/or different operating temperatures in the stages.

List of figures:

Fig. 1: Illustrative connection arrangement of several membrane modules according to invention

List of reference numerals:

1: Feed stream separation stage
2: Retentate separation stage
3: Permeate separation stage 3
4: One-stage or multistage compressor
5: Feed stream
6: First permeate stream
7: First retentate stream
8: Second retentate stream
9: Second permeate stream
10: Third retentate stream
11: Third permeate stream
12: Optional pressure-reducing valve in the first retentate stream 7
13: Optional pressure-reducing valve in the second retentate stream 8
14: Optional pressure-reducing valve in the third retentate stream 10
15: Vacuum device (not reproduced in the figures)
16: Mixing chamber (not reproduced in the figures)
17: Crude gas stream

Claims

1. A method for separating gases,
wherein
said method is carried out in an apparatus which comprises:
a feed stream separation stage, a retentate separation stage and a permeate separation stage, and
optionally a compressor arranged up-stream of the feed stream separation stage and/or at least one vacuum device arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage, wherein
the feed stream separation stage separates a feed stream comprising at least two components into a first permeate stream and a first retentate stream, and
the retentate separation stage separates the first retentate stream into a second permeate stream and a second retentate stream, and
the permeate separation stage separates the first permeate stream into a third retentate stream and a third permeate stream, and
the second retentate stream is removed as a first product or further processed or optionally can be discarded if the third permeate stream is removed or further treated; and the third permeate stream is removed as product or further processed or optionally can be discarded if the second retentate stream is removed or further treated, and
the second permeate stream and the third retentate stream are fed to the feed stream, and
the first permeate stream is preferably not subjected to a recompression, and
the feed stream separation stage, the retentate separation stage and the permeate separation stage are membrane separation stages, and
the apparatus is configured such that the gas volume recycled in the second permeate stream and in the third retentate stream totals 60 to 200 % by volume of the crude gas stream, and
the apparatus is configured such that the total capacity of the membranes used in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the membranes used in the feed stream separation stage, and
the apparatus is configured such, that the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio of the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 8.

2. An apparatus for separating gases,
Comprising:
a feed stream separation stage, a retentate separation stage and a permeate separation stage, and
optionally a compressor arranged up-stream of the feed stream separation stage and/or at least one vacuum device arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage, wherein
the feed stream separation stage separates a feed stream comprising at least two components into a first permeate stream and a first retentate stream, and
the retentate separation stage separates the first retentate stream into a second permeate stream and a second retentate stream, and
the permeate separation stage separates the first permeate stream into a third retentate stream and a third permeate stream, and
the second retentate stream is removed as a first product or further processed or optionally can be discarded if the third permeate stream is removed or further treated; and the third permeate stream is removed as product or further processed or optionally can be discarded if the second retentate stream is removed or further treated, and
the second permeate stream and the third retentate stream are fed to the feed stream, and
the apparatus is preferably configured not subjected the first permeate stream to a recompression, and
the feed stream separation stage, the retentate separation stage and the permeate separation stage are membrane separation stages, and
the apparatus is configured such that the gas volume recycled in the second permeate stream and in the third retentate stream totals 60 to 200 % by volume of the crude gas stream, and
the apparatus is configured such that the total capacity of the membranes used in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the membranes used in the feed stream separation stage, and
the apparatus is configured such, that the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio of the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 8.

3. Method according to Claim 1 or apparatus according to claim 2,
characterized in that,
the ratio of the total capacity of the membranes used in the retentate separation stage to the total capacity of the membranes used in the feed stream separation stage is in a range of

from 1.05 to 10, preferably of from 1.1 to 8, particular preferred of from 1.2 and 7 and especially preferred of from 1.5 to 6.

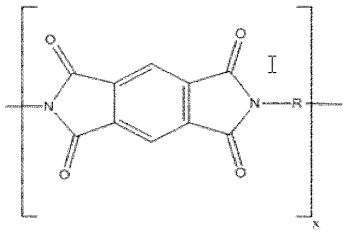
4. Method or apparatus according to any one of the preceding claims,
characterized in that,
the ratio of the total capacity of the membranes used in the permeate separation stage to the total capacity of the membranes used in the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 3, preferably of from 0.6 to 2, particular preferred of from 0.7 and 1.8, especially preferred of from 0.8 to 1.2 and most preferred of from 0.8 to 1.

5. Method or apparatus according to any one of the preceding claims,
characterized in that,
the gas volume recycled in the second permeate stream and in the third retentate stream totals 61 to 180 % by volume of the crude gas stream, preferably 61 to 150% by volume, particular preferred 62 to 100% by volume, especially preferred 63 to 85% by volume and most preferred 65 to 85% by volume.

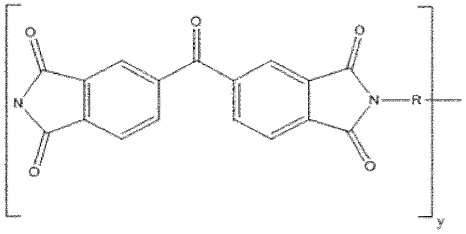
6. Method or apparatus according to any one of the preceding claims,
characterized in that,
the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio over the feed stream separation stage is in the range of from 0.6 to 7, preferably of from 0.7 to 6, particular preferred of from 0.9 to 5, especially preferred of from 1 to 5, more preferred of from 1.05 to 4 and most preferred of from 1 to 3.

7. Method or apparatus according to any one of the preceding claims,
characterized in that,
at least in the feed stream separation stage, gas separation membranes with a selectivity for CO_2/CH_4 of at least 10, preferably at least 15, particular preferred at least 20, espe4cially preferred 20 to 100, even more preferred 20 to 80 and most preferred 40 to 70, are used.

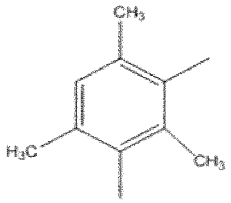
8. Method or apparatus according to any one of the preceding claims,
characterized in that
the material used for the separation-active layer of the membranes is at least one selected from the list consisting of a polyamide, a polyetherimide, a polyaramide, a polybenzoxazole, a polybenzothiazole, a polybenzimidazole, a polysulfone, a cellulose acetate, a cellulose acetate derivative,a polyphenylene oxide, a polysiloxane, a polymer with intrinsic microporosity, a mixed matrix membrane, a facilitated transport membrane, a polyethylene oxide, a polypropylenexide, a polyimide and especially a polyimide of the general formula



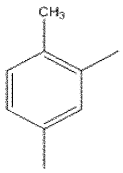
(A)



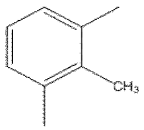
(B)



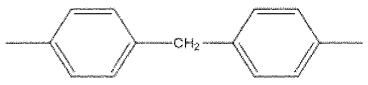
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

where $0 \leq x \leq 0.5$ and $1 \geq y \geq 0.5$ and R corresponds to one or more, identical or different radicals R selected from the group consisting of the radicals L1, L2, L3 and L4, particular preferred a polyimide of CAS number 9046-51-9 and/or a polyimide of CAS number 134119-41-8.

9. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that the second permeate stream and the third retentate stream on the suction side of the compressor are passed for reprocessing.

10. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that a multistage compressor is used and/or in that the second permeate stream and/or the third retentate stream is/are introduced into the compressor between two compression stages.

11. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that the gas separation membrane module(s) consist(s)of hollow fiber membranes.

12. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that the operating pressure is adjusted preferably by means of a pressure relief valve in the second retentate stream to 1 to 100 bar, preferably to 5 to 80 bar and particularly preferably to 10 to 70 bar and/or the pressure of the permeate side of the feed stream separation stage is adjusted preferably by means of a pressure relief valve on the retentate side of the permeate separation stage to 1 to 30 bar, preferably to 2 to 20 bar and particularly preferably to 2 to 10 bar.

13. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that the driving force used for the separation task is a partial pressure difference of the permeate gas between the retentate side and the permeate side in the respective membrane separation stages, the partial pressure difference being generated by a compressor in the feed stream and/or by a vacuum device in the second and/or third permeate stream and/or by a permeate-side flushing-gas stream.

14. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that the pressure of the permeate of the feed stream separation stage is identical or increased compared with the ambient pressure, meaning that there is still a partial pressure difference

for the permeate gas between retentate and permeate of the permeate separation stage and therefore a driving force is present for the case when the permeate of the permeate separation stage is at ambient pressure or subatmospheric pressure is applied.

15. Method according to any one of the preceding claims or use of an apparatus according to any of the preceding claims to purify a crude gas,
characterized in that
the crude gas stream is biogas or natural gas or air or another gas mixture comprising: carbon dioxide and methane, hydrogen and methane, carbon monoxide and methane, helium and methan, helium and nitrogen, hydrogen and carbon monoxide, permanent gas and non permanent gas, carbon dioxide and hydrocarbon or nitrogen and hydrocarbon.

Summary:

The invention relates to a specific process and apparatus for separation of gas mixtures with reduced maintenance costs.

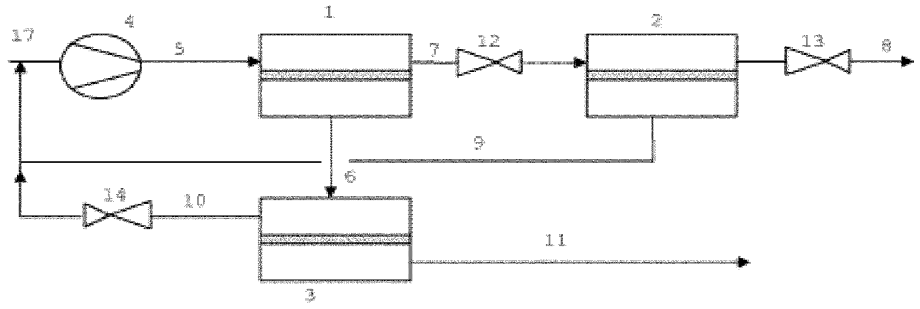


Fig. 1: Illustrative connection arrangement of several membrane modules according to invention

WIPO
WORLD
INTELLECTUAL PROPERTY
ORGANIZATION

DOCUMENT MADE AVAILABLE UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

International application number:		**PCT/EP2015/080925**
International filing date:		**22 December 2015 (22.12.2015)**
Document type:		**Certified copy of priority document**
Document details:	Country/Office:	**EP**
	Number:	**14200384.7**
	Filing date:	**29 December 2014 (29.12.2014)**
Date of receipt at the International Bureau:		**15 January 2016 (15.01.2016)**

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a),(b) or (b-*bis*)

34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland
www.wipo.int

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 July 2016 (07.07.2016)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2016/107786 A1

(51) International Patent Classification:
B01D 53/22 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2015/080925

(22) International Filing Date:
22 December 2015 (22.12.2015)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
14200384.7 29 December 2014 (29.12.2014) EP

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **EVONIK FIBRES GMBH** [AT/AT]; Gewerbepark 4, 4861 Schörfling am Attersee (AT).

(72) Inventor; and
(71) Applicant *(for US only)*: **PRISKE, Markus** [DE/US]; 852 Wildwood Ave, Mobile, AL 36609 (US).

(74) Agent: **WOLF, Oliver**; Evonik Industries AG, CI-IPM-PAT - Postcode 84/339, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments (Rule 48.2(h))*

(54) **Title**: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

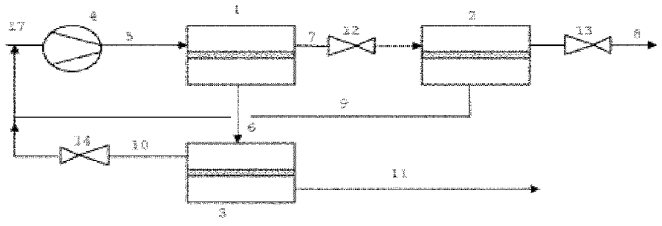


Fig. 1: Illustrative connection arrangement of several membrane modules according to invention

(57) **Abstract**: The invention relates to a specific process and apparatus for separation of gas mixtures with reduced maintenance costs.

WO 2016/107786 A1

Process for separation of gases with reduced maintenance costs

The invention relates to a specific process and apparatus for separation of gas mixtures with reduced maintenance costs.

It is generally known that gas mixtures can be separated by means of gas separation membranes because of different permeabilities of the individual gases. In one way, to produce such gas separation membranes, polymers are processed to give hollow fibers or flat membranes. The membranes are characterized by a very thin separation layer so that the permeance of the membrane is as large as possible.

As well as new membrane materials, different ways of connecting membranes have also been investigated in the prior art. A series of single-stage or multi-stage membrane interconnections for separating gases are known in the literature. By way of example, mention may be made here as literature sources of: Baker, IndEngChemRes, Natural Gas Processing with Membranes, 47 (2008); Bhide MemSci, Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas, 1998; Hhenar, MemSci Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow, 2008; EP 0 603 798; EP 0 695 574; US 5,753,011; EP 1 634 946; EP 0 596 268; US 6,565,626 B1; US 6,168,649 B1 and EP 0 799 634. The specified methods have the disadvantage that they in part include a plurality of recompression steps or that either only a high purity of the permeate gas or only a high purity of the retentate gas can be achieved.

WO 2012/00727; WO 2013/098024; WO 2014/075850; KR10-1327337; KR10-1327338; US 6,565,626 B1; US 6,168,649 B1; JP 2009-242773 A; each disclose membrane separation processes with three membrane separation stages, wherein a retentate stream from stage 3 and a permeate stream from stages 2 are recycled to the crude gas stream. WO 2012/00727; WO 2013/098024 and WO 2014/075850 represent the most optimized of all of these processes. In said patents an apparatus and a process are described which are optimized in view of product purity in combination with the lowest energy consumption. In other words, these processes provide two high pure product streams in an energy optimized way.

In recent times, however, a new problem has occurred, that is not solved in a sufficient manner by the apparatuses and processes of the prior art. The problem is that some gas separation plants are operated at sites where energy is very cheap. At such locations the focus of operators of separation plants lies on investment and maintenance costs rather than on an energy saving. No sufficient solution for this problem has been found in the prior art.

It was thus, an object of the present invention to provide apparatuses and processes for separation and purification of gas mixtures, which have the disadvantages of the prior art only to a reduced degree, if at all.

More particularly, processes and apparatuses, which are able to afford both, permeate gas and retentate gases are to be provided in high purities.

In a further specific object, these processes and apparatuses are to be advantageous in terms of costs, in particular of maintenance costs. Especially the costs for expendable materials like the membranes should be as low as possible.

In a next specific object, a process/apparatus usable with maximum universality is to be provided for any desired gas mixtures. More particularly, it should be possible to separate gas streams which are obtained in the production of biogas and natural gas, or which comprise carbon dioxide and methane in the presence of other gases such as water, hydrogen, hydrogen sulfide.

It was a further specific object of the present invention to provide a process or an apparatus, which enables purification of methane-containing crude gas streams, with reduced methane emission compared to the prior, art processes at the same throughput, and hence reduced environment pollution by this strong greenhouse gas.

Further objects, which are not stated explicitly, are evident from the overall context of the claims, description, examples and figures, which follow.

It has now surprisingly been found that the process according to claim 1 and the apparatus according to claim 2 can afford pure streams of permeate and retentate without requiring more than one compressor respectively without further purification of the permeate or retentate stream by other methods. The inventive apparatus thus enables simultaneous achievement of permeate and retentate streams in high purity. As shown in the examples, the new process, compared to the prior art processes, in particular WO 2012/00727, can be operated with a significantly reduced overall membrane capacity to obtain similar purification results. Thus, the costs for the membranes, which are expendable goods and have to be exchanged time by time, were reduced significantly.

The inventors of the present invention surprisingly found, that beside of the energy optimum, as disclosed in WO 2012/00727, a maintenance cost optimum for three-stage membrane separation exists. This can be reached by

- increasing the total gas volume recycled in sum with the second permeate stream (9) and the third retentate stream (10), in combination with

- an increase of the total membrane capacity of the retentate separation stage (2) compared to the total membrane capacities of separation stage (1) and preferably also of stage (3), and
- a specific quotient of the pressure ratios of the permeate separation stage (3) over the feed stream separation stage (1).

The examples below show the invest and maintenance cost improvement over WO 2012/00727.

The inventors further found out, that the inventive processes and apparatuses could produce high purity products even with membranes with a lower selectivity. The energy-optimized process of WO 2012/00727 requires higher selective membranes, which are more expensive.
The present invention therefore provides a process and an apparatus as claimed in claims 1 to 15, and as defined in detail in the description, examples and figure 1 below.

Before describing the present invention in detail hereinafter, some important terms are defined.

Membrane capacity as used in the present invention is defined as the product of the membrane surface and the permeance of the membrane at operating temperature that is determined for nitrogen (Grade 4.8) under standard conditions. **Standard conditions** are described in detail in section measurement methods below. **Membrane surface** respectively membrane area is the external surface of the membrane as macroscopically visible. For its determination it is assumed that the membrane does not have pores and the external surface is homogeneous and smooth. In other words, the membrane surface of a flat membrane calculates as the product of length and width of the flat sheet and the membrane surface of hollow fiber membranes calculates as the product of length and external circumference of the hollow fiber.
If membranes of identical materials are operated in different separation stages and if the operating temperature is identical, their permeance is identical. As consequence, the ratio of membrane capacities used in two separation stages correlates to the ratio of the membrane surfaces. If, however, membranes out of different materials are used in different stages and/or if different membranes are used in one stage and/or if different temperatures are used in different stages, the ratio of the capacities is usually different to the ratio of the membrane surfaces. Since such “mixed systems” are covered by the present invention, too, the “membrane capacity” is used as distinguishing feature instead of the “membrane surface”.
It is also possible in the present invention to use more than one membrane in a separation stage. Thus, the **total membrane capacity** per stage has to be calculated, which is the sum of all individual membrane capacities used in that stage.

Permeance is defined as material flow per time unit, area and differential pressure through a membrane. **Permeability** on the other hand is defined as material flow per time unit, area, differential pressure and layer thickness through a membrane.

The term **selectivity** as used and claimed in the present invention to characterize membranes, in each case is the pure gas selectivity, independent whether membranes are used to separate a two or a multigas mixture. The selectivity for hollow fiber membranes calculates as quotient of the permeances of two pure gases, and thus states how well the membrane can separate a gas mixture with regard to the two components. For flat sheet membranes, the selectivity is calculated using the permeabilities of two pure gases instead of the permeances.

Permeate refers to the overall stream obtained on the low-pressure side of the membrane, membrane module or membrane separation step. **Permeate gas** refers in each case to the component(s) enriched in the **permeate stream** relative to the respective feed stream at the membrane, at the membrane module or in the membrane separation step.

Retentate refers to the entire stream that is obtained on the high-pressure side of the membrane, membrane modules or membrane separation step, and that does not pass through the membrane. **Retentate gas** refers to the component(s) enriched in each case in the **retentate stream** relative to the respective feed stream at the membrane, at the membrane module or in the membrane separation step.

Crude gas or **crude gas mixture** or **crude gas stream (17)**refer to a gas mixture of two or more gases respectively to a stream of this gas mixture which are to be separated using the method of the present invention and/or the apparatus of the present invention. The terms “crude gas” and “raw gas” are used synonymously in the present invention.

Feed stream (5) refers to a gas stream that is supplied to the feed stream separation stage (1). This stream can correspond to raw gas stream (17), respectively to the raw gas stream (17) compressed by a compressor (4), at the start of operation of the process or apparatus of the present invention. Sometimes the raw gas comes from a sources that already has a pressure sufficient to generate the required driving force over the membranes without additional compression or otherwise generation of additional driving force, for example a vacuum device on a permeate side of a membrane separation stage or with a flushing-gas stream. In the most cases, however, the processes and apparatuses of the present invention are configured such, that a compressor, upstream of the feed stream separation stage (1) and/or at least one vacuum device in at least one of the permeate stream, are used or generate the driving force.

After recycling of the second permeate stream (9) and/or of the third retentate stream (10), the feed stream (5) is composed of the gases of the crude gas stream (17), of the second permeate stream (9) and of the third retentate stream (10). In this case, the feed stream (5) can be produced either by mixing streams (9) and/or (10) with the uncompressed crude gas stream (17), or mixing either or both with the compressed crude gas stream (17) or mixing one with the uncompressed crude gas stream (17) and one with the compressed crude gas stream (17), or by mixing streams (9) and/or

(10) with the crude gas stream (17) within the compressor. Combinations and not explicitly described alternatives for mixing procedures described above are also encompassed by the present invention.

Feed stream separation stage (1) refers to a membrane separation stage for separation of the feed stream (5) into a first permeate stream (6) and a first retentate stream (7).

Retentate separation stage (2) refers to a membrane separation stage, which may be of identical or different construction to the feed stream separation stage (1), for separation of the first retentate stream (7) into a second permeate stream (9) and a second retentate stream (8).

Permeate separation stage (3) refers to a membrane separation stage, which may be of identical or different construction to the feed stream separation stage (1) and/or the retentate separation stage (2), for separation of the first permeate stream (6) into a third permeate stream (11) and a third retentate stream (10).

The herein below described preferred and specific embodiments of the method according to the present invention and also the preferred and particularly suitable designs and also the drawings and descriptions of drawings will now be used to provide a merely illustrative further elucidation of the invention; that is, the invention is not limited to these exemplary embodiments and uses or to the particular combinations of features within individual exemplary embodiments.

Individual features indicated and/or depicted in connection with concrete exemplary embodiments are not restricted to these exemplary embodiments or to the combination with the other features of these exemplary embodiments, but can be combined where technically possible with any other versions even though these are not separately discussed in the present document.

Identical reference signs in the individual figures and illustrations of the drawings designate identical or similar components or components acting in an identical or similar manner. The depictions in the drawing also illustrate those features without reference signs, irrespective of whether such features are subsequently described or not. On the other hand, features, which are included in the present description but are not visible or depicted in the drawings, are also readily apparent to a person skilled in the art.

The method of the invention is a method for separating gases, which is carried out in an apparatus, which is also part of the invention, which comprises:

a feed stream separation stage (1), a retentate separation stage (2) and a permeate separation stage (3), and

optionally a compressor (4) arranged up-stream of the feed stream separation stage and/or at least one vacuum device, preferably a vacuum pump or blower, (15), which is not shown in the

Figures, arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage. The question whether a compressor or a vacuum device is required may depend on the pressure of the source for the raw gas. If its pressure is already high enough, to ensure a sufficient driving force, i.e. partial pressure difference, over the membranes, no additional driving force generating device is necessary. In the process of the present invention a flushing-gas stream, preferably a permeate-side flushing-gas stream, may also be used alone or in combination with the other devices to generate the necessary partial pressure difference.

The feed stream separation stage (1) separates a feed stream (5) comprising at least two components into a first permeate stream (6) and a first retentate stream (7). The retentate separation stage (2) separates the first retentate stream (7) into a second permeate stream (9) and a second retentate stream (8), and the permeate separation stage (3) separates the first permeate stream (6) into a third retentate stream (10) and a third permeate stream (11).

The process and the apparatus of the present invention are configured such, that the second retentate stream (8) may be removed as a first product or may be further processed. It is also possible to discard the second retentate stream (8) but only if the third permeate stream (11) is withdrawn as product or further processed. Analogously the third permeate stream (11) may be removed as second product or may be further processed. The third permeate stream (11), however, may also be discarded, but only in cases where the second retentate stream (8) is the desired product, which is withdrawn or further processed.

The apparatus and the process of the present invention are characterized as follows:

the second permeate stream (9) and the third retentate stream (10) are fed to the feed stream (5),

the first permeate stream (6) is preferably not subjected to a recompression,

the feed stream separation stage (1), the retentate separation stage (2) and the permeate separation stage (2) are membrane separation stages,

the process and the apparatus are configured such that the gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate (10) stream in sum totals 60 to 200 % by volume of the crude gas stream (17),

the process and the apparatus are configured such that the membrane capacity, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the measurement method section below, used in the retentate separation stage (2) in total is higher than the total membrane capacity, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the measurement method section below, used in the feed stream separation stage (1), and

the process and the apparatus are configured such, that the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio of the feed stream separation stage (1) is in a range of from 0.5 to 8.

In this context **pressure ratio over the permeate separation stage (3)** is defined as gas pressure on the retentate side divided through the gas pressure at the permeate outlet opening of the permeate separation stage (3). **Pressure ratio over the feed stream separation (1)** is defined as gas pressure on the retentate side divided through the gas at the permeate outlet opening of the feed stream separation stage (1).

The process and the apparatus of the invention allow to produce simultaneously retentate gas and a permeate gas streams, with high purity. It, however, also provides the flexibility to isolate only one gas stream with high purity, if desired. Compared to the best prior art process according to WO 2012/000727, however, the process of the present invention allows to reduce the membrane capacities, required in sum for all separation stages in the process. Thus, the investment costs and in particular the maintenance costs can be reduced significantly.

It has to be acknowledged, that the achieved reduction of the total membrane capacities is encompassed by an increased volume of the gas recycled in streams (9) and (10), which increases the operating costs. The process and the apparatus of the present invention are thus especially designed for plant sites, where energy, i.e. the operating costs, is very cheap and where the invest costs and the maintenance costs are the critical issue.

As mentioned before, the process and the apparatus of the present invention are configured such, that a special recycling rate of streams (9) and (10) is applied. To limit above described increase in the operating costs, the gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate stream (10), preferably totals 61 to 180 % by volume of the crude gas stream (17), particular preferred 61 to 150% by volume, especially preferred 62 to 100% by volume, even more preferred 63 to 85% by volume and most preferred 65 to 85% by volume.

For the present invention it is important that a special recycling rate is applied in combination with a total membrane capacity in the retentate separation stage (2), that is higher than that of the feet stream separation stage (1), respectively preferably also higher than that of the permeate separation stage (3). This is in contrast to WO 2012/000727, where all separation stages have identical membrane capacities. It is preferred that the ratio of the total capacity, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, of the membranes used in the retentate separation stage (2) to the total capacity, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, of the membranes used in the feed stream separation stage (1) is in a range of from 1.05 to 10, particular preferred of from 1.1 to 8, more preferred of from 1.2 and 7 and most preferred of from 1.5 to 6.

It is further preferred, if the ratio of the total capacity, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, of the membranes used in the retentate

separation stage (2) to the total capacity, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, of the membranes used in the permeate separation stage (3), is also in a range of from 1.05 to 10, particular preferred of from 1.1 to 8, more preferred of from 1.2 and 7 and most preferred of from 1.5 to 6.

It is in addition preferred that the feed stream separation stage (1) and the permeate separation stage (3) have total membrane capacities, in each case, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the measurement method section below, that do not differ too much. Preferably the quotient of the total capacity of the membranes used in the permeate separation stage (3) to the total capacity of the membranes used in the feed stream separation stage (1) is in a range of from 0.5 to 3, particular preferred of from 0.6 to 2, especially preferred of from 0.7 and 1.8, more preferred of from 0.8 to 1.2 and most preferred of from 0.8 to 1.

As mentioned before very good results with regard to the overall membrane capacity required can be achieved, if the process respectively the apparatus of the present invention are configured such, that the ratio of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) is in a range of from 0.6 to 7, preferably of from 0.7 to 6, particular preferred of from 0.9 to 5, especially preferred of from 1 to 5, more preferred of from 1.05 to 4 and most preferred of from 1 to 3.

The apparatus of the invention respectively used in the process of the present invention will now be described in more detail.

The apparatus of the present invention, see Figure 1 by way of example, comprises an interlinking of three membrane separation stages at least. Each stage consists of one or more physical gas separation modules, which are connected directly or indirectly in parallel and/or in series within one stage. The driving force for gas separation in the modules is a partial pressure difference of the permeate gas created between the retentate and permeate sides in the respective membrane separation stage. As mentioned before, the driving force can be generated by the raw gas stream (17) itself respectively the feed stream (5), i.e. combined raw gas stream (17) and recycling streams (9) and/or (10), if the raw gas stream (17) has sufficient pressure. In most cases, however, the partial pressure differential will be generated either by means of a compressor (4) arranged up-stream of the feed stream separation stage, i.e. on the feed side of the feed stream separation stage (1) and/or by means of at least one, preferably one or two, vacuum device(s) (15)(not shown in Fig. 1), arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage (1), the retentate separation stage (2) and/or the permeate separation stage (3). Preferably vacuum devices (15) are located in the second permeate stream (9) on the permeate side of the retentate separation stage (2) and/or in the third permeate stream (11) on the permeate side permeate separation stage (3). It may optionally be advantageous, in one or more of the membrane

separation stages, to generate or to enhance the partial pressure difference by means of a purge gas stream, preferably a permeate-side purge gas stream.

In a preferred configuration of the present invention, a compressor (4) brings the crude gas stream (17) or a mixture of the crude gas stream (17) and of the second permeate stream (9), as a whole or part, and/or the third retentate stream (10), as a whole or part, to the desired pressure in the range from 5 to 100 bar, but preferably to a pressure of 9 to 75 bar. The compressed stream represents the feed stream (5) or is combined downstream of the compressor (4) with the whole or part of the second permeate stream (9) and/or the third retentate stream (10) to form feed stream (5).

The raw gas stream (17) at the start of operation of the apparatus or the process of the invention or the feed stream (5) may be introduced into the feed stream separation stage (1). The process and the apparatus of the present invention, however, may also be configured such, that the raw gas stream (17) and/or the feed stream (5) and/or a stream in an intermediate stage between raw gas stream (17) and final feed stream (5) is subjected to a pretreatment upstream of the feed stream separation stage (1). A preferred pretreatment step may be a purification step; particular preferred a dehumidification step or a desulfurization step. Another preferred pretreatment step may be a temperature adjustment step of the gas stream. Several options for pretreatment steps upstream, of the feed stream separation stage (1) are known in the art and can easily be added to the process or apparatus by a man skilled in the art. For example in KR10-1327337 and in KR10-1327338 such steps are described. The two Korean patents also describe further variants of a three stage membrane separation process wherein energy or heat generated for example in the compression stage is used in such pretreatment steps or further processing steps of streams (8) and/or (11). Analogue modifications of the process and apparatus of the present invention are also possible. These documents are therefore incorporated by reference in their entirety.

In the feed stream separation stage (1), a pre-separation of the gas mixture of the feed stream (5) into more easily permeating components (permeate gas A), which pass mainly into the permeate of the first stage, and components which permeate less quickly (retentate gas B), which are predominantly retained by the membrane and are enriched in the retentate, is obtained.

The process according to the invention or the inventive apparatus is notable in that it is preferably configured such that the concentration of at least one permeate gas of the feed stream separation stage (1), after recycling of the second permeate stream (9) and of the third retentate stream (10), is increased in the feed stream (5), preferably by at least 2 percent points, particular preferred by 2 to 40 percent points, more preferably by 2 to 30 percent points and most preferably by 3 to 25 percent points, in each case compared to the concentration in the crude gas stream (17). The increase may depend on the composition of the crude gas stream (17) and is particularly high in the case of low concentrations of a permeate gas (10 to 20 Vol. %). Preferably, the increase in

concentration of one of the permeate gases is between 2 and 40 percent points, more preferably between 4 and 25 percent points , when the content of the permeate gas in the crude gas stream (17) is between 25 and 75 Vol. % respectively between 9 and 25 percent points if the content of the permeate gas in the crude gas stream (17) is between 25 and 55 Vol. %. This is because the inventors have found that the yield of retentate gas in the overall process increases and hence the loss of retentate gas decreases when the concentration of the permeate gas in the feed stream separation stage (1) is increased.

The cut in the separation stage for a concentration of 50% of a component A or of a permeate gas A in the feed stream (5) to be purified is between 10 and 60%, preferably between 15 and 55% and more preferably between 10 and 50%. In a particularly preferred embodiment of the present invention, the process according to the invention or the inventive apparatus is therefore configured such that the content of permeate gas(es) of the feed stream separation stage (1) in feed stream (5) is greater than or equal to 40% by volume, preferably more than 45% by volume and very particularly more than 50% by volume, based on the volume of the feed stream (5), after recycling of the second permeate stream (9) and of the third retentate stream (10).

This increase in concentration of the permeate gases in the feed stream (5), as already explained, increases the efficiency of the feed stream separation stage (1), which in turn has the result that less retentate gas B passes into the first permeate stream (6). This in turn increases the efficiency of the permeate separation stage (3) and ensures that less unwanted retentate gas passes into the third permeate stream (10) here too. Especially in the case of separation of methane-containing crude gases, this leads to the advantage that the unwanted emissions of methane, which is harmful to the climate, were reduced significantly.

In general, it can be stated that, in the feed stream separation stage (1), preferably 20 to 100%, more preferably 40 to 70%, of component A or of a permeate gas A are transferred from the feed stream (5) to the permeate.

The retentate of the feed stream separation stage (1), optionally with pressure reduction by an optionally present pressure-reducing valve (12), or with a pressure increase, is supplied by means of the first retentate stream (7) to the retentate separation stage (2) in which the fine purification is effected. On the retentate side of the retentate separation stage (2), i.e. in the second retentate stream (8), there is preferably a pressure-reducing valve (13), by means of which the main pressure in the system (operating pressure of separation stages (1) and (2) = retentate pressure of stages (1) and (2)) can be maintained and kept constant. The content of the less easily permeating components or of a retentate gas B is increased further in the retentate separation stage (2), such that the content of component B or of a retentate gas B in the second retentate stream (8) can be more than 90%, preferably more than 95% and more preferably more than 97%. In a particularly preferred variant, the process according to the invention or the inventive apparatus is thus notable

in that at least 95%, preferably at least 97%, more preferably at least 99% and most preferably at least 99.5% of the retentate component of the feed stream separation stage (1) which has been introduced into the apparatus with the crude gas stream (17) is obtained in the second retentate stream (8).

As mentioned before, it is possible that the second retentate stream (8) can be further processed, for example further purified or modified or mixed with other gases or liquefied. Such technologies are well known in the art and combination of such technologies with the process and apparatus of the present invention are part of this invention, too.

The stage cut of retentate separation stage (2) is preferably between 10 and 80% and more preferred between 30 and 70% for a gas mixture consisting of 50 % by Vol. of component A and 50 % by Vol. of Component B in the raw gas stream (17).

The permeate of the feed stream separation stage (1) which has been greatly enriched with component A or a permeate gas A is supplied by means of the first permeate stream (6) to the permeate separation stage (3). If necessary, it is possible by means of a pressure-reducing valve (14) in the retentate stream (10) of the permeate separation stage (3), i.e. the third retentate stream (10), to prevent the pressure of the permeate of the feed stream separation stage (1) from declining to ambient pressure (see fig. 1). The quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (1) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (3) is preferably adjusted via pressure-reducing valve (14) in the retentate stream (10). Preferred values for said pressure ratio are given above.

In this way, the driving force for the permeate separation stage (3) can be maintained. The permeate separation stage (3) preferably produces a permeate with a content of component A or of a retentate gas A of greater than 95%, preferably greater than 97% and more preferably greater than 99%. The permeate gas enriched in the third permeate stream (11) can be withdrawn as product from the apparatus or process of the invention. Alternatively it can be further processed, for example further purified or modified or mixed with other gases or liquefied. Such technologies are well known in the art and combination of such technologies with the process and apparatus of the present invention are part of this invention, too. For example in KR10-1327337; KR10-1327338 and JP 2009-242773 A processes for further treatment of the third permeate stream (11), that can be combined with the process of the invention, are disclosed.

In a particularly preferred embodiment, the inventive apparatus is configured such that not more than 5%, preferably not more than 3%, more preferably not more than 1% and most preferably not more than 0.5% of the retentate component B of the feed stream separation stage (1) introduced into the apparatus with the crude gas stream (17) is comprised in the third permeate stream (11).

Stage cut for permeate separation stage (3) is preferably between 60 and 97% and especially preferably between 70 and 95% for a 50 : 50 mixture of components A and B in the raw gas stream (17).

The second permeate stream (9) and the third retentate stream (10) are recycled, supplied to the feed stream (5) and reprocessed. This can, as already explained above, be effected in different ways and may depend, for example, on whether a compressor (4) or even a multistage compressor (4) is used. In the case of a one-stage compressor (4), streams (9) and (10) are preferably supplied to the suction side of the compressor (4) (see fig. 1). If a multistage compressor is used, it is preferable that streams (9) and (10) are introduced into the compressor between two compression stages. In a preferred embodiment streams (9) and (10) are recycled without total decompression into an elevated compression stage of the compressor (4) and/or the permeate of the second stage is recycled into an elevated compression stage of the compressor (4).

As already explained, it is particularly advantageous when a multistage compressor (4) is used. This is because it is possible in this case to dispense with a complete decompression of the retentate of the permeate separation stage (3), since the retentate of the permeate separation stage (3) can be fed in between two compressor stages of the compressor (4).

Since the retentate separation stage (2), in the case of decompression to feed pressure, would generally be operated in the selectivity-limited range, it may be advisable to decompress the second permeate stream (9) merely to a higher pressure level of a multistage pressure-increasing unit, i.e. of a multistage compressor (4), since this reduces the operating costs for the compression unit without distinctly worsening the separation outcome. In a particularly preferred embodiment of the present invention, therefore, a multistage compressor (4) is used and the gas streams (9) and (10) are supplied to this compressor in each case between two compression stages.

The process according to the invention or the inventive apparatus is notable particularly in that it is configured such that the gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate stream (10) totals 60 to 200 % by volume of the volume of the crude gas stream (17). Preferred ranges are given above. The control of the volume of the gas streams to be recycled can be controlled, for example, through selection of the respective membrane modules in the membrane separation stages (1) to (3) or by the pressures in the system or by the flows.
The first permeate stream (6) is preferably conducted such that the feed pressure of the permeate separation stage (3), preferably by means of a pressure-reducing valve (14) on the retentate side of the permeate separation stage (3), is between 1 and 30bar, preferably between 2 and 20 bar and more preferably 2 and 15bar.

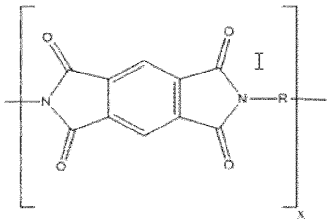
As already mentioned, the inventive apparatus may comprise one or more pressure-reducing valves (12), (13) or (14). In a preferred embodiment, preferably by means of a pressure-reducing

valve (14), it is ensured that the pressure drop over the feed stream separation stage (1) is restricted to between 1 and 30bar, preferably between 2 and 20bar, more preferably between 2 and 10bar.

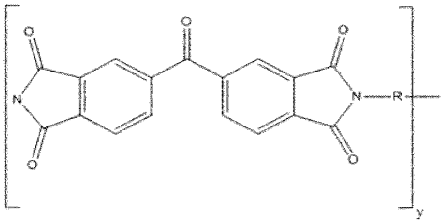
Simultaneously or alternatively, preferably by means of a pressure-reducing valve (13), it is ensured that the pressure drop over the feed stream separation stage (1) and the retentate separation stage (2), is restricted to 1 and 100bar, preferably between 5 and 80bar and more preferably between 10 and 70bar.

The inventive apparatus or the process according to the invention can in principle be implemented with all membranes which are capable of separating binary gas mixtures or multigas mixtures. The membrane materials used are preferably but not exclusively polymers. Useful polymers in the separation-active layer are more preferably polyimides, polyetherimides, polyaramides, polybenzoxazoles, polybenzothiazoles, polybenzimidazoles, polyamides, polysulfones, cellulose acetates and derivatives, polyphenylene oxides, polysiloxanes, polymers with intrinsic microporosity, mixed matrix membranes, facilitated transport membranes, polyethylene oxides, polypropylene oxides, carbon membranes or zeolites, or mixtures thereof.

Particularly preferred membranes include as materials for the separation-active layer, or as a material for the complete membrane, a polyimide consisting of the monomer units A and B, wherein

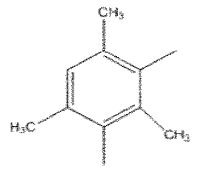


(A)

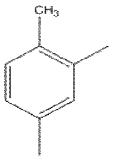


(B)

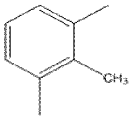
with $0 \leq x \leq 0.5$ and $1 \geq y \geq 0.5$ and wherein R corresponds to one or more, identical or different radicals selected from the group consisting of the radicals L1, L2, L3 and L4



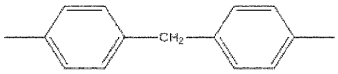
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

It is particularly preferable for a polymer to be used where x = 0, Y = 1 and R is 64 mol% L2, 16 mol% L3 and 20 mol% L4. This polymer is available from Evonik Fibres GmbH under the name P84 or P84 type 70 (CAS numbers 9046-51-9). Another polymer with specific preference is a polymer having the composition x = 0.4, y = 0.6 and R being 80 mol% L2 and 20 mol% L3. This polymer is available from Evonik Fibres GmbH under the name P84HT or P84 HT 325 (CAS numbers 134119-41-8). It is similarly preferable to use mixtures of said polyimides.

Membranes made of the preferred polyimides are available from Evonik Fibres GmbH under the name Sepuran. A process for producing these preferred membranes is disclosed in WO 2011/009919 A1. Membranes disclosed in this *Offenlegungsschrift* can always be used with preference in the method of the present invention. To avoid pure repetition, the content of this patent application is hereby incorporated herein in its entirety by reference. It was found that these membranes gave very good separation outcomes.

The membranes are preferably used in the form of hollow fiber membranes and/or flat membranes. The membranes are assembled into modules, which are then used in the separation task. The modules used may be all gas separation modules known in the prior art, for example but not exclusively hollow fiber gas separation modules, spiral-wound gas separation modules, cushion gas separation modules or tube bundle gas separation modules.

Preferably the gas separation membrane modules have a pure gas selectivity for CO_2/CH_4 of at least 10, preferably at least 15, more preferably at least 20, especially preferred 20 to 100, even more preferred of at least 20 to 80 and most preferred 40 to 70. Compared to the prior art process according to WO 2012/000727, which is operated under energy optimized conditions, the process and the apparatus of the present invention are intended for use under minimized invest and maintenance cost aspects. Thus, it is preferred in the present invention to use membranes with lower selectivities compared to WO 2012/000727. Examples 1.1 and 1.2 below show that this concept works well. Nevertheless, it is also possible to use membranes with higher selectivities in the process and apparatus of the present invention as shown in the other examples.

The process according to the invention / the inventive apparatus have the particular advantages that there is no need for any additional purification of the permeate and/or retentate streams (11) or (8) for many applications. For example, in the case of purification of biogas or natural gas (= removal of carbon dioxide from methane), there is no longer any need for a pressure swing adsorption or amine scrubbing for fine purification of the retentate, and so it can be fed into the natural gas grid. Nevertheless, as mentioned above, additional purification or further processing steps may follow after the process or apparatus of the present invention. As mentioned before, the fact that there is no need for further treatment of streams (8) and (11) does not exclude such steps from the scope of the present invention.

The method/apparatus of the present invention can be used to produce, at one and the same time, a pure retentate stream (8) and a pure permeate stream (11) in biogas and natural gas purification. CO_2 can therefore be released into the atmosphere without great losses of methane and without major impairment of the environment, without any need for further treatment of the gas by a catalytic or thermal after burn or utilization in a combined heat and power plant. No capital expenditure on further plant facilities is accordingly required, which leads to a more economical purification process for biogas and natural gas.

A further advantage is considered to be that the process according to the invention / the inventive apparatus needs a much lower level of apparatus complexity and energy expenditure than the known prior art processes.

Especially through the combination of the inventive features of control of the volume of the recycled streams (9) and (10), increased membrane capacity in the retentate separation stage (2) compared to that of the feed stream separation stage (1) and preferably also to that of the permeate separation stage (3) and of the quotient of the pressure loss over the permeate separation (3) stage to the pressure loss over the feed stream separation stage (1) an apparatus or a process much superior with regard to invest and in particular to maintenance costs, compared to the prior art processes can be provided.

The inventive apparatus or the process according to the invention can especially be used for separation of biogas or natural gases or air or other gas mixtures comprising: carbon dioxide and methane, hydrogen and methane, carbon monoxide and methane, helium and methan, helium and nitrogen, hydrogen and carbon monoxide, permanent gas having a boiling point less than 110 Kelvin at 1 atm and non permanent gas having a boiling point above or equal to 110 Kelvin at 1 atm, carbon dioxide and hydrocarbon or nitrogen and hydrocarbon.

Measurement methods:

Selectivity of Membranes

Gas permeabilities are reported in barrers (10^{-10} $cm^3.cm^{-2}.cm.s^{-1}.cmHg^{-1}$). Permeances of hollow fiber membranes to gases are reported in GPU (Gas Permeation Unit, 10^{-6} $cm^3.cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$).

Flat Membranes

For determination of the selectivity of flat membranes permeabilities to pure gases are measured by the pressure rise method. A flat sheet film between 10 and 70 μm in thickness has a pure gas applied to it from one side. On the other side, the permeate side, there is a vacuum (ca. 10^{-2} mbar) at the start of the test. Then, pressure rise on the permeate side over time is recorded.
The polymer's permeability can be computed by the following formula:

$$P = \frac{V_{dead}.MW_{gas}.l}{\rho.R.T.A.\Delta p}.\frac{dp}{dt}.10^{10}$$

P … Permeability in barrers (10^{-10} $cm^3.cm^{-2}.cm.s^{-1}.cmHg^{-1}$)
V_{dead} … Volume of permeate side in cm^3
MW_{gas} … Molar mass of gas in $g.mol^{-1}$
l … Thickness of film in cm
ρ … Density of gas in $g.cm^{-3}$
R … Gas constant in $cm^3.cmHg.K^{-1}.mol^{-1}$
T … Temperature in kelvins (room temperature, ~23°C)
A … Area of film in cm^2 (~12 cm^2)
Δp … Pressure difference between feed and permeate side in cmHg
dp/dt . Pressure rise per time on permeate side in $cmHg.s^{-1}$

The selectivity of the flat membrane according to the present invention for various pairs of gases is a pure-gas selectivity. It is calculated from the ratio of permeabilities of the pure gases as follows:

$$S = \frac{P_1}{P_2}$$

S … pure gas selectivity

P_1 … permeability of gas 1

P_2 … permeability of gas 2

Hollow fiber membranes

The permeance of hollow fibers is measured using a volume rise method. For this, the flux (at standard temperature and standard pressure) at the permeate site at constant pressure is measured.

For hollow fibers it is necessary to measure the permeance P/l since the thickness of the separating layer is unknown. The permeance is computed by the following formula:

$$P/l = \frac{Q(STP)}{R.T.A.\Delta p}.10^6$$

P/l … permeance in GPU (gas permeation units. 10^{-6} $cm^3.cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$)

Q … gas flux of permeate side in cm^3 (STP)/s

R … gas constant in $cm^3.cmHg.K^{-1}.mol^{-1}$

T ... temperature in kelvins (room temperature, ~23°C)

A … membrane surface, i.e. external area as defined above, of hollow fiber in cm^2 (between 60 and 80 cm^2)

Δp … pressure difference between feed and permeate side in cmHg

The selectivity of the hollow fiber membrane according to the present invention for various pairs of gases is a pure-gas selectivity. It is calculated from the permeances of the pure gases as follows:

$$S = \frac{P_1}{P_2}$$

S … pure gas selectivity

P_1 … permeance of gas 1

P_2 … permeance of gas 2

The examples which follow are intended to illustrate and describe the present invention in detail, but do not restrict it in any way.

Membrane capacity

The calculation method as well as the reference gas and the standard conditions are described below.

Hollow Fiber Membranes:

The membrane capacity of the hollow fiber membrane (HFM) calculates as follows:

$$Capactity_{(HFM)} = Permeance_{(HFM)} * Surface_{(HFM)}$$

Wherein the $permeance_{(HFM)}$ is tested under the following standard conditions:

Reference gas:	Nitrogen, Grade 4.8
Temperature:	instead of room temperature as applied above for the permeance measurement to calculate the selectivities; for the capacity calculation, the permeance is determined at the average operating temperature of the membrane, which is usually the operating temperature of the separation stage
Retentate pressure:	11 bara
Permeate pressure:	1.1 bara

and the $surface_{(HFM)}$ correlates to the external membrane surface as defined in the definitions section in this disclosure.

Flat Membranes:

The membrane capacity of the flat membranes (FM) calculates as follows:

$$Capactity_{(FM)} = Permeance_{(FM)} * Surface_{(FM)}$$

Wherein the $permeability_{(FM)}$ is tested under the following standard conditions:

Reference gas:	Nitrogen, Grade 4.8
Temperature:	instead of room temperature as applied above for the permeability measurement to calculate the selectivities; for the capacity calculation, the permeability is determined at the average operating temperature of the membrane, which is usually the operating temperature of the separation stage
Retentate pressure:	11 bara
Permeate pressure:	1.1 bara

The permeance is then calculated by dividing the permeability through the thickness of the FM. The $surface_{(FM)}$ correlates to the external membrane surface as defined in the definitions section in this disclosure.

The examples provided below are intended to illustrate the invention in more detail for a deeper understanding. They must not be construed in any way to limit the scope of the present invention.

Examples:

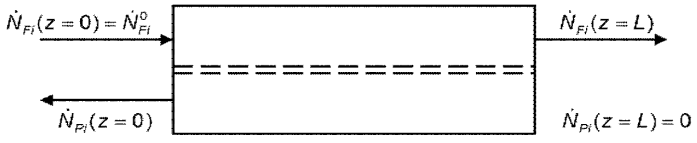
In all examples and reference examples the membrane capacity relates to nitrogen (Grade 4.8) und were measured under the standard conditions described above.

General Description of the simulation:

The simulation is based on the following assumptions:

- Steady state
- Ideal gas
- Ideal counter current in the membrane module
- No viscosity effects (no pressure loss on retentate or permeate flow)
- No sweep gas
- Constant temperature within each separation stage. Unless otherwise stated all separation stages in the examples are operated at identical temperatures.

The simulation is done as follows:
The following scheme of two flow channels separated by a membrane (double dotted line) was used to derive the equations needed for the simulation. NFi is a molar flow of component i at the high pressure side of the membrane. NPi is a molar flow of component i at the low pressure side of the membrane. Regarding to this scheme a feed entering the membrane is the sum of all molar component flows NFi (z=0) entering the membrane. Consequently, the retentate flow exiting the membrane is the sum of all molar component flows NFi (z=L). The permeate flow exiting the membrane is the sum of all molar component flows NPi (z=0). As there is no sweep flow entering the membrane on the opposite side of the permeate outlet these molar component flows NPi (z=L) are set to be zero.



The local molar flow of a component i through the membrane is its molar permeance Pi times the membrane area Udz times its local driving force, the local difference in partial pressure between feed and permeate side. pF and pP are the feed and the permeate pressure. The local molar concentration of component i on the feed or permeate side can be derived dividing the local molar

feed or retentate flow of component i by the sum of all local molar component flows. From this the following set of equations can be derived.

$$\frac{d\dot{N}_{Fi}}{dz} = -\dot{P}_i \cdot U\left(\frac{\dot{N}_{Fi}}{\sum_j \dot{N}_{Fj}} \cdot p_F - \frac{\dot{N}_{Pi}}{\sum_j \dot{N}_{Pj}} \cdot p_P\right)$$

$$\frac{d\dot{N}_{Pi}}{dz} = \dot{P}_i \cdot U\left(\frac{\dot{N}_{Fi}}{\sum_j \dot{N}_{Fj}} \cdot p_F - \frac{\dot{N}_{Pi}}{\sum_j \dot{N}_{Pj}} \cdot p_P\right)$$

Including the boundary conditions described above the equations was solved in software Aspen Custom Modeler (ACM), however, other softwares like MATLAB, , MathCad can also be used.

Reference Example 1:

The Comparative-Example of WO 2012/000727 A1 was reproduced. Characteristics of this example are:

- A recycled gas volume in sum of 86.7%
- Identical membrane capacities in all three separation stages
- A quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) of 1.0.
- Membrane selectivity for CO_2/CH_4 = 20 in all separation stages

Thus, the reference example differs from the present invention in that the membrane capacities are identical in all three stages.

Example 1.1:

Reference Example 1 was adopted in an inventive manner, i.e. the “recycling rate”, the “membrane capacity” of the retentate separation stage (2) and the “quotient of the pressure ratios of separation stage (3) over separation stage (1)” were increased. The recycling rate and the purities of product streams (8) and (11), however, were chosen identical respectively nearly identical to

In detail:

A crude gas mixture of 50 Vol. % methane and 50 Vol. % carbon dioxide, which corresponds approximately to a biogas mixture, was introduced into a mixing chamber (not shown in FIG. 1), fed via stream (17) to compressor (4) and compressed. After a first cycle, stream (17) was combined with recycled gas streams (**9**) and (**10**), fed to compressor (4) and compressed. After the steady state was reached, compressed gas stream (5), having a temperature of 20° C, was applied to feed stream separation stage (**1**) at flowrate of 3.53 m^3/h. The recycling rate via streams (9) and (10) in

sum was 98 % by volume of the crude gas stream (17). The operating pressure of the system was 18.2 bara.

The membrane capacity of the retentate separation stage (2) was 2.29 times higher than that of the feed stream separation stage (1) and 2.19 times higher than that of the permeate separation stage (3). The quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) was 2.2.

These settings lead to a retentate (8) of the retentate separation stage (**2**) having a content of 98.5 Vol. % methane and 1.5 Vol. % carbon dioxide, analogue to Reference Example 1. 0.892 m^3/h of this mixture leaves retentate separation stage (**2**) via stream (8). The permeate (9) of retentate separation stage (**2**) had a volume flow rate of 1.631 m^3/h with a methane content of 19.7 Vol. % and a carbon dioxide content of 80.3 Vol. %, and was recycled via the second permeate stream (**9**) into the mixing chamber and compressed again by the compressor (**4**).

The retentate (7) of the feed stream separation stage (**1**) had a volume flow rate of 2.52 m^3/h with a carbon dioxide content of 52.4 Vol. % and a methane content of 47.6 Vol. %, and was fed via the first retentate stream (**7**) into the retentate separation stage (**2**). The permeate (6) of feed stream separation stage (**1**) had a volume flow rate of 1.00 m^3/h with a carbon dioxide content of 93.1 Vol. % and a methane content of 6.9 Vol. %, and was fed via the first permeate stream (**6**) into the permeate separation stage (**3**).

The pressure drop over feed stream separation stage (**1**) did not extend to ambient pressure, but was limited to 6.4 bara by a reducing valve (**14**) on the retentate side of permeate separation stage (**3**). Thus, a third permeate stream (**11**) having a volume flow rate of 0.888 m^3/h, with a composition of 98.7 Vol. % carbon dioxide and only 1.3 Vol. % methane, was obtained. The composition of permeate stream (11) is nearly identical with Reference Example 1, where the carbon dioxide content is 99 Vol. %. The third retentate stream (**10**) from the permeate separation stage (**3**) had a volume flow rate of 0.113 m^3/h with a composition of 51.3 Vol. %% methane and 48.7 Vol. % carbon dioxide and was recycled.

As mentioned above, Example 1.1 differs from Reference example 1 in that the “recycling rate”, the “ratio of membrane capacity of stage (2) to stage (1) respectively of stage (2) to stage (3)” and the “quotient of the pressure ratio” were increased. The effect was, that the total membrane capacity, in sum for all three separation stages, of Example 1.1 was 14.9 % lower than in Reference Example 1. In other words, in the inventive set-up of the apparatus respectively process, invest cost could be reduced because the required total membrane capacity could be reduced.

Example 1.2

Reference Example 1 was reproduced again, however, in Example 1.2 only the parameters , "ratio of membrane capacity of stage (2) to stage (1) respectively of stage (2) to stage (3)" and the "quotient of the pressure ratio" were increased. In contrast to Example 1.1, the "recycling rate" was chosen identical to Reference Example 1 in order to show, what happens, if only two parameters were modified in an inventive manner.

The process parameters of Example 1.2 are summarized in Table 1 and 2 below:

Table 1

Stream number	17	5	6	7	8	9	10	11
press [bar]	1.01	18.2	6.1	18.2	18.2	1.01	6.1	1.01
flow [m^3/h]	1.78	3.32	1.04	2.28	0.89	1.39	0.15	0.89
T [°C]		20						
CH_4 [Vol.%]	50	38.2	7.9	52.1	98.5	22.2	46.6	1.4
CO_2 [Vol.%]	50	61.8	92.2	47.9	1.5	77.8	53.4	98.7

Table 2:

Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	86.7 %
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	1.97
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	1.92
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.0
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	6.0
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	2.0
Purity CH_4 in Stream (8)	98.5
Purity CO_2 in Stream (11)	98.7

In Example 1.2 a total saving of 14.5 % of membrane capacity, in sum for all three separation stages, compared to Reference Example 1, was achieved.

This shows that the increase of the membrane capacity of separation stage (2) has a significant impact on the reduction of the total membrane capacity needed. Compared to Example 1.1, Example 1.2 shows, that an additional reduction of the overall required membrane capacity could be achieved if the recycling rate is increased, too.

Comparative Example 1:

In Comparative Example 1 Reference Example 1 was modified in a none inventive manner. In particular, the "recycling rate" was reduced to 49 Vol. % of the crude gas stream (17). In addition, the membrane capacity of the retentate separation stage (2) was reduced, i.e. was lower than that of the feed stream separation stage (1) and 1 of the permeate separation stage (3). The "quotient of pressure ratios" was not modified, i.e. was identical to Reference Example 1.

The process parameters of Comparative Example 1are summarized in Table 3 and 4 below:

Table 3

Stream number	17	5	6	7	8	9	10	11
press [bar]	1.01	18.2	4.2	18.2	18.2	1.01	4.2	1.01
flow [m^3/h]	1.78	2.65	1.33	1.31	0.88	0.43	0.44	0.90
T [°C]		20						
CH_4 [Vol.%]	50	48,6	16,0	81,7	98,5	47,4	43,9	2,5
CO_2 [Vol.%]	50	51,4	84,0	18,3	1,5	52,6	56,1	97,5

Table 4:

Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	49%
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	1.54
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	1.66
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	4.3
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	4.2
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.0
Purity CH_4 in Stream (8)	98.5%
Purity CO_2 in Stream (11)	97.5%

As indicated before, Comparative Example 1 represents a modification of Reference Example 1 to the opposite direction compared to the present invention. It was found, that the membrane capacity, in sum for all three separation stages, required in Comparative Example 1, compared to Reference Example 1, was increased by 7.5 %. In addition to Examples 1.1 and 1.2 were it was shown, that an inventive set-up leads to a significantly decrease in membrane capacity, Comparative Example 1 shows, that a non-inventive modification of the prior art even increases the required membrane capacity, i.e. causes an increase in maintenance costs, instead of savings.

Reference Example 2:

Example 1 of WO 2012/000727 A1 was reproduced. Characteristics of this example are:

- A recycled gas volume in sum of 31.2 %
- Identical membrane capacities in all three separation stages
- A quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) of 1.34.
- Membrane selectivity for CO_2/CH_4 = 45 in all separation stages

Example 2:

Reference Example 2 was modified in that the "recycling rate" was increased to 71% and the "membrane capacity of stage (2)" as well as the "quotient of pressure ratios" were increased, too. The operating temperature in all separation stages was 20°C. Details of the process parameters are given in Tables 5 and 6 below:

Table 5

Stream number	17	5	6	7	8	9	10	11
press [bar]	1.01	18.4	5.95	18.4	18.4	1.01	5.95	1.01
flow [m^3/h]	1	1.707	0.536	1.171	0.506	0.665	0.042	0.494
T [°C]		20						
CH_4 [Vol.%]	50	35.2	3.3	49.8	98.5	12.7	38.3	0.3
CO_2 [Vol.%]	50	64.8	96.7	50.2	1.5	87.3	61.7	99.7

Table 6:

Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	71%
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	2.38
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	2.23
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.1
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	5.9
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.9
Purity CH_4 in Stream (8)	98.5%
Purity CO_2 in Stream (11)	99.7%

Due to the inventive modifications, the total membrane capacity required in Example 2 could be reduced, compared to Reference Example 2, by 15 %.

Examples 1.1 and 1.2, with a membrane selectivity for CO_2/CH_4 of 20, and Example 2 with a selectivity for CO_2/CH_4 of 45 confirm, that the inventive apparatus and process set-up leads to improvements of the required overall membrane capacity for low as well as for higher selective membranes. In Example 5 below it will be demonstrated, that even membranes with a selectivity of 70 for CO_2/CH_4 can be used in the process of the invention. In all cases reduced invest and maintenance costs were achieved compared to a non-inventive three-stage separation process.

Reference Example 3:

Example 3 of WO 2012/000727 A1 was reproduced. Characteristics of this example are:

- A recycled gas volume in sum of 41.7 %
- Identical membrane capacities in all three separation stages
- A quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage (3) to the pressure ratio over the feed stream separation stage (1) of 1.33.
- Membrane selectivity for CO_2/CH_4 = 45 in all separation stages
- A vacuum pump was used in permeate stream (9)

Example 3

Reference Example 3 was modified in that the “recycling rate” was increased to 77% and the “membrane capacity of stage (2)” as well as the “quotient of pressure ratios” were increased, too. The operating temperature in all separation stages was 20°C. Details of the process parameters are given in Tables 7 and 8 below:

Table 7

Stream number	17	5	6	7	8	9	10	11
press [bar]	1.01	14.5	5.15	14.5	14.5	0.2	5.15	1.01
flow [m^3/h]	1	1.772	0.531	1.241	0.506	0.735	0.037	0.494
T [°C]		20						
CH_4 [Vol.%]	50	32.5	3.0	45.1	98.5	8.4	38.9	0.3
CO_2 [Vol.%]	50	67.5	97.0	54.9	1.5	91.7	61.1	99.7

Table 8:

Total gas volume recycled in streams (9) and (10) compared to the volume of the crude gas stream (17)	77%

Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (1)	1.84
Ratio of membrane capacity in stage (2) compared to stage (3)	1.79
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	2.8
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	5.1
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.8
Purity CH_4 in Stream (8)	98.5%
Purity CO_2 in Stream (11)	99.7%

Caused by the inventive modifications a saving of 8 % of the total membrane capacity compared to Reference 3 was achieved. Thus, the process of the invention also works with a vacuum pump in a permeate stream.

Example 4 and Comparative Example 4

Example 4 and Comparative Example 4 are intended to show that the inventive process and apparatus also works with a gas mixture with high CH_4 and low CO_2 content. The operating temperature in all separation stages was 25°C. In both examples an apparatus according to Figure 1 was used. The parameters of the simulations are given in Table 9 below:

Table 9:

Feature	Example 4	Comp. Ex. 4
Crude gas composition [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	75 to 25	75 to 25
Membrane Selectivity CO_2/CH_4	20 in all stages	20 in all stages
Operating Pressure [bar]	17	17
Pressurizing device	Compressor	Compressor
Flow rate stream (5) at steady state [m^3/h]	1.695	1.495
Recycling Rate in sum of streams (9) and (10)	70	49
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (1)	2.58	1.0
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (3)	2.38	1.0
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.9	5.0
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	4.3	3.4
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.1	0.7
Composition stream (8) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	97 to 3	97 to 3
Flow rate of stream (8) [m^3/h]	0.767	0.764
Composition stream (9) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	28.4 to 71.6	42.4 to 57.6
Flow rate stream (9) [m^3/h]	0.611	0.297
Composition stream (7) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	66.6 to 33.4	81.75 to 18.25
Flow rate stream (7) [m^3/h]	1.378	1.061
Composition stream (6) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	14.6 to 85.4	22.4 to 77.6

Flow rate stream (6) [m^3/h]	0.317	0.434
Composition of stream (10) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	48.4 to 51.6	44.7 to 55.3
Flow rate of stream (10) [m^3/h]	0.084	0.198
Composition of stream (11) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	2.5 to 97.5	3.7 to 96.3
Flow rate of stream (11) [m^3/h]	0.233	0.236

The total membrane capacity required in Example 4 was 12.4 % below that of Reference Example 4. Accordingly, the process and apparatus of the invention is beneficial also for gas mixtures with a high methane content.

Example 5 and Comparative Example 5

Example 5 and Comparative Example 5 are intended to show that the inventive process and apparatus also works with high selective membranes. The operating temperature in all separation stages was 25°C. In both examples an apparatus according to Figure 1 was used. The parameters of the simulations are given in Table 10 below:

Table 10:

Feature	Example 5	Comp. Ex. 5
Crude gas composition [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	45 to 55	45 to 55
Membrane Selectivity CO_2/CH_4	70 in all stages	70 in all stages
Operating Pressure [bar]	17	17
Pressurizing device	Compressor	Compressor
Flow rate stream (5) at steady state [m^3/h]	1.625	1.311
Recycling Rate in sum of streams (9) and (10)	62	31
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (1)	1.9	1.0
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (3)	1.9	1.0
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	2.9	3.6
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	5.8	4.6
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	2	1.3
Composition stream (8) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	97 to 3	97 to 3
Flow rate of stream (8) [m^3/h]	0.463	0.463
Composition stream (9) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	92.8 to 7.2	13.7 to 86.3
Flow rate stream (9) [m^3/h]	0.597	0.256
Composition stream (7) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	46.4 to 53.6	67.35 to 32.65
Flow rate stream (7) [m^3/h]	1.060	0.718
Composition stream (6) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	1.9 to 98.1	3.6 to 96.4
Flow rate stream (6) [m^3/h]	0.565	0.593
Composition of stream (10) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	36.2 to 63.8	36 to 64
Flow rate of stream (10) [m^3/h]	0.028	0.056

Composition of stream (11) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	0.13 to 99.87	0.21 to 99.79
Flow rate of stream (11) [m^3/h]	0.537	0537

The total membrane capacity in Example 5 was 8.4 % below that of Reference Example 5. This shows, that the process and apparatus of the invention are beneficial when using high selective membranes.

Example 6 and Comparative Example 6

Example 6 and Comparative Example 6 are intended to show that the inventive process and apparatus also works with a low operating pressure. The operating temperature in all separation stages was 25°C. In both examples an apparatus according to Figure 1 was used. The parameters of the simulations are given in Table 11 below:

Table 11:

Feature	Example 6	Comp. Ex. 6
Crude gas composition [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	45 to 55	45 to 55
Membrane Selectivity CO_2/CH_4	45 in all stages	45 in all stages
Operating Pressure [bar]	7	7
Pressurizing device	Compressor	Compressor
Flow rate stream (5) at steady state [m^3/h]	1.851	1.353
Recycling Rate in sum of streams (9) and (10)	85	35
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (1)	3	0.73
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (3)	2.6	1.0
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	2.6	2.6
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	2.7	2.7
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.04	1.04
Composition stream (8) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	97 to 3	97 to 3
Flow rate of stream (8) [m^3/h]	0.462	0.450
Composition stream (9) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	13.6 to 86.4	32.1 to 67.9
Flow rate stream (9) [m^3/h]	0.808	0.265
Composition stream (7) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	44 to 56	73 to 27
Flow rate stream (7) [m^3/h]	1.270	0.715
Composition stream (6) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	3 to 97	11.9 to 88.1
Flow rate stream (6) [m^3/h]	0.581	0.638
Composition of stream (10) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	36.4 to 63.6	70.9 to 29.1
Flow rate of stream (10) [m^3/h]	0.043	0.088
Composition of stream (11) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	0.37 to 99.63	2.4 to 97.6
Flow rate of stream (11) [m^3/h]	0.538	0550

The total membrane capacity in Example 6 was 27.9 % below that of Reference Example 6. This shows that process and apparatus of the invention are beneficial also, if low operating pressures are applied.

Example 7 and Comparative Example 7

Example 7 and Comparative Example 7 are intended to test the inventive process and apparatus at high operating pressures. The operating temperature in all separation stages was 25°C. In both examples an apparatus according to Figure 1 was used. The parameters of the simulations are given in Table 12 below:

Table 12:

Feature	Example 7	Com. Ex. 7
Crude gas composition [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	45 to 55	45 to 55
Membrane Selectivity CO_2/CH_4	45 in all stages	45 in all stages
Operating Pressure [bar]	40	40
Pressurizing device	Compressor	Compressor
Flow rate stream (5) at steady state [m^3/h]	1.661	1.317
Recycling Rate in sum of streams (9) and (10)	66	32
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (1)	1.53	0.66
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (3)	1.48	0.66
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.0	3.0
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	13.1	13.1
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	4.36	4.36
Composition stream (8) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	97 to 3	97 to 3
Flow rate of stream (8) [m^3/h]	0.462	0.455
Composition stream (9) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	7.8 to 92.3	13 to 87
Flow rate stream (9) [m^3/h]	0.627	0.292
Composition stream (7) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	45.7 to 54.3	64.1 to 35.9
Flow rate stream (7) [m^3/h]	1.089	0.747
Composition stream (6) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	2.7 to 97.3	5.9 to 94.1
Flow rate stream (6) [m^3/h]	0.572	0.570
Composition of stream (10) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	40.9 to 59.1	99.23 to 0.77
Flow rate of stream (10) [m^3/h]	0.034	0.025
Composition of stream (11) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	0.23 to 99.77	1.65 to 98.35
Flow rate of stream (11) [m^3/h]	0.538	0545

The total membrane capacity in Example 7 was 18.6 % below that of Comparative Example 7. Thus, the process and apparatus of the invention are applicable at high operating pressures.

Example 8 and Comparative Example 8

Example 8 and Comparative Example 8 show what happens, if the "membrane capacity of stage (2)" is chosen according to the present but the "recycling rate" is one in Example 7 according and in Comparative Example 7 outside of the present invention. The operating temperature in all separation stages was 25°C. In both examples an apparatus according to Figure 1 was used. The parameters of the simulations are given in Table 13 below:

Table 13:

Feature	Example 8	Com. Ex. 8
Crude gas composition [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	75 to 25	75 to 25
Membrane Selectivity CO_2/CH_4	45 in all stages	45 in all stages
Operating Pressure [bar]	17	17
Pressurizing device	Compressor	Compressor
Flow rate stream (5) at steady state [m^3/h]	1.753	1.388
Recycling Rate in sum of streams (9) and (10)	75	39
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (1)	5.1	1.65
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (3)	5.1	1.65
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.8	3.8
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	4.4	4.4
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.3	1.3
Composition stream (8) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	99 to 1	99 to 1
Flow rate of stream (8) [m^3/h]	0.756	0.747
Composition stream (9) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	19.3 to 80.7	33.65 to 66.35
Flow rate stream (9) [m^3/h]	0.718	0.342
Composition stream (7) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	60.2 to 39.8	78.5 to 21.5
Flow rate stream (7) [m^3/h]	1.474	1.089
Composition stream (6) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	5.8 to 94.2	17.3 to 82.7
Flow rate stream (6) [m^3/h]	0.279	0.299
Composition of stream (10) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	42.3 to 57.7	89.8 to 10.2
Flow rate of stream (10) [m^3/h]	0.035	0.046
Composition of stream (11) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	0.51 to 99.49	4.1 to 95.9
Flow rate of stream (11) [m^3/h]	0.244	0.253

The total membrane capacity in Example 8 was 21.1 % below that of Comparative Example 8. Thus, even if the "membrane capacity of stage (2)" is selected in an inventive manner but the "recycling rate" is not, a significant increase of the total membrane capacity has to be accepted.

This shows the synergistic effects of choosing the “membrane capacities of stage (2)” and of the “recycling rate” both in an inventive manner.

Beside of this, Example 8 shows, that process and apparatus of the invention also works if two very high purity product streams (8) and (11) are desired.

Example 9; Example 10 and Comparative Example 9

In these examples respectively Comparative Example the process and apparatus of the invention were tested with more complex gas mixtures. Again an apparatus according to Figure 1 was used. The operating temperature in all separation stages was 25°C. The parameters of the simulations are given in Table 14 below:

Table 14:

Feature	Example 9	Example 10	Com. Ex. 9
Crude gas composition [$CH_4/CO_2/N_2/O_2$ each in Vol. %]	61.2/37.6/1.0/0.2	61.2/37.6/1.0/0.2	61/38/1.0/0.2
Membrane Selectivity CO_2/CH_4	45 in all stages	45 in all stages	45 in all stages
Operating Pressure [bar]	17	17	17
Pressurizing device	Compressor	Compressor	Compressor
Flow rate stream (5) at steady state [m^3/h]	1.749	2.552	1.379
Recycling Rate in sum of streams (9) and (10)	75	155	38
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (1)	3. 5	6.7	1
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (3)	3.2	6.6	1
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.4	2.8	5.3
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	5	6.1	3.2
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.47	2.2	0.6
Composition stream (8)	97.00/1.18/1.58/0.24	97.19/0.97/1.59/0.25	97.00/1.22/1.58/0.20

[$CH_4/CO_2/N_2/O_2$ each in Vol. %]			
Flow rate of stream (8) [m^3/h]	0.629	0.629	0.628
Composition stream (9) [$CH_4/CO_2/N_2/O_2$ each in Vol. %]	15.5/83.6/0.4/0.5	8.8/90.6/0.2/0.4	38.6/59.6/0.95/0.85
Flow rate stream (9) [m^3/h]	0.713	1.529	0.204
Composition stream (7) [$CH_4/CO_2/N_2/O_2$ each in Vol. %]	53.7/45/0.9/0.4	34.6/64.5/0.6/0.3	82.7/15.5/1.4/0.4
Flow rate stream (7) [m^3/h]	1.343	2.158	0.832
Composition stream (6) [$CH_4/CO_2/N_2/O_2$ each in Vol. %]	4.3/95.3/0.1/0.3	2.1/97.7/0.05/0.15	10.9/88.4/0.3/0.4
Flow rate stream (6) [m^3/h]	0.406	0.394	0.548
Composition of stream (10) [$CH_4/CO_2/N_2/O_2$ each in Vol. %]	45.4/52.2/1.1/1.3	33.4/64.45/0.85/1.3	32.2/66.2/0.8/0.8
Flow rate of stream (10) [m^3/h]	0.035	0.023	0.176
Composition of stream (11) [$CH_4/CO_2/N_2/O_2$ each in Vol. %]	0.42/99.42/0.02/0.14	0.20/99.70/0.01/0.09	0.81/98.96/0.03/0.20
Flow rate of stream (11) [m^3/h]	0.371	0.371	0.372

The total membrane capacity in Example 9 was 19.4 % below that of Comparative Example 9 and that of Example 10 was 9.4 % below that of Comparative Example 9. This shows that process and apparatus of the invention are also beneficial if more complex gas mixtures have to be separated.

Conclusion to Example 1 to 10

In Examples 1 to 10 different parameters were changed compared and directly compared to corresponding comparative examples. It could be shown, that process and apparatus of the invention are applicable for a wide range of operating pressures, membrane selectivities and for different gas mixtures. It was also demonstrated that the inventive combination of “recycling rates”, “increased membrane capacity in stage (2)” and “quotient of pressure ratio of stage (3) over pressure ratio of stage (1)”, in all cases led to a saving of overall membrane capacity compared to the corresponding comparative examples. A saving in total membrane capacity correlates to savings in invest and maintenance costs and is very lucrative for applications in regions where energy is cheap and invest respectively maintenance costs are decisive.

Examples 11 and 12

In Example 11 membranes with different selectivities were used in different separation stages. In Example 12 the process parameters are very similar to Example 11, however, membranes with identical selectivities were used in all three stages. In both examples an apparatus according to Figure 1 was used. The parameters of the simulations are given in Table 15 below:

Table 15:

Feature	Example 11	Example 12
Crude gas composition [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	50 to 50	50 to 50
Membrane Selectivity CO_2/CH_4	45 in stage (1) 20 in stage (2) 20 in stage (3)	45 in all stages
Operating Pressure [bar]	18.2	18.2
Pressurizing device	Compressor	Compressor
Flow rate stream (5) at steady state [m^3/h]	1.881	1.707
Recycling Rate in sum of streams (9) and (10)	88	71
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (1)	2.2	2.4
Ratio of membrane capacity stage (2) compared to stage (3)	2.1	2.2
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (1)	3.1	3.1
Ratio retentate pressure to permeate pressure stage (3)	5.8	5.9
Quotient of pressure ratio over stage (3) over stage (1)	1.9	1.9
Composition stream (8) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	98.5 to 1.5	98.5 to 1.5
Flow rate of stream (8) [m^3/h]	0.504	0.506
Composition stream (9) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	21 to 79	12.7 to 87.3
Flow rate stream (9) [m^3/h]	0.843	0.665
Composition stream (7) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	50 to 50	49.8 to 50.2
Flow rate stream (7) [m^3/h]	1.347	1.171
Composition stream (6) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	3.5 to 96.5	3.3 to 96.7
Flow rate stream (6) [m^3/h]	0.534	0.536
Composition of stream (10) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	40 to 60	38.3 to 61.7
Flow rate of stream (10) [m^3/h]	0.038	0.042
Composition of stream (11) [CH_4 to CO_2 each in Vol. %]	0.68 to 99.32	0.29 to 99.71
Flow rate of stream (11) [m^3/h]	0.496	0.494

Comparison of Example 11 and Example 12 reveals that the inventive process and apparatus is applicable with membranes with different selectivities in different separation stages but also with membranes with identical selectivities in all separation stages.

List of figures:

Fig. 1: Illustrative connection arrangement of several membrane modules according to invention

List of reference numerals:

1: Feed stream separation stage
2: Retentate separation stage
3: Permeate separation stage 3
4: One-stage or multistage compressor
5: Feed stream
6: First permeate stream
7: First retentate stream
8: Second retentate stream
9: Second permeate stream
10: Third retentate stream
11: Third permeate stream
12: Optional pressure-reducing valve in the first retentate stream 7
13: Optional pressure-reducing valve in the second retentate stream 8
14: Optional pressure-reducing valve in the third retentate stream 10
15: Vacuum device (not reproduced in the figures)
16: Mixing chamber (not reproduced in the figures)
17: Crude gas stream

Claims

1. A method for separating gases,
wherein
said method is carried out in an apparatus which comprises:
a feed stream separation stage, a retentate separation stage and a permeate separation stage, and
optionally a compressor arranged up-stream of the feed stream separation stage and/or at least one vacuum device arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage,
wherein
the feed stream separation stage separates a feed stream comprising at least two components into a first permeate stream and a first retentate stream, and
the retentate separation stage separates the first retentate stream into a second permeate stream and a second retentate stream, and
the permeate separation stage separates the first permeate stream into a third retentate stream and a third permeate stream, and
the second retentate stream is removed as a first product or further processed or optionally can be discarded if the third permeate stream is removed or further processed; and
the third permeate stream is removed as product or further processed or optionally can be discarded if the second retentate stream is removed or further processed, and
the second permeate stream and the third retentate stream are fed to the feed stream, and
the first permeate stream is preferably not subjected to a recompression, and
the feed stream separation stage, the retentate separation stage and the permeate separation stage are membrane separation stages, and
the gas volume recycled in the second permeate stream and in the third retentate stream totals 60 to 200 % by volume of the crude gas stream, and
the total capacity of the membranes, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, used in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the membranes, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, used in the feed stream separation stage, and
the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio of the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 8.

2. An apparatus for separating gases,
comprising:
a feed stream separation stage, a retentate separation stage and a permeate separation stage, and
optionally a compressor arranged up-stream of the feed stream separation stage and/or at least one vacuum device arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage, wherein
the feed stream separation stage separates a feed stream comprising at least two components into a first permeate stream and a first retentate stream, and
the retentate separation stage separates the first retentate stream into a second permeate stream and a second retentate stream, and
the permeate separation stage separates the first permeate stream into a third retentate stream and a third permeate stream, and
the second retentate stream is removed as a first product or further processed or optionally can be discarded if the third permeate stream is removed or further treated; and the third permeate stream is removed as product or further processed or optionally can be discarded if the second retentate stream is removed or further treated, and
the second permeate stream and the third retentate stream are fed to the feed stream, and
the apparatus is preferably configured such, that the first permeate stream is not subjected to a recompression, and
the feed stream separation stage, the retentate separation stage and the permeate separation stage are membrane separation stages, and
the apparatus is configured such that the gas volume recycled in the second permeate stream and in the third retentate stream totals 60 to 200% by volume of the crude gas stream, and
the apparatus is configured such that the total capacity of the membranes, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, used in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the membranes, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, used in the feed stream separation stage, and
the apparatus is configured such, that the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio of the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 8.

3. Method according to Claim 1 or apparatus according to claim 2,
characterized in that,

the ratio of the total capacity of the membranes, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, used in the retentate separation stage to the total capacity of the membranes, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, used in the feed stream separation stage is in a range of from 1.05 to 10, preferably of from 1.1 to 8, particular preferred of from 1.2 and 7 and especially preferred of from 1.5 to 6.

4. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that, the ratio of the total capacity of the membranes, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, used in the permeate separation stage to the total capacity, measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, of the membranes used in the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 3, preferably of from 0.6 to 2, particular preferred of from 0.7 and 1.8, especially preferred of from 0.8 to 1.2 and most preferred of from 0.8 to 1.

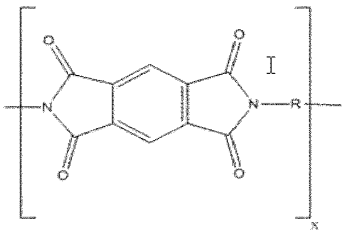
5. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that, the gas volume recycled in the second permeate stream and in the third retentate stream totals 61 to 180 % by volume of the crude gas stream, preferably 61 to 150% by volume, particular preferred 62 to 100% by volume, especially preferred 63 to 85% by volume and most preferred 65 to 85% by volume.

6. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that, the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio over the feed stream separation stage is in the range of from 0.6 to 7, preferably of from 0.7 to 6, particular preferred of from 0.9 to 5, especially preferred of from 1 to 5, more preferred of from 1.05 to 4 and most preferred of from 1 to 3.

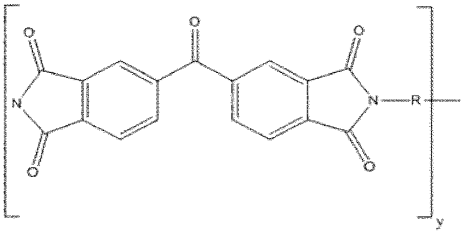
7. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that, at least in the feed stream separation stage, gas separation membranes with a pure gas selectivity for CO_2/CH_4 of at least 10, preferably at least 15, particular preferred at least 20, espe4cially preferred 20 to 100, even more preferred 20 to 80 and most preferred 40 to 70, are used.

8. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that

the material used for the separation-active layer of the membranes is at least one selected from the list consisting of a polyamide, a polyetherimide, a polyaramide, a polybenzoxazole, a polybenzothiazole, a polybenzimidazole, a polysulfone, a cellulose acetate, a cellulose acetate derivative,a polyphenylene oxide, a polysiloxane, a polymer with intrinsic microporosity, a mixed matrix membrane, a facilitated transport membrane, a polyethylene oxide, a polypropylenexide, a polyimide and especially a polyimide consisting of the monomer unites A and B, wherein

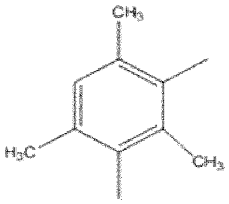


(A)

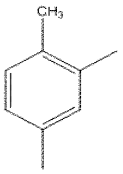


(B)

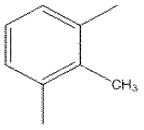
with $0 \leq x \leq 0.5$ and $1 \geq y \geq 0.5$ and wherein R corresponds to one or more, identical or different radicals selected from the group consisting of the radicals L1, L2, L3 and L4



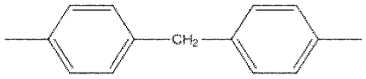
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

, particular preferred a polyimide of CAS number 9046-51-9 and/or a polyimide of CAS number 134119-41-8.

9. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that the second permeate stream and the third retentate stream on the suction side of the compressor are passed for reprocessing.

10. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that a multistage compressor is used and/or in that the second permeate stream and/or the third retentate stream is/are introduced into the compressor between two compression stages.

11. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that the gas separation membrane module(s) consist(s)of hollow fiber membranes.

12. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that the retentate pressure of the feed stream separation stage and of the retentate separation stage is adjusted preferably by means of a pressure relief valve in the second retentate stream to 1 to 100 bar, preferably to 5 to 80 bar and particularly preferably to 10 to 70 bar and/or

the pressure of the permeate side of the feed stream separation stage is adjusted preferably by means of a pressure relief valve on the retentate side of the permeate separation stage to 1 to 30 bar, preferably to 2 to 20 bar and particularly preferably to 2 to 10 bar.

13. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that
the driving force used for the separation task is a partial pressure difference of the permeate gas between the retentate side and the permeate side in the respective membrane separation stages, the partial pressure difference being generated by a compressor in the feed stream and/or by a vacuum device in the second and/or third permeate stream and/or by a permeate-side flushing-gas stream.

14. Method or apparatus according to any one of the preceding claims, characterized in that
the pressure of the permeate of the feed stream separation stage is identical or increased compared with the ambient pressure, meaning that there is still a partial pressure difference for the permeate gas between retentate and permeate of the permeate separation stage and therefore a driving force is present for the case when the permeate of the permeate separation stage is at ambient pressure or subatmospheric pressure is applied.

15. Method according to any one of the preceding claims or use of an apparatus according to any of the preceding claims to purify a crude gas, characterized in that
the crude gas stream is biogas or natural gas or air or another gas mixture comprising: carbon dioxide and methane, hydrogen and methane, carbon monoxide and methane, helium and methan, helium and nitrogen, hydrogen and carbon monoxide, permanent gas having a boiling point of less than 110 Kelvin at 1 atm and non permanent gas having a boiling point above or equal to 110 Kelvin at 1 atm, carbon dioxide and hydrocarbon or nitrogen and hydrocarbon.

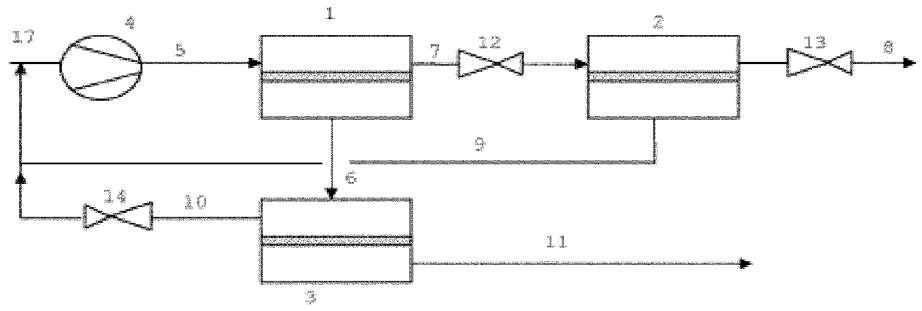


Fig. 1: Illustrative connection arrangement of several membrane modules according to invention

PTO/SB/06 (09-11)
Approved for use through 1/31/2014. OMB 0651-0032
U.S. Patent and Trademark Office; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE
Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD Substitute for Form PTO-875	Application or Docket Number 15/540,709	Filing Date 06/29/2017	☐ To be Mailed

ENTITY: ☒ LARGE ☐ SMALL ☐ MICRO

APPLICATION AS FILED – PART I

	(Column 1)	(Column 2)		
FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE ($)	FEE ($)
☐ BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A	
☐ SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A	
☐ EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A	
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	minus 20 =	*	X $ =	
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	minus 3 =	*	X $ =	
☐ APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).			
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))				
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL	

APPLICATION AS AMENDED – PART II

AMENDMENT	06/29/2017	(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	* 44	Minus	** 44	= 0	X $80 =	0
	Independent (37 CFR 1.16(h))	* 2	Minus	***3	= 0	X $420 =	0
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))						
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))						
						TOTAL ADD'L FEE	0

AMENDMENT		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE ($)	ADDITIONAL FEE ($)
	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	X $ =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	X $ =	
	☐ Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))						
	☐ FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))						
						TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.
** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".
*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".
The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest number found in the appropriate box in column 1.

LIE
YOLANDA CHADWICK

This collection of information is required by 37 CFR 1.16. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 12 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. **SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA 22313-1450.**

If you need assistance in completing the form, call 1-800-PTO-9199 and select option 2.

FORM PTO-1390 (Modified) U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE; U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE

TRANSMITTAL LETTER TO THE UNITED STATES DESIGNATED/ELECTED OFFICE (DO/EO/US) CONCERNING A SUBMISSION UNDER 35 U.S.C. 371

ATTORNEY'S DOCKET NUMBER	U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5)
504371US	15/540,709

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	INTERNATIONAL FILING DATE	PRIORITY DATE CLAIMED
PCT/EP2015/080925	December 22, 2015	December 29, 2014

TITLE OF INVENTION

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

APPLICANT(S) FOR DO/EO/US

Markus PRISKE

Applicant herewith submits to the United States Designated/Elected Office (DO/EO/US) the following items and other information:

1. ☐ This is a **FIRST** submission of items concerning a submission under 35 U.S.C. 371.
2. ■ This is a **SECOND** or **SUBSEQUENT** submission of items concerning a submission under 35 U.S.C. 371.
3. ■ This is an express request to begin national examination procedures (35 U.S.C. 371(f)). The submission must include items (5), (6), (9) and (24) indicated below.
4. ☐ The US has been elected (Article 31).
5. ☐ A copy of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2))
   a. ☐ is attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau).
   b. ☐ has been communicated by the International Bureau.
   c. ☐ is not required, as the application was filed in the United States Receiving Office (RO/US).
6. ☐ An English language translation of the International Application as filed (35 U.S.C. 371(c)(2)).
   a. ☐ is attached hereto.
   b. ☐ has been previously submitted under 35 U.S.C. 154(d)(4).
7. ☐ Amendments to the claims of the International Application under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3))
   a. ☐ are attached hereto (required only if not communicated by the International Bureau).
   b. ☐ have been communicated by the International Bureau.
   c. ☐ have not been made; however, the time limit for making such amendments has NOT expired.
   d. ☐ have not been made and will not be made.
   e. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 19.
   f. ☐ An English language translation of the amendments to the claims under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3)) is attached.
8. ☐ Do not enter the amendment made in the international phase under PCT Article 34.

NOTE: A proper amendment made in English under Article 19 or 34 will be entered in the U.S. national phase application absent a clear instruction from applicant not to enter the amendment(s).

9. ■ An oath or declaration of the inventor(s) (35 U.S.C. 371(c)(4)).
   a. ☐ If the declaration is in a language other than the English language, it is accompanied by an English translation. The translation is accurate (37 CFR 1.69)
10. ☐ An English language translation of the annexes of the International Preliminary Examination Report under PCT Article 36 (35 U.S.C. 371 (c)(5)).
11. ☐ A copy of the International Preliminary Examination Report (PCT/IPEA/409).
12. ☐ A copy of the International Search Report (PCT/ISA/210).

Items 13 to 23 below concern document(s) or information included:

13. ☐ An Information Disclosure Statement under 37 CFR 1.97 and 1.98.
    a. ☐ PTO-1449 b. ☐ Cited References c. ☐ Statement of Relevancy
14. ☐ An assignment document for recording. A separate cover sheet in compliance with 37 CFR 3.28 and 3.31 is included.
15. ☐ A **FIRST** preliminary amendment.
16. ☐ A **SECOND** or **SUBSEQUENT** preliminary amendment.
17. ☐ An Application Data Sheet under 37 CFR 1.76.
18. ☐ A substitute specification.
19. ☐ A power of attorney (with transmittal for power of attorney to one or more registered practitioners, when needed) and/or change of address letter.
20. ☐ A computer-readable form of the sequence listing in accordance with PCT Rule 13*ter*.2 and 37 CFR 1.821 - 1.825.

U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5)	INTERNATIONAL APPLICATION NO.	ATTORNEY'S DOCKET NUMBER
15/540,709	PCT/EP2015/080925	504371US

21. ☐ A second copy of the published International Application under 35 U.S.C. 154(d)(4).

22. ☐ A second copy of the English language translation of the International Application under 35 U.S.C. 154(d)(4).

23. ☐ Other items or information:

The following fees are submitted:	CALCULATIONS	PTO USE ONLY
24. ☐ Basic national fee..... $280	$	
25. ☐ Examination fee If the written opinion prepared by ISA/US or the international preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4) .... $0 All other situations..... $720	$	
26. ☐ Search fee If the written opinion of the ISA/US or the International preliminary examination report prepared by IPEA/US indicates all claims satisfy provisions of PCT Article 33(1)-(4)..... $0 Search fee (37 CFR 1.445(a)(2)) has been paid on the international application to the USPTO as an International Searching Authority..... $120 International Search Report prepared by an ISA other than the US and provided to the Office or previously communicated to the US by the IB ..... $480 All other situations..... $600	$	
TOTAL OF 24, 25 AND 26 =	$ 0.00	

☐ Additional fee for specification and drawings filed in paper over 100 sheets (excluding sequence listing or computer program listing filed in an electronic medium). The fee is **$400** for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof.

Total Sheets	Extra Sheets	Number of each additional 50 or fraction thereof (round up to a whole)	RATE	
- 100 =	/ 50 =		x 400.00	$

☐ Surcharge of **$140.00** for furnishing any of the search fee, examination fee, or the oath or declaration after the date of commencement of the national stage (37 CFR 1.492(h)). $

CLAIMS	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA		RATE	
Total claims	- 20 =	0	x	$80.00	$ 0.00
Independent claims	- 3 =	0	x	$420.00	$ 0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (if applicable)		☐	+	$780.00	$

☐ Non-Electronic Filing Fee **$400.00**	$0.00
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =	$ 0.00
☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by 1/2.	
SUBTOTAL =	$ 0.00
☐ Processing fee of **$140.00** for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i)). +	$
TOTAL NATIONAL FEE =	$ 0.00
☐ Fee for recording the enclosed assignment (37 CFR 1.21(h)). The assignment must be accompanied by an appropriate cover sheet (37 CFR 3.28, 3.31). **$40.00** per property +	$
☐ Petition fee of **$1,700.00** for Petition to Revive (37 CFR 1.137 (b)). +	$
TOTAL FEES ENCLOSED =	$ 0.00
Amount to be refunded:	$
Amount to be charged:	$

a. ☐ Credit card payment is being made online (if electronically filed), or is attached hereto (if paper filed), in the amount of $____ to cover the above fees is enclosed.

b. ☐ Please charge my Deposit Account No. **15-0030** in the amount of $_____ to cover the above fees.

c. ■ The Director is hereby authorized to charge any additional or missing fees which may be required, or credit any overpayment to Deposit Account No. **15-0030**.

d. ■ Fees are to be charged to a credit card. **WARNING**: Information on this form may become public. **Credit card information should not be included on this form**. Provide credit card information and authorization on PTO-2038.

NOTE: Where an appropriate time limit under 37 CFR 1.495 has not been met, a petition to revive (37 CFR 1.137(a) or (b)) must be filed and granted to restore the International Application to pending status.

SEND ALL CORRESPONDENCE TO:

CUSTOMER NUMBER

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OMMN 10/08)



SIGNATURE

Kirsten A. Grüneberg, Ph.D.
NAME

47,297
REGISTRATION NUMBER

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	30024704
Application Number:	15540709
International Application Number:	
Confirmation Number:	1309
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Customer Number:	22850
Filer:	Bradley Davis Lytle/Mara Vukovic
Filer Authorized By:	Bradley Davis Lytle
Attorney Docket Number:	504371US
Receipt Date:	09-AUG-2017
Filing Date:	
Time Stamp:	07:56:27
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		504371USDEC.pdf	740527 1af4dd0ae7faebfba5f3514f146569933a873 15d	yes	3

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Oath or Declaration filed	3	3
	Miscellaneous Incoming Letter	1	2
Warnings:			
Information:			
	Total Files Size (in bytes):	740527	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

DECLARATION (37 CFR 1.63) FOR UTILITY OR DESIGN APPLICATION USING AN APPLICATION DATA SHEET (37 CFR 1.76)

Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

As the below named inventor, I hereby declare that:

This declaration is directed to:

[ ] The attached application, or

[X] United States application or PCT international application number **PCT/EP2015/080925**

filed on **22 December 2015**

The above-identified application was made or authorized to be made by me.

I believe that I am the original inventor or an original joint inventor of a claimed invention in the application.

I hereby acknowledge that any willful false statement made in this declaration is punishable under 18 U.S.C. 1001 by fine or imprisonment of not more than five (5) years, or both.

WARNING:

Petitioner/applicant is cautioned to avoid submitting personal information in documents filed in a patent application that may contribute to identity theft. Personal information such as social security numbers, bank account numbers, or credit card numbers (other than a check or credit card authorization form PTO-2038 submitted for payment purposes) is never required by the USPTO to support a petition or an application. If this type of personal information is included in documents submitted to the USPTO, petitioners/applicants should consider redacting such personal information from the documents before submitting them to the USPTO. Petitioner/applicant is advised that the record of a patent application is available to the public after publication of the application (unless a non-publication request in compliance with 37 CFR 1.213(a) is made in the application) or issuance of a patent. Furthermore, the record from an abandoned application may also be available to the public if the application is referenced in a published application or an issued patent (see 37 CFR 1.14). Checks and credit card authorization forms PTO-2038 submitted for payment purposes are not retained in the application file and therefore are not publicly available.

LEGAL NAME OF INVENTOR

Inventor: **Markus PRISKE** Date (Optional) 16.02.2017

Signature:

Note: An application data sheet (PTO/SB/14 or equivalent), including naming the entire inventive entity, must accompany this form or must have been previously filed.

2014P00262WOUS

Form PTO 1449 (Modified)	U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE PATENT AND TRADEMARK OFFICE	ATTY DOCKET NO. 504371US	SERIAL NO. 15/540,709
LIST OF REFERENCES CITED BY APPLICANT		APPLICANT Markus PRISKE	
		FILING DATE June 29, 2017	GROUP

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL		DOCUMENT NUMBER	DATE	NAME	CLASS	SUB CLASS	FILING DATE IF APPROPRIATE
	AA	6,565,626 B1	05/20/2003	Richard W. BAKER, et al.			
	AB	2013/0098242 A1	04/25/2013	Markus UNGERANK, et al.			
	AC	8,999,038 B2	04/07/2015	Markus UNGERANK, et al.			
	AD	2015/0336046 A1	11/26/2015	Markus UNGERANK, et al.			
	AE	6,168,649 B1	01/02/2001	John A. JENSVOLD, et al.			
	AF	5,709,732 A	01/20/1998	Ravi PRASAD			
	AG						
	AH						
	AI						
	AJ						
	AK						
	AL						
	AM						
	AN						

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER	DATE	COUNTRY	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
	AO	WO 2014/183977 A1	11/20/2014	WIPO (with English Abstract)		X
	AP	WO 2012/000727 A1	01/05/2012	WIPO (with English Abstract, corresponds to US 2013/0098242 A1 and US 8,999,038 B2)		X
	AQ	2 735 355 A1	05/28/2014	Europe		X
	AR	WO 2014/075850 A1	05/22/2014	WIPO (with English Abstract, corresponds to US 2015/0336046 A1)		X
	AS	WO 00/33949 A1	06/15/2000	WIPO (with English Abstract, corresponds to US 6,168,649 B1)		X
	AT	2009-242773 A	10/22/2009	Japan (with English Abstract)		X
	AU	0 799 634 A1	10/08/1997	Europe (corresponds to US 5,709,732 A)		
	AV					

OTHER REFERENCES (Including Author, Title, Date, Pertinent Pages, etc.)

	AW	International Search Report and Written Opinion of the International Searching Authority issued on April 26, 2016 in PCT/EP2015/080925 filed December 22, 2015
	AX	
	AY	
	AZ	☐ Additional References sheet(s) attached

Examiner		Date considered	

*Examiner: Initial if reference is considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609; Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

Docket No. 504371US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:	Markus PRISKE	
SERIAL NO:	15/540,709	GAU:
FILED:	June 29, 2017	EXAMINER:
FOR:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

INFORMATION DISCLOSURE STATEMENT UNDER 37 CFR 1.97

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

Commissioner:
Applicant(s) wish to disclose the following information.

REFERENCES

■ The applicant(s) wish to make of record the reference(s) listed on the attached form PTO-1449 and/or accompanying documents from a corresponding foreign application. Copies of the listed reference(s) are attached, where required, as are either statements of relevancy or any readily available partial or full English translations of pertinent portions of any non-English language reference(s).

☐ Credit card payment is being made online (if electronically filed), or is attached hereto (if paper filed), in the amount required under 37 CFR §1.17(p).

CERTIFICATION

☐ Each item of information contained in this information disclosure statement was first cited in any communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application not more than three months prior to the filing of this statement.

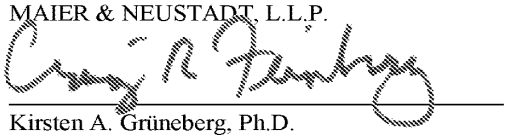
☐ No item of information contained in this information disclosure statement was cited in a communication from a foreign patent office in a counterpart foreign application and, to the knowledge of the undersigned, having made reasonable inquiry, was known to any individual designated in 37 CFR §1.56(c) more than three months prior to the filing of this statement.

DEPOSIT ACCOUNT

■ Please charge any additional fees for the papers being filed herewith and for which no payment is enclosed herewith, or credit any overpayment to deposit account number **15-0030**.

Respectfully submitted,

OBLON, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, L.L.P.



Kirsten A. Grüneberg, Ph.D.
Registration No. 47,297

Craig R. Feinberg
Registration No.: 62,116

Customer Number
22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OMMN 02/12)

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	30058730
Application Number:	15540709
International Application Number:	
Confirmation Number:	1309
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Customer Number:	22850
Filer:	Bradley Davis Lytle/Selene Chaparro
Filer Authorized By:	Bradley Davis Lytle
Attorney Docket Number:	504371US
Receipt Date:	11-AUG-2017
Filing Date:	
Time Stamp:	16:12:32
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		504371USIDS.pdf	13799750 d5d433c2e3cb49af09c321c45e51a58f27bf9dc9	yes	310

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Foreign Reference	296	310
	Foreign Reference	281	295
	Foreign Reference	226	280
	Foreign Reference	170	225
	Foreign Reference	142	169
	Foreign Reference	89	141
	Foreign Reference	18	88
	Non Patent Literature	4	17
	Miscellaneous Incoming Letter	3	3
	Information Disclosure Statement (IDS) Form (SB08)	2	2
	Transmittal Letter	1	1
Warnings:			
The page size in the PDF is too large. The pages should be 8.5 x 11 or A4. If this PDF is submitted, the pages will be resized upon entry into the Image File Wrapper and may affect subsequent processing			
Information:			
	Total Files Size (in bytes):	13799750	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111

If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.

National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371

If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.

New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office

If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 0 799 634 A1

(12) EUROPEAN PATENT APPLICATION

(43) Date of publication:
08.10.1997 Bulletin 1997/41

(51) Int. Cl.[6]: **B01D 53/22**

(21) Application number: **97105405.1**

(22) Date of filing: **01.04.1997**

(84) Designated Contracting States:
DE FR IT

(30) Priority: **02.04.1996 US 626559**

(71) Applicant: **PRAXAIR TECHNOLOGY, INC.**
Danbury, CT 06810-5113 (US)

(72) Inventor: **Prasad, Ravi**
East Amherst, New York 14051 (US)

(74) Representative: **Schwan, Gerhard, Dipl.-Ing.**
Elfenstrasse 32
81739 München (DE)

(54) Membrane system and method for separating gaseous mixtures

(57) Membrane separation methods and systems separate gaseous mixtures into purified component gases thereof. Purified oxygen gas (60-90% purity), for example, may be derived from ambient air in an efficient manner. Systems and methods are provided by which at least three permeator stages are used while requiring less than one compressor per stage. Energy requirements are reduced and product purity as a function of energy requirements is improved.

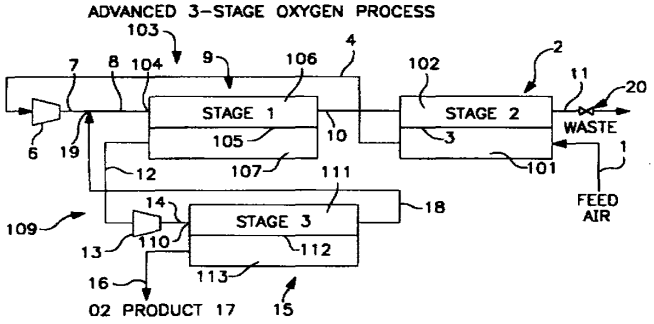


FIG. 2

EP 0 799 634 A1

Printed by Rank Xerox (UK) Business Services
2.14.15/3.4

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

Description

BACKGROUND OF THE INVENTION

The present invention relates to methods and membrane separation systems that separate gaseous mixtures into more purified component gases thereof (e.g., systems that can produce purified oxygen gas (60-90% purity) from ambient air) in an efficient manner.

The availability of hollow-fiber membranes and membrane modules has made possible the development of simple processes for the production of oxygen and nitrogen from ambient air. In the prior art, air is compressed and flows along the fiber bundle. Oxygen is preferentially permeated and the low-pressure permeate is rich in oxygen. The flowing retentate stream becomes progressively richer in nitrogen as the oxygen continues to permeate the membrane.

In a prior art single-stage process, using membranes more permeable to oxygen than nitrogen, if enriched nitrogen is the desired product and the purity is insufficient, it is only necessary to expose the nitrogen-enriched retentate stream to more membrane surface to remove additional oxygen impurity. Because the nitrogen-containing retentate stream remains at high pressure, no additional compression is required. The oxygen-rich permeate stream, however, is at low pressure. If additional treatment is needed to further purify oxygen, the oxygen-enriched permeate stream must be recompressed before it can be further purified by membrane permeation. The required recompression demands additional energy.

The permeate product purity obtainable in a simple single stage process is limited by the inherent separation factor of the membrane. Since presently available membranes generally have separation factors of less than 10, it is readily apparent that a single-stage membrane cannot be used to produce high-purity oxygen. Multiple stage processes are therefore required.

The production of oxygen from air has been a goal of membrane process modeling for at least 40 years. Weller and Steiner, "Engineering Aspects of Separation of Gases", Chem. Eng. Progress, 46(11), pp 585-590, describe a single stage process for the enrichment of oxygen in air but noted the limitation in terms of the product purity which results. To circumvent this problem, they proposed a multi-stage cascade process which is capable, at least theoretically, of producing 91% O2. In the cascade process, the feed of stage n is composed of the retentate of stage n+1 and the permeate of stage n-1. Each permeate stream needs a compressor to boost the pressure to that of the retentate. This tends to create a significant disadvantage as the number of stages becomes larger. However, it is possible to produce oxygen of a desired purity by using an adequate number of stages.

Walawender and Stern, "Analysis of Membrane Separation Parameters II. Countercurrent and Concurrent Flow in a Single Permeation Stage", Separation Science, 7(5), pp 553-584, extended the analysis of the single stage process for various permeation models, membrane characteristics, and operating conditions.

The prior art also teaches the use of a two-stage recycle process, where the permeate of the second stage is recycled to the feed of the first stage. The oxygen concentration can be controlled by adjusting the overall stage cut (the ratio of the flow rate of the permeate to the feed flow rate), the area distribution among the stages and the pressure ratio (feed pressure/permeate pressure) of operation. For a membrane with a selectivity of 6, this type of process is capable of producing oxygen purities greater than 50% when the recycle rate of O2 enriched permeate from the second stage is large enough. With a high recycle rate and a sufficiently low stage cut, the recycled stream is rich in oxygen relative to air thus raising the oxygen concentration in the feed to the first permeator stage. This process only requires a single compressor, but the amount of gas compressed increases with the amount of gas that is recycled.

Ohno, et al, "Separation of Rare Gases by Membranes", Radiochem. Radioanal. Letters 27(5-6), pp 299-306, describes a process with two stages in series in which the permeate of the second stage is recycled to the feed of the first. This process was applied to N2-Kr and He-Kr separations. This process needs only a feed compressor.

Ohno et al., "Comparison of Gas Membrane Separation Cascades using Conventional Separation Cell and Two Unit Separation Cells", J. Nuc. Sci. Tech., 15(5), pp 376-386, analyzed the two stages in series process and found it economically attractive versus a conventional two stage unit. Pan et al. "Gas Separation by Permeation Part 1. Calculation Methods and Parametric Analysis", Can. J. Chem. Eng., 56, pp 197-209, specifically applied the two stage recycle process to the production of oxygen from air.

The continuous membrane column described by Hwang et al., "Gas Separation by a continuous Membrane Column", Separation Science and Tech., 15(4), pp 1069-1090, shows O2-N2 separation as one of the first examples. In this process, the separation apparatus is divided into stripping and enriching sections each having a countercurrent reflux. Compared to a conventional single stage process, the column is claimed to be able to produce significantly higher O2 purity with a lower compressor factor but perhaps higher area requirement. However, analysis performed by Stern et al, "Recycle and Multimembrane Permeators for Gas Separations", J. Membrane Sci., 20, pp 25-43, has shown that such a continuous membrane column is inferior to the two stage recycle process.

Stern analyzed the problem of O2 production comparing various one and two stage recycle processes, the continuous membrane column and a new multimembrane permeator. Of particular interest to the author was the impact of permeate or retentate recycle on product purity.

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

Ward et al, "Membrane Oxygen Enrichment", General Electric Co., compared the use of single and two stage recycle membrane processes as well as the continuous membrane column to conventional cryogenic and PSA sources of oxygen. In this paper, the niche for membrane processes is described as low volume, low purity (< 50% O2) applications. For a production of 90% purity O2, a revolution in membrane technology was described as being necessary.

Other researchers have revisited the application of recycle membrane permeators to the separation of O2 from air or other gas streams. Kimura et al, "Membrane Oxygen Enrichment I. Demonstration of Membrane Oxygen Enrichment for Natural Gas Combustion", J. Mem. Science, 29, pp 69-77, describes an actual demonstration of a single stage unit for the modest enrichment of air (about 30% O2) for combustion purposes. In this particular process, the permeate was vacuum pumped rather than feed compressed. This is a good illustration of the low purities typically obtained in single stage processes.

Qiu et al., "Economic Evaluation Gas Membrane Separator Designs", Ind. Eng. Chem. Res., 28, pp 1670-1677, performed an economic evaluation of the continuous membrane column, and both the one and two stage recycle processes for the production of 55% O2 from air. In this evaluation, the continuous membrane column was found to be most economical.

U.S. Patent No. 4,180,388 discloses a process for separating one gas from a mixture of gases using a two stage permeation system. U.S. Patent No. 4,130,403 discloses a method of using membranes for removing acid components from a mixture containing primarily natural gas. It involves two stage membranes, arranged in series, wherein the permeate from the second stage is compressed and recycled to the second stage inlet after undergoing another membrane separation.

U.S. Patent 4,119,417 discloses a membrane gas mixture separator system which employs two membrane cells operating in series, wherein the permeate from the second stage is recycled to a point upstream of the previous feed compressor. U.S. Patent 4,264,338 discloses a method of separating gases by means of membranes selective for the permeation of one of the gases of a gas mixture. It involves plural stages of membrane separation wherein a gas mixture from the second stage is directed to a recycle stage membrane separation to provide a permeate enriched in the desired gas and blending the permeate with the feed of the second stage.

Another prior art method for increasing oxygen purity is a 2-stage feed-refluxed process. This feed refluxed process depends on the availability of 4-port membrane modules that can accommodate two streams, the high pressure and low-pressure streams, in countercurrent flow separated by the membrane. In this process, the ambient air flows first as a low-pressure purge through the second membrane stage. This stream becomes enriched in oxygen, relative to air, by the oxygen permeation in the second stage. This oxygen-enriched air is then compressed to serve as the high-pressure feed to the first permeation stage. The first-stage permeate is further enriched in oxygen and is the product. With a selectivity of 6, oxygen concentrations of 50-60% can be efficiently produced this way, in a process that uses a single compressor. This process avoids the mixing losses that are inherent in the normal two-stage recycle process.

Another way to increase the oxygen purity is by use of a "cascade" process, such as shown in Figure 1. Here the oxygen-enriched permeate from the first stage is recompressed to serve as the feed for the second stage. The permeate of the second stage, having been further enriched in oxygen, is the product. If the stage-cut is not too high, the second stage retentate will be rich in oxygen, relative to air. This stream can then be beneficially recycled to the feed of the first stage. This not only increases the oxygen concentration of the first stage feed, but also decreases the required flow from the first-stage compressor, thus reducing the energy requirement.

Two-stage and three-stage cascade processes require a separate compressor for each stage, whereas the present invention's three stage process requires only two compressors and is, therefore, simpler and more efficient than a three stage cascade process.

The prior art is deficient in that the feed refluxed process is efficient, but cannot produce a truly high-purity product with current membrane properties. A cascade process can be extended to utilize three or more stages, but each additional stage requires an additional compressor and thus additional energy requirements.

Prior art multi-stage recycle systems of any of the foregoing configurations are believed to suffer inefficiencies resulting from the content of the recycled stream differing from the content of the stream into which it is recycled. The stream of highest purity is diluted, thus significantly reducing overall efficiency by lowering purity at certain locations while it is the overall purpose of the system to raise purity. As explained herein, in accordance with the present invention, alterations in various parameters may be used to cause recycled streams to be of similar purity to upstream gaseous mixtures with which they are mixed. Even the prior art apparatus may be adjusted in this manner to perform the method of the invention. However, a preferred new apparatus is also disclosed herein.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention provides systems and methods for producing high purity component gases of a gaseous mixture efficiently and without necessarily requiring a compressor for each permeator stage.

One object of the invention is to substantially avoid mixing-related dilution by matching, as closely as possible, the purity of any recycled stream to the purity of any upstream gaseous mixture into which the recycled

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

stream is intermixed.

In one embodiment, the invention provides a method for separating a gaseous mixture into a purified component gas thereof comprising introducing a feed mixture of gases to be purified into a separation apparatus containing a plurality of permeators each of which has a gas separation membrane that divides each permeator into a permeate side and a retentate side, wherein said feed mixture is introduced into an upstream permeator side and an effluent stream from said upstream permeator side feeds directly or indirectly into at least one downstream permeator side, and wherein an effluent of at least one downstream permeator side is recycled and intermixed with an upstream gaseous mixture; wherein a percentage of said component gas in said recycled effluent differs from a percentage of said component gas in said upstream gaseous mixture by no more than ten at a point where said recycled effluent and said upstream gaseous mixture intermix; said method further comprising recovering said purified component gas as effluent from a permeate side of a permeator that is downstream from at least one other permeator. Where more than one stream is recycled, the foregoing "no-more-than-ten-percent" requirement is satisfied if it is true for any one of the recycled streams.

As used herein, the terms "upstream" and "downstream" are determined by reference to the number of permeator sides (or parts thereof) through which a gas entering a separation apparatus from the outside must necessarily flow before reaching a given point in the apparatus. Thus, for example, a position in a separation system which can be reached only by first passing through two permeator sides is "downstream" of a different position that may be reached after passing through only one permeator side. Conversely, said different position is "upstream" of the first-mentioned position. Note that the foregoing definition is independent of how many permeator sides might theoretically be passed by a given gas molecule which, for example, might by happenstance be recycled several times. The definition instead depends upon the number of permeator sides through which gas must necessarily flow before reaching a given position. Because of countercurrent flow, in many embodiments of the invention, a permeator's permeate side may be upstream of a given position while the same permeator's retentate side may be downstream of that position. The term "upstream" may include, where appropriate, the original feed mixture that enters the apparatus.

As used herein, "influx" is a gaseous stream that enters a permeator side and "effluent" is a gaseous stream that exits a permeator side.

In another embodiment, the invention provides a method for separating a gaseous mixture into a purified component gas thereof comprising introducing a feed mixture of gases to be purified, into a separation apparatus containing:

(a) a first permeator containing a first gas separation membrane that divides said first permeator into a first permeate side and a first retentate side,

(b) a second permeator containing a second gas separation membrane that divides said second permeator into a second permeate side and a second retentate side,

(c) a third permeator containing a third gas separation membrane that divides said third permeator into a third permeate side and a third retentate side,

(d) a first conduit connecting an effluent end of said second permeate side to an influx end of said first retentate side for conducting a gaseous stream from said second permeator to said first permeator,

(e) a second conduit connecting an effluent end of said first retentate side to an influx end of said second retentate side for conducting a gaseous stream from said first permeator to said second permeator,

(f) a third conduit connecting an effluent end of said first permeate side to an influx end of said third retentate side for conducting a gaseous stream from said first permeator to said third permeator, and

(g) a fourth conduit connecting an effluent end of said third retentate side to said first conduit or an influx end of said first retentate side, for conducting a recyclable gaseous effluent from said third retentate side to said first conduit or said influx end of said first retentate side and for intermixing said recyclable effluent into a gaseous stream flowing through said first conduit or said influx end of said first retentate side;

(h) an inlet for receiving said feed mixture into a position selected from the group consisting of the first conduit, the second permeate side, and the first retentate side; and

(i) a compressor upstream of said first retentate side;

wherein said method further comprises obtaining said purified component gas as permeate from said third permeator.

In another embodiment, the invention provides an apparatus for separating gaseous mixtures into a purified component gas thereof comprising:

(a) a first permeator containing a first gas separation membrane that divides said first permeator into a first permeate side and a first retentate side,

(b) a second permeator containing a second gas separation membrane that divides said second permeator into a second permeate side and a second retentate side,

(c) a third permeator containing a third gas separation membrane that divides said third permeator into a third permeate side and a third retentate side,

(d) a first conduit connecting an effluent end of said second permeate side to an influx end of said first retentate side for conducting a gaseous stream

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

from said second permeator to said first permeator,

(e) a second conduit connecting an effluent end of said first retentate side to an influx end of said second retentate side for conducting a gaseous stream from said first permeator to said second permeator,

(f) a third conduit connecting an effluent end of said first permeate side to an influx end of said third retentate side for conducting a gaseous stream from said first permeator to said third permeator,

(g) a fourth conduit connecting an effluent end of said third retentate side to said first conduit or to said first retentate side, for conducting a recyclable gaseous stream from said third retentate side to said first conduit or to said first retentate side and for intermixing said recyclable stream into a gaseous stream flowing through said first conduit or through said first retentate side,

(h) an inlet for receiving said original gaseous mixture into the apparatus at a position selected from the group consisting of the first conduit, the second permeate side, and the first retentate side, and

(i) a compressor upstream of said first retentate side.

The conduits utilized in the systems of the present invention may include one or more sections, and may include compressors therein for compressing gases that are conveyed through said conduit such that as gases travel, for example from an upstream permeator through said conduit to a downstream permeator, pressurization occurs and the gases enter the downstream permeator at a higher pressure than they exited the upstream permeator.

One embodiment of this invention provides a system wherein all the permeators are three port permeators (see, e.g. Figure 3).

Another embodiment provides a system wherein at least one of the permeators is a four port permeator (see, e.g. Figure 2).

In the above-described apparatus, the location of an inlet for introducing the gaseous mixture to be purified is upstream of the first permeator (e.g., at positions including but not limited to the permeate side of the second permeator (see Figure 2) or somewhere along the first conduit (see Figure 3)).

In another embodiment, concentration of component gases in the fourth and first conduits is made substantially identical at the position where the first and fourth conduits intersect.

It is an object of the present invention to avoid purity losses at the point where gaseous streams intermix. In addition to the aforementioned mixing of the retentate stream of permeator three into conduit one, it is also desirable to maintain a flow rate of gaseous mixtures at a level that causes a percentage of said component gas in a gaseous mixture permeating at a distal end of said second separation membrane to differ from a percentage of said component gas in a countercurrent stream entering said second permeate side at said distal end by less than 10%. By "distal end" is meant the end that is both farthest downstream on the retentate side and farthest upstream on the permeate side. A difference of less than 5% is preferred and a difference of less than 2% is more preferred. The same preferences (less than 5% and especially less than 2%) also hold true for the mixture of gaseous streams where the fourth and first conduits join, (see point 19, Fig. 2) and at other locations where two streams intermix, except as otherwise stated herein. By a 2% difference, it is meant that, for example, a stream that is 48% oxygen would be mixed with another stream that is no more than 50% and no less than 46% oxygen.

In one preferred embodiment of the invention, the foregoing apparatus further comprises:

a first compressor within said first conduit capable of raising the pressure of gases entering said first retentate side relative to the pressure of gases exiting said second permeate side;

a second compressor within said third conduit capable of raising the pressure of gases entering said third retentate side relative to gases exiting said first permeate side;

a fifth conduit for conducting a gaseous stream from an effluent end of said second retentate side out of said apparatus, wherein said fifth conduit includes a flow control means.

The flow control means may be any of a variety of structures known in the art including but not limited to a valve, an orifice, a restrictor, regulator, or the like.

Other features and advantages of the present invention will become apparent from the following description of the invention which refers to the accompanying drawings.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 illustrates a two stage cascade process for the purification of oxygen from oxygen-containing mixtures.

Figure 2 illustrates an advanced three stage process of the invention.

Figure 3 illustrates an alternative three stage process of the invention with an alternative inlet position for receiving the gaseous mixture to be purified.

Figure 4 is a graph of purity levels versus stage cut, showing superior purification achievable by the invention versus prior art separation systems.

Figure 5 graphically illustrates the advanced effectiveness of the three stage oxygen process by showing oxygen purity achieved as a function of stage cut at different area ratios.

In the figures, the retentate side of all permeators is shown at the top while the permeate side is shown at the bottom. During operation, gases cross the gas separation membranes from the retentate side to the permeate side.

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The invention may be used in any gas separation. Many separation membranes are known in the art and may be selected for the various permeator stages in accordance with their known permeabilities for the particular gases being separated.

In preferred embodiments, the present invention is designed to produce, for example, oxygen from air in the purity range of 60 to 90+ % in an efficient manner. In one embodiment, it mixes feed air with reflux of one permeator stage, followed by two additional stages of permeation to achieve high purity oxygen as a permeate product. The present invention also preferably recovers the power from the expanded nitrogen-rich waste stream to improve oxygen product separation cost. In accordance with the invention, the operating parameters of the process are preferably adjusted so that, at one or more positions where streams are blended, streams having the same, or nearly the same, composition are blended, thus eliminating mixing losses and further enhancing process efficiency. This may be achieved by adjustments in the separation membrane composition or relative surface areas, or by adjusting other parameters that alter relative amounts of component gases. For example, increasing the feed flow rate decreases the stage cut through the separation membrane resulting in higher purity on the permeate side. On the other hand, increasing the pressure on the retentate side while keeping the feed flow constant increases the stage cut and reduces purity on the permeate side. Another parameter relevant to avoiding mixing dilution is the position at which a recycled stream joins the upstream gaseous flow. That upstream gaseous flow will be more pure if it has already undergone a purification step that increases its purity, and especially if it has already undergone two purification steps each of which increases its purity. Another parameter which affects the purity of the effluent from each stage is the surface area of the separation membrane in that stage.

One three-stage process of the invention will produce a high purity oxygen product while requiring only two compressors. One system of the invention is shown, for example, in Figure 2. As shown, the first permeator feed stream is derived from recompressed permeate stream from the second permeator and the recycled retentate stream from the third permeator.

The two streams that contribute to the first permeator feed can be made to assume, in preferred embodiments, substantially identical compositions which are rich in oxygen relative to air. This permits making a higher purity oxygen product without incurring mixing losses from blending of the two streams of different compositions.

One embodiment of the advanced membrane process of the present invention is comprised of at least three permeators. Each permeator preferably consists of one or more modules containing a bundle of hollow fibers, preferably wound in an ordered manner so that the fibers are effectively of equal length. The hollow fibers are asymmetric, or, preferably, composite elements that have a thin permselective membrane barrier on the bore side or the shell side of the porous hollow fiber substrate. Such hollow fiber elements are well known and widely used in gas separation processes.

When air is the gaseous mixture to be separated into component parts, known hollow fiber membranes may be chosen, for example, those that allow oxygen to permeate at a higher rate than nitrogen, as represented by the "separation factor" designated "Alpha" which is the permeability of oxygen relative to that of nitrogen. Separation factors of presently available membranes are typically between 3 and 10. When a high-pressure air stream is passed along the hollow-fiber bundle, oxygen preferentially permeates the membrane, thus making the "permeate" rich in oxygen and the "retentate" rich in nitrogen. The fraction of a stage's feed gas that is permeated is referred to as the stage cut. In general, lower stage cuts yield higher O_2 concentrations. Permeator modules can follow the "crossflow" or "countercurrent flow" models. In cross flow permeation, the local permeate stream flows perpendicular to and away from the feed stream on the opposite side of the membrane. In addition, the local permeate concentration is independent of the bulk permeate concentration which for instance could be in the bore of a hollow fiber membrane. In countercurrent permeation the feed and permeate stream flow in parallel but opposite direction to each other. Furthermore, the local permeate composition is identical to the bulk permeate composition.

Many membrane separation processes have been designed according to the crossflow model, wherein there is no beneficial effect of employing a separate low-pressure purge or reflux stream. Crossflow permeators are therefore typically 3-port devices with connections for the feed, retentate and permeate streams.

In order to benefit from countercurrent-flow advantages, one permeator may be a 4-port device that will accommodate a low-pressure purge or reflux stream. In one mode of practicing this invention illustrated in Figure 2, the second permeator 2 of the system (and the first to receive the gaseous mixture to be purified) is of the 4-port variety. The other permeators can utilize either 3-port or 4-port modules. The 4-port modules, which can take advantage of countercurrent flow operation, can be purged but may be more difficult and costly to build.

One advanced process of the present invention uses at least one 4-port permeator module which can be purged (see e.g., permeator 2 of Figure 2). These modules can be fabricated easily by those of skill in the art. An alternative embodiment of the invention uses only three-port modules in a three stage process as shown in Figure 3. In this process, feed air is combined with the recycled permeate from the second permeator, which is a 3-port device, to serve as the feed for the first permeator. The other elements in the process are the same as in Figure 2.

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

In the embodiment of Figure 2, feed air is admitted through line 1 as a low-pressure purge through the permeate side 101 of the 4-port permeator 2, wherein permeate side 101 is separated by membrane 3 from retentate side 102. This low pressure feed stream acquires additional oxygen that permeates membrane 3 from a high pressure stream flowing countercurrently through a conduit 10 into retentate side 102 of permeator 2. The oxygen-enriched air then passes through a first section 4 of conduit 103 to the inlet of a compressor 6. Compressor 6 may be located anywhere along conduit 103. In the alternative embodiment of Figure 3, compressor 6 is preferably at a location where it also receives the incoming air. However, it may be elsewhere in conduit 103 if the incoming air is pressurized.

Compressed gas from compressor 6 passes through sections 7 and 8 of conduit 103 to the high pressure feed port 104 of first permeator 9. Like the second permeator 2, first permeator 9 is also divided by a membrane (membrane 105) into retentate side 106 and permeate side 107. Feed port 104 introduces compressed gas into retentate side 106. The permeate stream in permeator 9 is further enriched in oxygen permeating through membrane 105. The oxygen-depleted retentate is conducted at high pressure through conduit 10 to retentate side 102 of second permeator 2, where it supplies oxygen by permeation to the low-pressure air purge stream fed by line 1 to permeate side 101 of second permeator 2. The nitrogen-rich second permeator retentate emerges from second permeator 2 through conduit 11. It is still at high pressure and can be expanded to supply work.

An oxygen-rich permeate from first permeator 9 passes through section 12 of conduit 109 to the inlet of a second compressor 13. Second compressor 13 is optional and need not be present if the stage 1 permeate is at pressure. This would be the case, for example, if flow rate were low, the pressure provided by compressor 6 high, and the stage cut of the first permeator high. In that embodiment, compressor 6 should be downstream, instead of upstream, from point 19. The resulting compressed gas is conducted through section 14 of conduit 109 to high pressure feed port 110 which introduces the feed to retentate side 111 of third permeator 15. The permeate which crosses membrane 112 into permeate side 113 of permeator 15 becomes further enriched in oxygen, and is taken through conduit 16 as the oxygen product 17. The retentate from the third permeator 15 is taken through conduit 18 and reinjected into the high-pressure feed of the first permeator 9 by means of a "T" connection 19 of conduit 18 into and between sections 7 and 8 of conduit 103. This feed stream to first permeator 9 is thus a blend of two streams, the recompressed permeate from second permeator 2 and the retentate from third permeator 15.

By appropriate allocation of the membrane areas of membranes 3, 105 and 112 among the three permeators 2, 9 and 15, the selection of suitable operating pressure (preferably controlled by the compressors) and by controlling the overall process "stage-cut", by throttling the waste stream through a valve 20, for example, these two streams, the permeate exiting from permeator two and the retentate from permeator three, can be made to approach the same composition, thus avoiding the mixing losses that are inherent in the usual recycled cascade process. Valve 20 or similar flow control means is among the simpler ways of controlling purity, i.e. by controlling flow rate. In the alternative embodiment of Figure 3, the retentate of stage 3 would ideally have the same composition as the combined stream formed from the permeate of stage 2 and feed air. To be economically advantageous, the recycled gaseous mixture in conduit 103 should preferably be at least five percent, and more preferably at least eight percent, more pure in the desired component gas than is the original unpurified mixture that is introduced into the system.

The design of the advanced three stage process depends on the range of purities required for the oxygen product 17. The less membrane area allocated to first permeation membrane 105, relative to the membrane area allocated to second permeation membrane 3, the higher the maximum purity of product. In preferred embodiments, ratios of first membrane area to second membrane area may be less than 5:5, preferably less than 3:7 and more preferably less than 1:9. However, higher ratios (e.g., 7:3) also provide good results. (See Figure 5). The low surface area in stage 1 contributes to enhanced purity on the permeate side of stage 1. The larger surface area of stage 2, in the preferred embodiment, best utilizes the energy of the high pressure on the retentate side. Once the ratio of surface areas in the first and second permeators is determined, the membrane area for membrane 112 of third permeator 15, can be chosen so as to make the composition of the recycled retentate stream in conduit 18 similar to the composition of the gas flowing in section 7 of conduit 103, thus reducing any mixing losses at the junction point, "T" connection 19. It is possible to operate the third stage at lower stage cuts by reducing its area. This would produce an increase in product O_2 concentration but would result in the retentate from stage 3 being at a different composition from the gas in section 7 of conduit 103. This would cause increased mixing losses. The size of the second compressor 13 is also determined by the maximum product oxygen purity flow rate and pressure of operation. Another degree of freedom is the overall stage cut. This can be controlled by throttling the waste flow, as with valve 20, or by otherwise controlling the flow through compressor 6. Product purities less than the maximum purity can be adjusted over a range by altering the stage cut. For fixed membrane areas in the 3 stages and a prescribed operating pressure, both the product flow rate and the product oxygen purity decreases as the stage cut is increased, beyond the maximum purity.

The present invention provides an apparatus having multiple permeator stages and a lesser number of compressors than permeators, thus allowing significant

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

cost savings. Substantial savings is also achieved by minimizing gas mixing losses. Such mixing losses are reduced by, inter alia, reducing the difference in purity of the two gaseous streams that intermix, for example, at point 19 of Figure 2. This is more easily accomplished with the embodiment of Figure 2, but Figure 3 is sometimes a more cost effective configuration, because it requires 3-port permeators only.

EXAMPLES

Computer simulations have been made to compare the capabilities of a process of the invention of Figure 2 with prior art processes (the two stage feed refluxed process and the normal two stage recycle process). For all computations, the permeation module of all the permeators were assumed to follow the "countercurrent" model.

The simulation program was designed to compute the concentration of oxygen in the product stream as a function of the overall stage cut, for fixed values of membrane permeability and separation factor, and for fixed values of the high and low pressures. Various values were assumed for the ratio of the membrane area of the first permeator to that of the second permeator. The third permeator area is determined by the stipulation that the gas streams blended at point 19 of the feed to the first permeator be of the same composition. The overall stage cut is used as an independent variable in these computations.

In addition to determining the product oxygen concentration as a function of the stage cut, the program also determined the "area factor" and the "compressor factor" for each operating point. The "area factor" is the total membrane area required to produce a unit flux of "equivalent pure" oxygen in the product stream. The "equivalent pure" oxygen is the amount of pure oxygen that would be required to produce the product when blended with "free" air. This method of expression permits different separation processes to be compared equitably.

The "compressor factor" is the total quantity of gas that must be compressed for unit "equivalent pure" flux of oxygen. The power required is determined by the compressor factor and the pressure of operation. The overall cost of the process depends on the combination of the area and compressor factors. In many cases, however, the cost is dominated by power costs of compression.

The results of the simulations are depicted graphically in Figs. 4 and 5. All of the computations have been made assuming a membrane separation factor of 6 and a pressure ratio of 11. Figure 4 shows the superior product purity obtainable by the invention relative to a prior art two stage recycle process and the feed-refluxed process, respectively. In Fig. 4, the product oxygen purity is plotted against the stage cut at a constant 30:70 split of first permeator membrane area to second permeator membrane area.

It is apparent from this Figure, that the purity obtainable in accordance with the invention is shown to be significantly higher than both prior art processes. Higher oxygen purities are attainable as more of the total area is allocated to the second permeator stage. For a Stage one Stage two area ratio of 30:70, Figure 4 shows that a maximum oxygen concentration of 65% can be produced by the feed-refluxed process at a stage cut of about 16%, which is significantly below the purity obtainable in accordance with the invention (percentage in the mid-80's)

Figure 5 shows the high purities (versus stage cut) obtainable in accordance with the invention when the membrane area distribution is varied. Purities above 90% are shown to be obtainable with a 10:90 split. Even with a far less favorable 70:30 split, higher purities result than the prior art achieves even at a more favorable 30:70 split (compare Fig. 4).

Similar comparative studies between the invention and prior art systems also show that, for a given product purity (and holding other parameters constant), the systems of the invention provide high purities at more desirable compression factors and area factors.

The overall cost of the process will be determined by a combination of the area and compressor factors. The principal advantage of the advanced three-stage process is that it permits making a high purity oxygen product. Product purities greater than 90% can be efficiently produced. These purities cannot be as economically achieved by the prior art processes. Lower oxygen purities can be produced efficiently in the advanced process by employing lower area ratios. Only at considerably lower purities will the two stage processes of the prior art become competitive with the advanced process of the present invention, and only at very low purities, may the simple single-stage process be economically competitive. For instance for a selectivity of 6, the two stage process may be advantageous only for purities below about 60% and the single stage process for purities below about 45%. The actual purities of crossover depends on the membrane properties, process condition and the economic function used.

Pertinent process parameters expected to produce about 92% O_2 from air are shown as follows:

Feed Air Pressure 1 atm
Stage 1 Compressor Discharge 11 atm
Ambient Air O_2 Concentration 20.9%
Product Pressure (Stg. 3 Permeate) 1 atm
Product O_2 Concentration 92%
Waste O_2 Concentration 8%
Overall Stage Cut 15.3%
Stage 3 Compressor Discharge 11 atm
Area Ratio Stage 1: Stage 2 1:9
Stage 2 Feed O_2 Concentration 42.6%
Stage 2 Permeate O_2 Concentration 45.5%
Stage 3 Retentate O_2 Concentration 45.5%
Membrane Selectivity, O_2/N_2 6
Membrane Permeability 1 ncf/ft^2-psi-day

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

Area in stage 3 is adjusted so that stage 2 permeate O_2 concentration and stage 3 retentate O_2 concentration are equal. The Stage 1 compressor factor (Stage 2 Permeate Flow/Product Flow) is 16.8. The Stage 3 compressor factor (Stage 1 Permeate Flow/Product Flow) is 1.5.

Although the present invention has been described in relation to particular embodiments thereof, many other variations and modifications and other uses will become apparent to those skilled in the art. It is preferred, therefore, that the present invention be limited not by the specific disclosure herein, but only by the appended claims.

Claims

1. A method for separating a gaseous mixture into a purified component gas thereof comprising introducing a feed mixture of gases to be purified, into a separation apparatus containing:

   (a) a first permeator containing a first gas separation membrane that divides said first permeator into a first permeate side and a first retentate side,
   (b) a second permeator containing a second gas separation membrane that divides said second permeator into a second permeate side and a second retentate side,
   (c) a third permeator containing a third gas separation membrane that divides said third permeator into a third permeate side and a third retentate side,
   (d) a first conduit connecting an effluent end of said second permeate side to an influx end of said first retentate side for conducting a gaseous stream from said second permeator to said first permeator,
   (e) a second conduit connecting an effluent end of said first retentate side to an influx end of said second retentate side for conducting a gaseous stream from said first permeator to said second permeator,
   (f) a third conduit connecting an effluent end of said first permeate side to an influx end of said third retentate side for conducting a gaseous stream from said first permeator to said third permeator, and
   (g) a fourth conduit connecting an effluent end of said third retentate side to said first conduit or an influx end of said first retentate side, for conducting a recyclable gaseous effluent from said third retentate side to said first conduit or said influx end of said first retentate side and for intermixing said recyclable effluent into a gaseous stream flowing through said first conduit or said influx end of said first retentate side;
   (h) an inlet for receiving said feed mixture into a position selected from the group consisting of the first conduit, the second permeate side, and the first retentate side; and
   (i) a compressor upstream of said first retentate side;

   wherein said method further comprises obtaining said purified component gas as permeate from said third permeator.

2. The method of claim 1, further comprising reducing gas purity differences between said recyclable effluent and the effluent in said first conduit.

3. The method of claim 1, further comprising reducing gas purity differences between said gaseous mixture permeating said second separation membrane at the influx end of said second permeate side of said second permeator and a countercurrent feed stream entering said second permeator side at said influx end.

4. The method of claim 1, wherein a percentage of said component gas that is in said recyclable effluent differs from a percentage of said component gas in said gaseous stream of said first conduit, at a point of intermixing, by no more than 10%.

5. The method of claim 4 wherein said difference is no more than 5%.

6. The method of claim 4 wherein said difference is no more than 2%.

7. he method of claim 1 wherein a percentage of said component gas in a gaseous mixture permeating said second separation membrane at the influx end of said second permeate side of said second permeator differs from a percentage of said component gas in a countercurrent feed stream of said feed mixture entering said second permeate side at said influx end, by less than 10%.

8. The method of claim 1 wherein a percentage of said component gas in a gaseous mixture permeating said second separation membrane at the influx end of said second permeate side of said second permeator differs from a percentage of said component gas in a countercurrent feed stream of said feed mixture entering said second permeate side at said influx end, by less than 5%.

9. The method of claim 1 wherein the feed mixture comprises oxygen and nitrogen.

10. An apparatus for separating gaseous mixtures into a purified component gas thereof comprising:

    (a) a first permeator containing a first gas sep-

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

aration membrane that divides said first permeator into a first permeate side and a first retentate side,

(b) a second permeator containing a second gas separation membrane that divides said second permeator into a second permeate side and a second retentate side,

(c) a third permeator containing a third gas separation membrane that divides said third permeator into a third permeate side and a third retentate side,

(d) a first conduit connecting an effluent end of said second permeate side to an influx end of said first retentate side for conducting a gaseous stream from said second permeator to said first permeator,

(e) a second conduit connecting an effluent end of said first retentate side to an influx end of said second retentate side for conducting a gaseous stream from said first permeator to said second permeator,

(f) a third conduit connecting an effluent end of said first permeate side to an influx end of said third retentate side for conducting a gaseous stream from said first permeator to said third permeator,

(g) a fourth conduit connecting an effluent end of said third retentate side to said first conduit or to said first retentate side, for conducting a recyclable gaseous stream from said third retentate side to said first conduit or to said first retentate side and for intermixing said recyclable stream into a gaseous stream flowing through said first conduit or through said first retentate side,

(h) an inlet for receiving said original gaseous mixture into the apparatus at a position selected from the group consisting of the first conduit, the second permeate side, and the first retentate side, and

(i) a compressor upstream of said first retentate side.

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

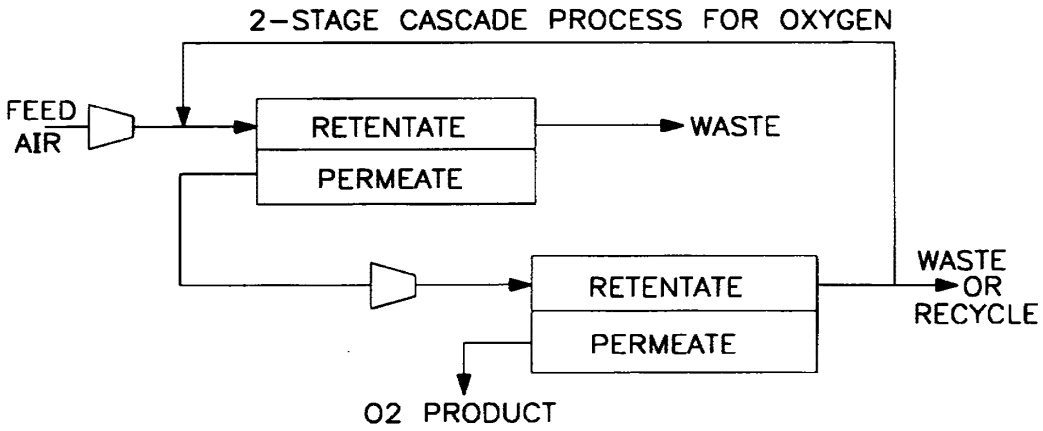


FIG. 1

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

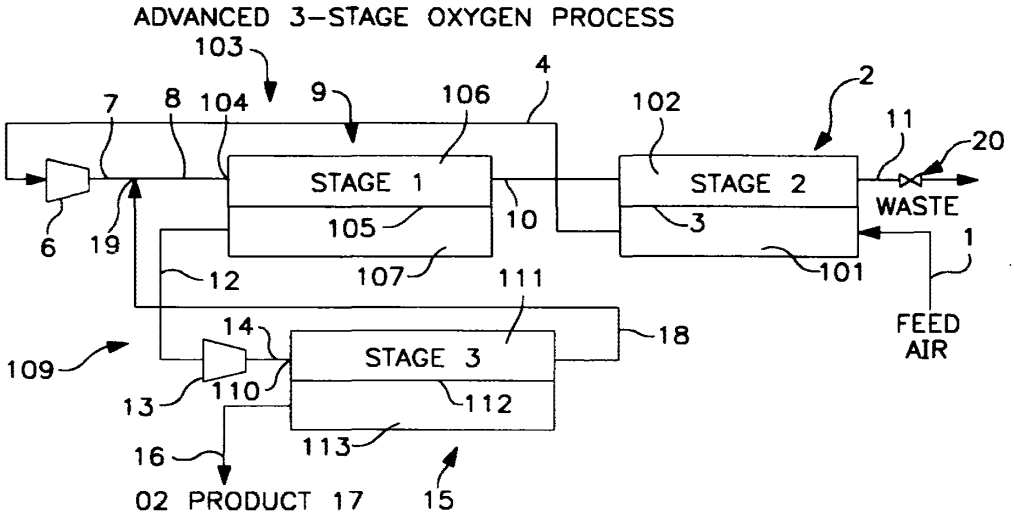


FIG. 2

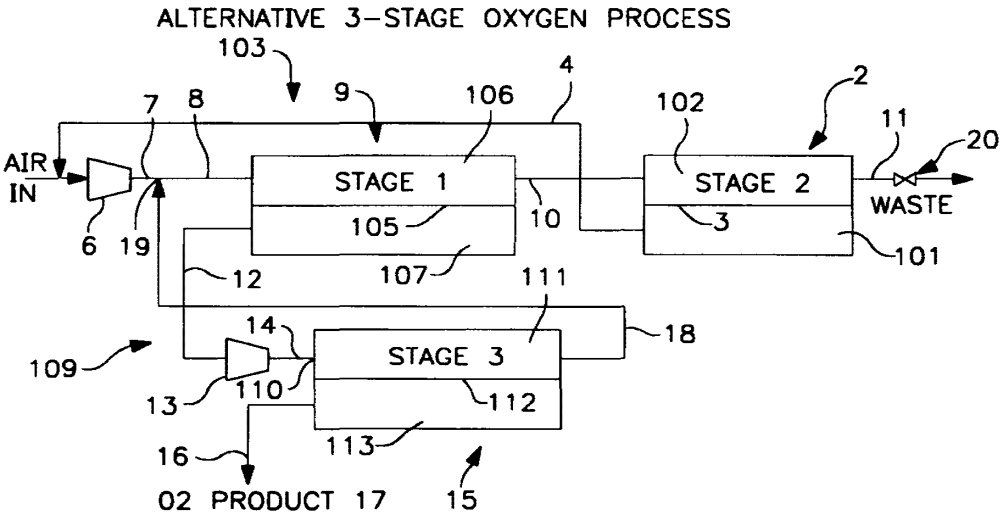


FIG. 3

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

EPNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

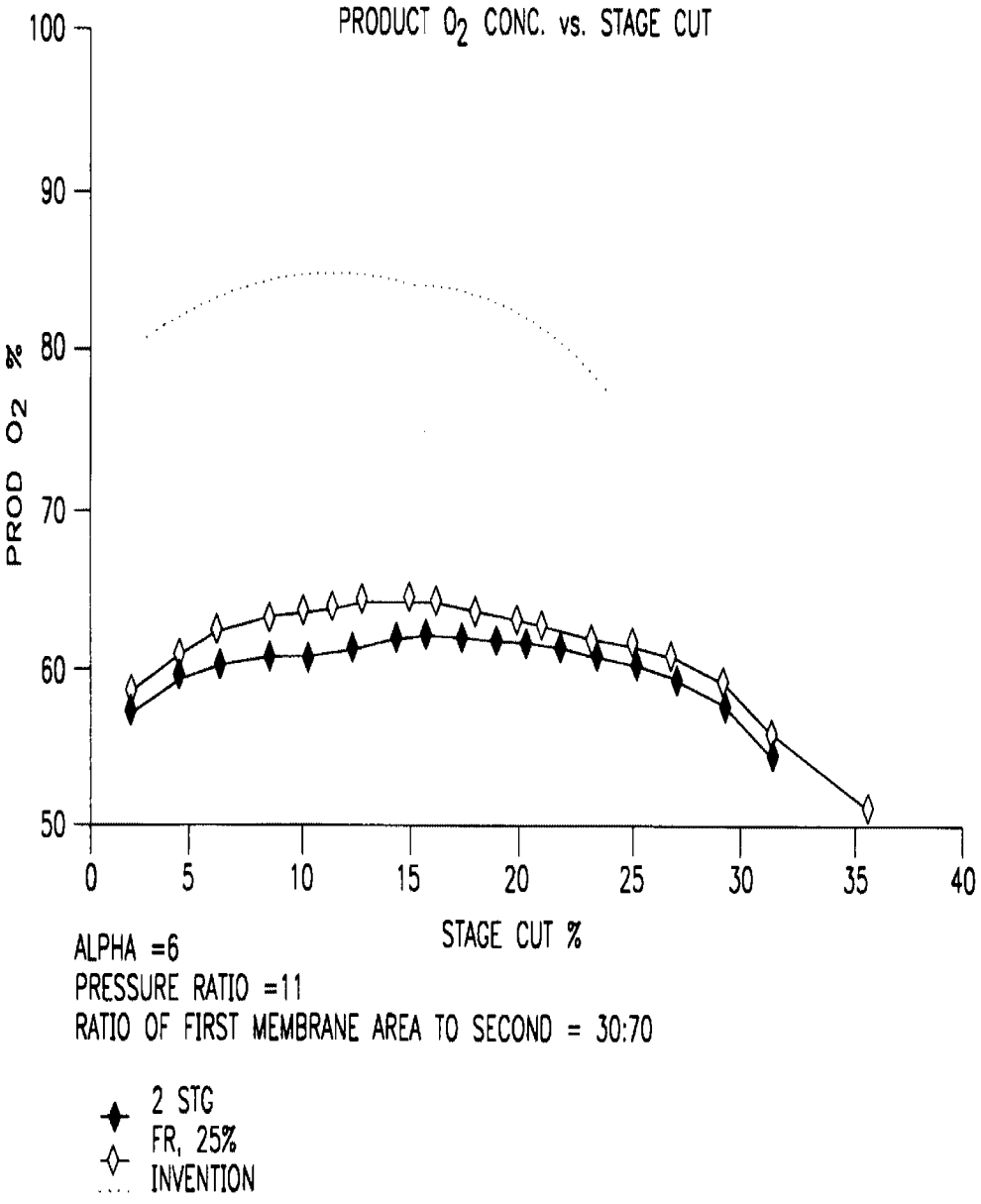


FIG. 4

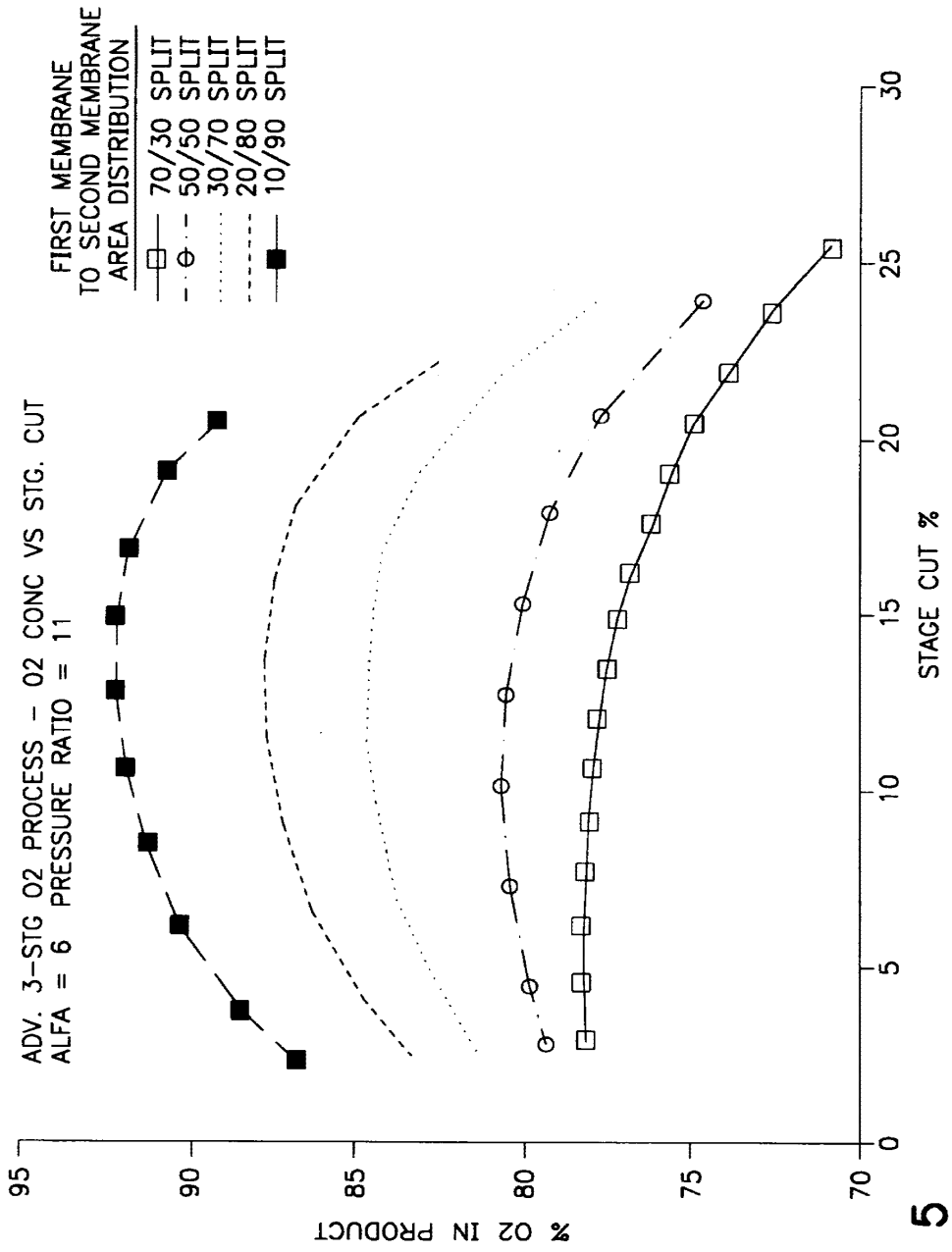


FIG. 5

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

European Patent Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 97 10 5405

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
A X	EP 0 695 574 A (PRAXAIR TECHNOLOGY) * the whole document *	1-9 10	B01D53/22
A	EP 0 603 798 A (PRAXAIR TECHNOLOGY) * the whole document *	1-10	
A	US 5 407 467 A (MEMBRANE TECHNOLOGY AND RESEARCH)		
A	US 5 252 219 A (PERMEA INC.)		
A	US 4 701 187 A (AIR PRODUCTS AND CHEMICALS)		

TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)

B01D

The present search report has been drawn up for all claims

Place of search	Date of completion of the search	Examiner
THE HAGUE	2 July 1997	Bogaerts, M

CATEGORY OF CITED DOCUMENTS

X : particularly relevant if taken alone
Y : particularly relevant if combined with another document of the same category
A : technological background
O : non-written disclosure
P : intermediate document

T : theory or principle underlying the invention
E : earlier patent document, but published on, or after the filing date
D : document cited in the application
L : document cited for other reasons

& : member of the same patent family, corresponding document

EPO FORM 1503 03.82 (P04C01)

BNSDOCID: <EP_____0799634A1_I_>

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 2009242773
PUBLICATION DATE : 22-10-09

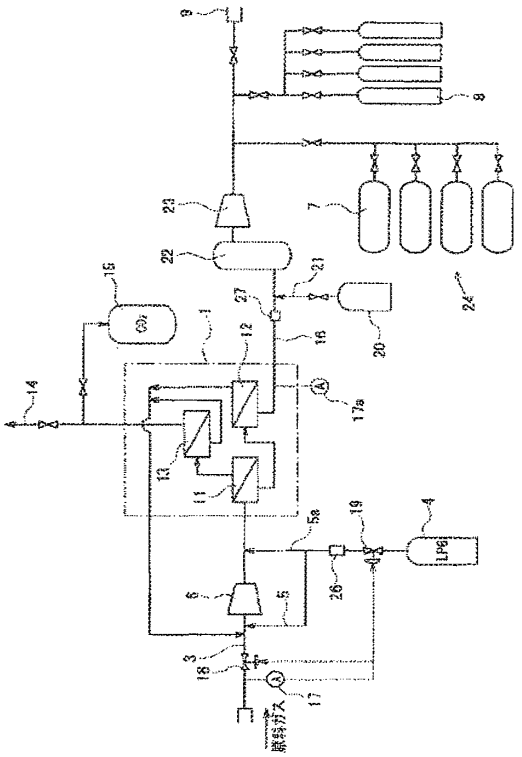
APPLICATION DATE : 11-11-08
APPLICATION NUMBER : 2008288305

APPLICANT : AIR WATER INC;

INVENTOR : KANAI MAKOTO;

INT.CL. : C10L 3/06 (2006.01), B01D 53/22 (2006.01), C10L 3/10 (2006.01)

TITLE : METHANE GAS CONCENTRATION DEVICE, METHOD THEREFOR, FUEL GAS PRODUCTION DEVICE AND METHOD THEREFOR



ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a methane gas concentration device which can obtain a methane gas with a high concentration at a high recovery rate.

SOLUTION: The methane gas concentration device 1 where, from a mixed gas at least comprising a methane gas and carbon dioxide, the carbon dioxide is separated, so as to concentrate the methane gas, includes: a first concentration apparatus 11 where the methane gas is concentrated by a separation membrane allowing the carbon dioxide to preferentially permeate from the mixed gas; a second concentration apparatus 12 where the methane gas is further concentrated by a separation membrane allowing the carbon dioxide to preferentially permeate from a non-permeating gas in the first concentration apparatus 11; and a recovery apparatus 13 where the methane gas is recovered by a separation membrane allowing the carbon dioxide to further preferentially permeate from a permeating gas in the first concentration apparatus 11, thus, the methane gas with a high concentration can be obtained at a high recovery rate.

COPYRIGHT: (C)2010,JPO&INPIT

BNSDOCID: <JP_____2009242773A_AJ_>

(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2009-242773
(P2009-242773A)
(43)公開日　平成21年10月22日(2009.10.22)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
C10L 3/06	(2006.01)	C10L 3/00	A	4D006
B01D 53/22	(2006.01)	B01D 53/22		
C10L 3/10	(2006.01)	C10L 3/00	B	

審査請求 未請求　請求項の数 9　OL　（全 14 頁）

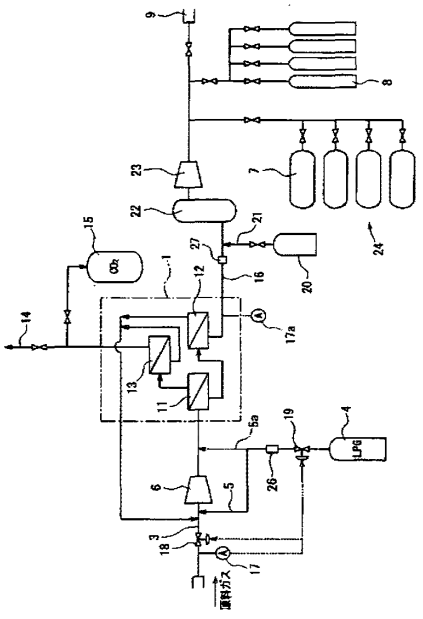
(21)出願番号　特願2008-288305 (P2008-288305)
(22)出願日　平成20年11月11日 (2008.11.11)
(31)優先権主張番号　特願2008-65636 (P2008-65636)
(32)優先日　平成20年3月14日 (2008.3.14)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

(71)出願人　000126115
エア・ウォーター株式会社
北海道札幌市中央区北３条西１丁目２番地
(74)代理人　100109472
弁理士　森本　直之
(72)発明者　土田　恭裕
北海道札幌市白石区菊水５条２丁目３番１７号　エア・ウォーター株式会社総合開発研究所内
(72)発明者　大岡　靖典
大阪府堺市西区築港新町２丁６番地４０　エア・ウォーター株式会社堺事業所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】メタンガス濃縮装置および方法ならびに燃料ガスの製造装置および方法

(57)【要約】
【課題】高回収率で高濃度のメタンガスを得ることができるメタンガス濃縮装置を提供する。
【解決手段】少なくともメタンガスと二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスを濃縮するメタンガス濃縮装置１であって、上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを濃縮する第１濃縮装置１１と、上記第１濃縮装置１１の非透過ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスをさらに濃縮する第２濃縮装置１２と、上記第１濃縮装置１１の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを回収する回収装置１３とを備えたことにより、高回収率で高濃度のメタンガスを得ることができる。
【選択図】図１



BNSDOCID: <JP_____2009242773A__I_>

【特許請求の範囲】
【請求項1】
少なくともメタンガスと二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスを濃縮するメタンガス濃縮装置であって、
上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを濃縮する第１濃縮装置と、
上記第１濃縮装置の非透過ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスをさらに濃縮する第２濃縮装置と、
上記第１濃縮装置の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを回収する回収装置とを備えたことを特徴とするメタンガス濃縮装置。
【請求項2】
上記第２濃縮装置の透過ガスおよび回収装置の非透過ガスを第１濃縮装置の導入側に還流させる請求項１記載のメタンガス濃縮装置。
【請求項3】
上記第１濃縮装置と第２濃縮装置の分離膜の面積が略等しい請求項１または２記載のメタンガス濃縮装置。
【請求項4】
上記回収装置の分離膜の面積を第１濃縮装置の分離膜の面積よりも小さくした請求項１～３のいずれか一項に記載のメタンガス濃縮装置。
【請求項5】
少なくともメタンガスと二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスを濃縮するメタンガス濃縮方法であって、
上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを濃縮する第１濃縮工程と、
上記第１濃縮工程の非透過ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスをさらに濃縮する第２濃縮工程と、
上記第１濃縮工程の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを回収する回収工程とを備えたことを特徴とするメタンガス濃縮方法。
【請求項6】
メタンガスと熱量調節用の高熱量ガスとを含む燃料ガスの製造装置であって、
有機物を分解して得られたバイオガスに対して高熱量ガスを添加してバイオガスと高熱量ガスとの混合ガスとする高熱量ガス添加手段と、
上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを濃縮する第１濃縮装置と、
上記第１濃縮装置の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを回収する回収装置とを備えたことを特徴とする燃料ガスの製造装置。
【請求項7】
上記添加手段は、第１濃縮装置に導入するガスを昇圧する昇圧手段の上流においてバイオガスに対して高熱量ガスを添加する請求項６記載の燃料ガスの製造装置。
【請求項8】
上記回収装置の分離膜の面積を第１濃縮装置の分離膜の面積よりも小さくした請求項６または７記載の燃料ガスの製造装置。
【請求項9】
メタンガスと熱量調節用の高熱量ガスとを含む燃料ガスの製造方法であって、
有機物を分解して得られたバイオガスに対して高熱量ガスを添加してバイオガスと高熱量ガスとの混合ガスとする高熱量ガス添加工程と、
上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを濃縮する第１濃縮工程と、

BNSDOCID: <JP_____2009242773A__I_>

上記第１濃縮工程の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを回収する回収工程とを備えたことを特徴とする燃料ガスの

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、メタンガスと二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスを濃縮するメタンガス濃縮装置および方法、ならびにメタンガスと熱量調節用の高熱量ガスとを含む燃料ガスの製造装置および方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来から、し尿、浄化水汚泥、下水処理汚泥、家畜糞尿、生ゴミ等の有機性廃棄物をメタン発酵菌により嫌気性発酵処理することにより、有機性廃棄物を分解して主としてメタンガスと二酸化炭素を含むバイオガスを発生させ、このバイオガスをエネルギーとして有効活用する技術が開発されている。

【0003】

一方、発生させたバイオガスから高濃度のメタンや二酸化炭素を分離する回収技術も種々のものが開発されている。特に、小型～中型の設備に利用できるものとして膜分離法があげられる。

【0004】

このような膜分離法は、高分子膜等を用いてガス成分の透過速度の差によって成分分離を行なうものであり、加圧ガスを膜に通過させるだけでガス成分の分離が可能で、対象ガスの種類や処理ガス量等に合わせて分離膜を選択し、必要に応じて複数の分離膜を並列に組み合わせて使用したり（下記の特許文献１～３）、直列に組み合わせて使用したりすることが行なわれている（下記の特許文献４）。

【特許文献1】特開平１１－３７２３号公報

【特許文献2】特開２００１－９４９号公報

【特許文献3】特表２００６－５０７３８５号公報

【特許文献4】特開２００７－２５４５７２号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

しかしながら、複数の分離膜を単に並列に使用したのでは、回収率はある程度あげることができるものの、高濃度のメタンガスを得るには限界がある。一方、複数の分離膜を単に直列に使用したのでは、ある程度高濃度のメタンガスを得ることができるものの、回収率を上げるのには限界がある。このように、高回収率で高濃度のメタンガスを得ることができるメタンガスの濃縮装置は得られていなかったのが実情である。また、二酸化炭素とメタンを主として含むバイオガスを原料として燃料ガスを得ようとすると、メタンガスだけでは十分な熱量が得られない場合があるという問題があった。

【0006】

本発明は、このような問題を解決するためになされたものであり、高回収率で高濃度のメタンガスを得ることができるメタンガス濃縮装置および方法ならびに燃料ガスの製造装置および方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

上記目的を達成するため、本発明のメタンガス濃縮装置は、少なくともメタンガスと二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスを濃縮するメタンガス濃縮装置であって、

上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを濃縮する第１濃縮装置と、

上記第１濃縮装置の非透過ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタ

ンガスをさらに濃縮する第２濃縮装置と、
上記第１濃縮装置の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを回収する回収装置とを備えたことを要旨とする。
【0008】
また、上記目的を達成するため、本発明のメタンガス濃縮方法は、少なくともメタンガスと二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスを濃縮するメタンガス濃縮方法であって、
上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを濃縮する第１濃縮工程と、
上記第１濃縮工程の非透過ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスをさらに濃縮する第２濃縮工程と、
上記第１濃縮工程の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスを回収する回収工程とを備えたことを要旨とする。
【0009】
また、上記目的を達成するため、本発明の燃料ガスの製造装置は、メタンガスと熱量調節用の高熱量ガスとを含む燃料ガスの製造装置であって、
有機物を分解して得られたバイオガスに対して高熱量ガスを添加してバイオガスと高熱量ガスとの混合ガスとする高熱量ガス添加手段と、
上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを濃縮する第１濃縮装置と、
上記第１濃縮装置の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを回収する回収装置とを備えたことを要旨とする。
【0010】
また、上記目的を達成するため、本発明の燃料ガスの製造方法は、メタンガスと熱量調節用の高熱量ガスとを含む燃料ガスの製造方法であって、
有機物を分解して得られたバイオガスに対して高熱量ガスを添加してバイオガスと高熱量ガスとの混合ガスとする高熱量ガス添加工程と、
上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを濃縮する第１濃縮工程と、
上記第１濃縮工程の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを回収する回収工程とを備えたことを要旨とする。
【発明の効果】
【0011】
本発明のメタンガス濃縮装置および方法は、分離膜による第１段階と第２段階の２段階の濃縮により二酸化炭素を除去してメタンガスを濃縮するため、高濃度の濃縮メタンガスを得ることができる。また、第１段階の濃縮の透過ガスをさらに分離膜によって二酸化炭素を分離してメタンガスを回収することから、メタンガスの回収率を飛躍的に向上することができる。このように、高回収率で高濃度のメタンガスを得ることができ、例えば、メタンガスの含有率が６０％未満の混合ガスや、混合ガス中に空気等の不純ガスが混入するような環境であっても高回収率で高濃度のメタンガスを得ることができる。また、メタンガスを高回収率で回収した後の排ガスとして高濃度の二酸化炭素ガスを得ることができ、二酸化炭素回収装置としての機能も同時に発揮する。
【0012】
本発明のメタンガス濃縮装置および方法において、上記第２濃縮装置または工程の透過ガスおよび回収装置の非透過ガスを第１濃縮装置または工程の導入側に還流させる場合には、第２濃縮装置または工程において透過した二酸化炭素およびメタンガスを第１濃縮装置または工程に再び導入するとともに、回収装置で透過しなかったメタンガスを第１濃縮装置または工程に再び導入し、メタンガスの濃縮濃度および回収率を向上することができる。
【0013】

BNSDOCID: <JP_____2009242773A__I_>

本発明のメタンガス濃縮装置および方法において、上記第１濃縮装置または工程と第２濃縮装置または工程の分離膜の面積が略等しい場合には、上記第１濃縮装置または工程と第２濃縮装置または工程の分離膜の面積を略等しくすることにより、第１濃縮装置と第２濃縮装置に同じ分離膜の濃縮装置を用いることができて設備効率面で有利である。また、第１濃縮装置または工程の導入圧と第２濃縮装置または工程の導入圧との差が少ないため、分離膜の面積を略等しくすることで第１濃縮装置または工程も第２濃縮装置または工程も略同等の濃縮性能が発揮され、メタンガスの濃縮濃度および回収率を向上することができる。

【0014】

本発明のメタンガス濃縮装置および方法において、上記回収装置または工程の分離膜の面積を第１濃縮装置または工程の分離膜の面積よりも小さくした場合には、回収装置または工程の分離膜をメタンガスがより透過し難くなり、メタンガスの回収効率を向上することができる。

【0015】

本発明のメタンガス濃縮装置および方法において、上記回収装置または工程における分離膜の透過前後の差圧を０．１ＭＰａ以下とした場合には、回収装置または工程の分離膜をメタンガスがより透過し難くなり、メタンガスの回収効率を向上することができる。

【0016】

本発明の燃料ガスの製造装置および方法は、あらかじめバイオガスに対して高熱量ガスを添加してバイオガスと高熱量ガスとの混合ガスとし、この混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスと高熱量ガスを濃縮する。このようにすることにより、あらかじめバイオガスに対する混合比率を定めて高熱量ガスを添加することにより、メタンガスと高熱量ガスが所定比率で混合された所定熱量の燃料ガスを得ることができ、このように、バイオガスを原料として十分な熱量で安定した品質の燃料ガスを簡単な制御で得ることができる。

【0017】

本発明の燃料ガスの製造装置および方法において、上記添加手段は、第１濃縮装置または工程に導入するガスを昇圧する昇圧手段の上流においてバイオガスに対して高熱量ガスを添加する場合には、低圧なバイオガスに対して高熱量ガスを添加できて高熱量ガスの液化を防ぐ。これにより、分離膜透過後のメタンガスと高熱量ガスの混合比率の変動を防止し、安定した品質の燃料ガスを簡単な制御で得ることができる。

【0018】

本発明の燃料ガスの製造装置および方法において、上記回収装置または工程の分離膜の面積を第１濃縮装置または工程の分離膜の面積よりも小さくした場合には、回収装置または工程の分離膜をメタンガスがより透過し難くなり、メタンガスの回収効率を向上することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

つぎに、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

【0020】

図１は、本発明が適用される燃料ガス製造装置の一例を示す構成図である。

【0021】

この燃料ガス製造装置は、少なくともメタンガスと二酸化炭素を含む混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスを濃縮するメタンガス濃縮装置１を備え、メタンガスと熱量調節用の高熱量ガスとを含む燃料ガスを製造するものである。

【0022】

上記燃料ガス製造装置は、原料ガスとして有機物を分解して得られたバイオガスを使用する。上記バイオガスは、有機性廃棄物を嫌気性雰囲気でメタン菌などの嫌気性微生物を用いて有機物を分解処理する消化槽（図示せず）等により発生させ、メタンを高濃度に含有するとともに二酸化炭素を含有するガスである。

【0023】
上記消化槽は、例えば、円筒槽、矩形槽及び卵形槽などの形状が用いられる。また、上記消化槽としては、発生した消化ガスを循環するとともに撹拌する撹拌装置が設けられた１段構造のものを用いることもできるし、通性嫌気性菌により蛋白質などの高分子有機物を有機酸などの低分子有機物に分解する酸発酵槽や、油脂分などを高温で分解して溶解する可溶化槽などを前段に設けて２段構造のものを用いることもできる。
【0024】
上記原料ガスをメタンガス濃縮装置１に導入する原料ガス導入路３には、ＬＰＧボンベ４に連通するプロパンガス添加路５が接続され、有機物を分解して得られたバイオガスに対して高熱量ガスとしてプロパンガスを添加してバイオガスとプロパンガスとの混合ガスとする。ＬＰＧボンベ４およびプロパンガス添加路５が本発明の高熱量ガス添加手段として機能する。なお、プロパンガス添加路５に変えて図示において鎖線で示すプロパンガス添加路５ａを設け、高熱量ガスを圧縮機６の下流側において添加するようにすることもできる。
【0025】
高熱量ガスとしては、プロパンガスだけでなく、エタンガスやブタンガスを用いることもでき、これらは単独でもしくは併せて用いることができる。
【0026】
このように、メタンガスと二酸化炭素を含むバイオガスに対して、熱量調節用の高熱量ガスを所定の割合で添加して混合ガスとする。そして、この混合ガスから二酸化炭素を分離することにより、メタンガスに対して所定割合以上で高熱量ガスが添加された燃料用ガスを得ることができる。ここでの高熱量ガスの添加割合は、最終的に得られる燃料ガスの熱量を例えば都市ガス等の規格に合わせるように設定することが行なわれる。
【0027】
バイオガスに対して所定割合でプロパンガスが添加された混合ガスは、圧縮機６で０．５～０．９ＭＰａ（ゲージ圧力）程度の所定圧力に昇圧されてメタンガス濃縮装置１に導入される。したがって、本実施形態では、高熱量ガスの添加手段は、後述する第１濃縮装置１１に導入するガスを昇圧する昇圧手段としての圧縮機６の上流においてバイオガスに対して高熱量ガスを添加するようになっている。
【0028】
上記メタンガス濃縮装置１は、メタンガスと二酸化炭素の混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスを濃縮するものであるが、本実施形態の混合ガスは、メタンガスと二酸化炭素に加えて高熱量ガスとしてのプロパンガスも添加されており、この混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスと高熱量ガスを濃縮する。また、上記混合ガスは、メタンガス、高熱量ガス、二酸化炭素以外に、空気等の他のガスが混入されている場合もある。
【0029】
上記メタンガス濃縮装置１は、それぞれ分離膜を備えた第１濃縮装置１１、第２濃縮装置１２ならびに回収装置１３とを備えて構成されている。
【0030】
第１濃縮装置１１は、分離膜により上記混合ガスから二酸化炭素を優先的に透過させてメタンガスおよび高熱量ガスを濃縮する。第１濃縮装置１１への混合ガスの導入圧力は、０．５～０．９ＭＰａ（ゲージ圧力）程度に設定される。第１濃縮装置１１における分離膜の透過ガスは、分離膜を透過した二酸化炭素に分離膜を透過してしまったメタンガスや高熱量ガスが含まれたガスであり、回収装置１３に導入される。第１濃縮装置１１における分離膜の非透過ガスは、メタンガスおよび高熱量ガスに分離膜を透過しなかった多少の二酸化炭素が含まれたガスであり、第２濃縮装置１２に導入される。
【0031】
第２濃縮装置１２は、上記第１濃縮装置１１の非透過ガスから二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスをさらに濃縮する。第２濃縮装置１２への混合ガスの導入圧力は、流量調節を行なわない限り、第１濃縮装置１１への導入圧力

から０．００５～０．０５ＭＰａ下がる程度で、第１濃縮装置１１への導入圧力とほぼ同程度となる。第２濃縮装置１２における分離膜の透過ガスは、分離膜を透過した二酸化炭素にメタンガス等が含まれたガスであり、第１濃縮装置１１の導入側すなわち圧縮機６の上流側に還流されて再び第１濃縮装置１１に導入される。また、第２濃縮装置１２における分離膜の非透過ガスは、メタンガスおよび高熱量ガスが所定比率で混合された混合ガスであり、製品ガスとして後工程に送られる。

【0032】

この例では、上記第１濃縮装置１１と第２濃縮装置１２の分離膜の面積が略等しくなるよう設定されている。このようにすることにより、第１濃縮装置１１と第２濃縮装置１２は同じ分離膜装置を兼用することができて設備効率がよい。

【0033】

上記回収装置１３は、上記第１濃縮装置１１の透過ガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させる分離膜によりメタンガスおよび高熱量ガスを回収する。すなわち、回収装置１３への導入ガスは、上述したように第１濃縮装置１１の分離膜を透過した二酸化炭素およびメタンガスや高熱量ガスが含まれたガスであり、このガスからさらに二酸化炭素を優先的に透過させて分離し、メタンガスおよび高熱量ガスを回収する。

【0034】

上記回収装置１３における分離膜の非透過ガスは、回収されたメタンガスおよび高熱量ガスを含むガスであり、第１濃縮装置１１の導入側すなわち圧縮機６の上流側に還流されて再び第１濃縮装置１１に導入される。上記回収装置１３における分離膜の透過ガスは、高濃度の二酸化炭素を主とするガスであり、排出路１４から排出するか、あるいは製品二酸化炭素として二酸化炭素タンク１５に貯留される。

【0035】

上記回収装置１３に導入されるガスの導入圧は、上記第１濃縮装置１１の透過ガスの圧力であり、０．１ＭＰａ（ゲージ圧力）以下程度となる。また、上記回収装置１３における分離膜の透過前後の差圧は０．１ＭＰａ以下程度に設定するのが好ましい。

【0036】

上記回収装置１３の分離膜の面積は、第１濃縮装置１１の分離膜の面積と同じにすることができる。このようにすることにより、回収装置１３と第２濃縮装置１２は同じ分離膜装置を兼用することができて設備効率がよい。

【0037】

また、上記回収装置１３の分離膜の面積を第１濃縮装置１１の分離膜の面積よりも小さく設定するようにしてもよい。このようにすることにより、回収装置１３の分離膜をメタンガスがより透過し難くなり、回収装置１３でのメタンガスの回収効率を向上することができる。

【0038】

上記第１濃縮装置１１、第２濃縮装置１２および回収装置１３に用いられる分離膜としては、主としてポリイミド膜、ポリスルホン膜、三酢酸セルロース膜、ポリテトラフルオロエチレン膜、ポリエーテルスルホン膜などの高分子気体分離膜や、カーボン膜、微多孔質ガラス複合膜などを用ることができるが、これらのなかでも、ポリイミド膜がメタンガスと二酸化炭素との分離係数が高く、しかも耐硫化水素性もあるために好ましい。

【0039】

このようにして、第２濃縮装置１２の非透過ガスとして、メタンガスおよび高熱量ガスが所定比率で混合された混合ガスである燃料ガスが精製され、製品ガス導出路１６から導出される。

【0040】

上述したように、メタンガスと二酸化炭素を含むバイオガスに対して高熱量ガスを所定割合で添加した混合ガスから二酸化炭素を分離することにより、メタンガスに対して所定割合で高熱量ガスが添加された燃料用ガスを得る。製品ガスである燃料ガス中のメタンガスと高熱量ガスの比率は、最初にバイオガスに対して添加する高熱量ガスの添加比率によ

り決定され、この添加比率は、プロパンガス添加路５に設けられた流量調節器２６により調節する。

【0041】

ここで、上記原料ガス導入路３には、原料ガスであるバイオガス中のメタンガス濃度を検知する濃度検知器１７が設けられ、原料ガス中のメタンガス濃度が一定比率以下に低下したときに、原料ガス導入路３の原料弁１８およびプロパンガス添加路５のプロパン弁１９を閉じて、メタンガス濃縮装置１への混合ガスの導入を停止する。再び原料ガス中のメタンガス濃度が一定比率以上になったときに、原料弁１８およびプロパン弁１９を開けてメタンガス濃縮装置１への混合ガスの導入を再開する。これにより、製品ガスである燃料ガス中のメタンガスに対する高熱量ガスの比率を一定以上に保つようになっている。

【0042】

ここで、濃度検知器１７を原料ガス導入路３に設けるのに代えて、メタンガス濃縮装置１下流の製品ガス導出路１６に濃度検知器１７ａを設けるようにすることもできる。この場合、製品ガス中のメタンガス濃度が所定の範囲を外れたときには、原料ガス導入路３の原料弁１８およびプロパンガス添加路５のプロパン弁１９を閉じてメタンガス濃縮装置１への混合ガスの導入を停止し、熱量が適正範囲を外れた製品ガスを高圧タンク７へ充填してしまうことを防止するようになっている。

【0043】

製品ガス導出路１６には、精製ガスの流量を調節する流量調節器２７が設けられるとともに、精製された燃料ガスに対して付臭ガスを添加するための付臭ガスボンベ２０および付臭ガス添加路２１が接続されるとともに、付臭ガスが添加された製品ガスを一時的に貯留するバッファタンク２２が接続されている。また、上記バッファタンク２２に貯留された製品ガスは、圧縮機２３で圧縮されて高圧ガスタンクユニット２４の各高圧タンク７に貯留される。

【0044】

そして、上記各高圧タンク７に貯留された燃料ガスは、燃料ボンベ８に個別充填されて所定の燃料として使用される場所に運ばれたり、あるいは、供給ノズル９から内燃機関付きの車両に燃料として供給される。

【0045】

以上のように、本実施形態のメタンガス濃縮装置１および方法は、分離膜による第１段階と第２段階の２段階の濃縮により二酸化炭素を除去してメタンガスを濃縮するため、高濃度の濃縮メタンガスを得ることができる。また、第１段階の濃縮の透過ガスをさらに分離膜によって二酸化炭素を分離してメタンガスを回収することから、メタンガスの回収率を飛躍的に向上することができる。このように、高回収率で高濃度のメタンガスを得ることができ、例えば、メタンガスの含有率が６０％未満の混合ガスや、混合ガス中に空気等の不純ガスが混入するような環境であっても高回収率で高濃度のメタンガスを得ることができる。また、メタンガスを高回収率で回収した後の排ガスとして高濃度の二酸化炭素ガスを得ることができ、二酸化炭素回収装置としての機能も同時に発揮する。

【0046】

また、本実施形態の燃料ガスの製造装置および方法は、あらかじめバイオガスに対して高熱量ガスを添加してバイオガスと高熱量ガスとの混合ガスとし、この混合ガスから二酸化炭素を分離してメタンガスと高熱量ガスを濃縮する。このようにすることにより、あらかじめバイオガスに対する混合比率を定めて高熱量ガスを添加することにより、メタンガスと高熱量ガスが所定比率で混合された所定熱量の燃料ガスを得ることができ、このように、バイオガスを原料として十分な熱量で安定した品質の燃料ガスを簡単な制御で得ることができる。

【0047】

また、上記第２濃縮装置１２または工程の透過ガスおよび回収装置１３の非透過ガスを第１濃縮装置１１または工程の導入側に還流させる場合には、第２濃縮装置１２または工程において透過した二酸化炭素およびメタンガスを第１濃縮装置１１または工程に再び導

BNSDOCID: <JP_____2009242773A__I_>

入するとともに、回収装置１３で透過しなかったメタンガスを第１濃縮装置１１または工程に再び導入し、メタンガスの濃縮濃度および回収率を向上することができる。

【0048】

また、上記第１濃縮装置１１または工程と第２濃縮装置１２または工程の分離膜の面積が略等しい場合には、上記第１濃縮装置１１または工程と第２濃縮装置１２または工程の分離膜の面積を略等しくすることにより、第１濃縮装置１１と第２濃縮装置１２に同じ分離膜の濃縮装置を用いることができて設備効率面で有利である。また、第１濃縮装置１１または工程の導入圧と第２濃縮装置１２または工程の導入圧との差が少ないため、分離膜の面積を略等しくすることで第１濃縮装置１１または工程も第２濃縮装置１２または工程も略同等の濃縮性能が発揮され、メタンガスの濃縮濃度および回収率を向上することができる。

【0049】

また、上記回収装置１３または工程の分離膜の面積を第１濃縮装置１１または工程の分離膜の面積よりも小さくした場合には、回収装置１３または工程の分離膜をメタンガスがより透過し難くなり、メタンガスの回収効率を向上することができる。

【0050】

また、上記回収装置１３または工程における分離膜の透過前後の差圧を０．１ＭＰａ以下とした場合には、回収装置１３または工程の分離膜をメタンガスがより透過し難くなり、メタンガスの回収効率を向上することができる。

【0051】

また、上記添加手段は、第１濃縮装置１１または工程に導入するガスを昇圧する昇圧手段である圧縮機６の上流においてバイオガスに対して高熱量ガスを添加する場合には、低圧なバイオガスに対して高熱量ガスを添加できて高熱量ガスの液化を防ぐ。これにより、分離膜透過後のメタンガスと高熱量ガスの混合比率の変動を防止し、安定した品質の燃料ガスを簡単な制御で得ることができる。

【実施例】

【0052】

上記燃料ガス製造装置を用い、メタンガス５５～６０％、窒素ガス５％、残り二酸化炭素の混合ガスからメタンガスの濃縮を行なった。実施例として上述したメタンガス濃縮装置１を使用して濃縮した例を示し、比較例１として第１濃縮装置１１だけで濃縮した例、比較例２として第１濃縮装置１１および第２濃縮装置１２で濃縮した例を示す。なお、それぞれ混合ガスの導入圧力を０．６ＭＰａ，０．６５ＭＰａ，０．７ＭＰａと変化させ、さらにそれぞれ精製ガスの流量を４m^3／Ｈｒ，５m^3／Ｈｒ，６m^3／Ｈｒと変化させた。それぞれのときのメタンガスの回収率を下記の表１に示す。なお、流量は、製品ガス導出路１６に設けた図示しないバルブの開閉により調節し、導入圧力は、各流量のときの圧縮機６の回転数によって調節を行った。

【0053】

【表1】

段数	圧力(MPa)	流量(m^3/hr)		
		4	5	6
		回収率(%)	回収率(%)	回収率(%)
比較例1	0.6	64	66	69
	0.65	63	67	71
	0.7	62	68	71
比較例2	0.6	66	70	77
	0.65	66	66	72
	0.7	63	72	76
実施例	0.6	99	99	99
	0.65	99	99	99
	0.7	99	99	—

【0054】
上記表１からわかるように、実施例の回収率はいずれも９９％以上と比較例１，２よりも高い値を示した。

【0055】
また、上記実施例について、混合ガスの導入圧力を０．６ＭＰａ，０．６５ＭＰａ，０．７ＭＰａと変化させ、さらにそれぞれ精製ガスの流量を４ｍ^3／Ｈｒ，５ｍ^3／Ｈｒ，６ｍ^3／Ｈｒと変化させたときの濃縮ガスのメタンガス濃度の測定結果を下記表２に示す。

【0056】
【表2】

圧力(Mpa)	精製ガス流量(m^3/hr)		
	4	5	6
0.6	89.5%	86.0%	83.6%
0.65	89.9%	87.3%	84.0%
0.7	91.0%	87.4%	---

【0057】
上記表２は、バイオガスプラントから発生するガスを原料に用いており、メタンと二酸化炭素以外に空気が含まれているため、生成ガス中に窒素ガスが混入し、実測値としては９０％以下程度の値をとる。そこで、空気に起因する窒素ガスを考慮しないメタンガス濃度を算出した。

【0058】
まず、混合ガスの導入圧力を０．６ＭＰａで、精製ガスの流量を１ｍ^3／Ｈｒと６ｍ^3／Ｈｒのときの精製ガスの組成を測定した。その結果を下記の表３に示す。表３には原料ガスの組成の測定結果も示している。

【0059】
【表3】

精製圧力(MPa)	精製ガス流量(m^3/hr)	精製ガス組成				
		CH_4(%)	CO_2(%)	N_2(%)	O_2(%)	Total(%)
0.6	1	95.29	0.00	4.71	0.00	100
0.6	6	82.72	5.63	11.65	0.00	100
原料ガス組成		58.37	34.73	5.52	1.38	100

【0060】
上記表３によれば、混合ガスの導入圧力を０．６ＭＰａにおいて、精製ガス流量が１ｍ^3／Ｈｒのときは、メタン濃度９５．２９％、窒素濃度４．７１％であり、精製ガス流量

BNSDOCID: <JP_____2009242773A__I_>

が６ｍ^3／Ｈｒのときは、メタン濃度８２．７２％、窒素濃度１１．６５％であった。

【0061】

この結果に基づいて、精製ガス流量を変化させたときの分離膜の分離性能としてメタン濃度と残留窒素濃度との関係をプロットしたのが図２の線図であり、この直線から、メタン濃度と残留窒素濃度の間に下記の式（１）の関係が成り立つことがわかる。

ｙ(残留窒素濃度)＝－０．５５２１ｘ（メタン濃度）＋５７．３２・・・（１）

【0062】

そして、上記式（１）に上記表２の実測値を当てはめてそれぞれの精製ガスにおける残留窒素濃度および残留二酸化炭素濃度を算出した値を下記の表４に示す。なお、透過ガス成分の透過速度は下記の式（２）で表されることから、透過ガス成分の分圧差が変われば分離性能も変わることとなる。しかしながら、分離膜のガスの透過係数はガス成分に応じた固有値であることから、精製ガスのメタン濃度が同一であれば、混合ガスの導入圧力が変化しても、分離膜の分離性能に対する影響は極めて小さいと考えられる。したがって、導入圧力０．６５ＭＰａおよび０．７ＭＰａの実測値にも上記式（１）を適用した。

Ｆ＝{Ｐ・（Ｐ１－Ｐ２）}／Ｌ・・・（２）

Ｆ：ガス成分の透過速度

Ｐ：ガス成分の透過係数

Ｐ１－Ｐ２：透過ガス成分の分圧差

Ｌ：分離膜の厚み

【0063】

【表4】

流量(m^3/hr)	4			5			6		
圧力(Mpa)	CH_4(%)	CO_2(%)	N_2(%)	CH_4(%)	CO_2(%)	N_2(%)	CH_4(%)	CO_2(%)	N_2(%)
0.6	89.5	2.6	7.9	86.0	4.2	9.8	83.6	5.2	11.2
0.65	89.9	2.4	7.7	87.3	3.6	9.1	84.0	5.1	10.9
0.7	91.0	1.9	7.1	87.4	3.5	9.1	—	—	—

【0064】

さらに、上記表４の結果から、残留窒素を考慮しないメタンガス濃度を算出した結果を下記の表５に示す。

【0065】

【表5】

流量(m^3/hr)	4		5		6	
圧力(Mpa)	CH_4(%)	CO_2(%)	CH_4(%)	CO_2(%)	CH_4(%)	CO_2(%)
0.6	97.2	2.8	95.4	4.6	94.1	5.9
0.65	97.4	2.6	96.1	3.9	94.3	5.7
0.7	97.9	2.1	96.1	3.9	—	—

【0066】

上記表５の結果からわかるとおり、実施例のメタンガスの精製能力として、空気を含まない原料ガスであれば、９４％以上のメタンガス濃度になるまでメタンを濃縮することが可能であることがわかる。このように、実施例の燃料ガス製造装置によれば、充分なメタンガス分離性能を確保しながら、９９％以上の高い回収率でメタンガスを回収することができる。

【図面の簡単な説明】

【0067】

【図1】本発明が適用されたメタンガス濃縮装置および燃料ガス製造装置の一実施形態を示す図である。

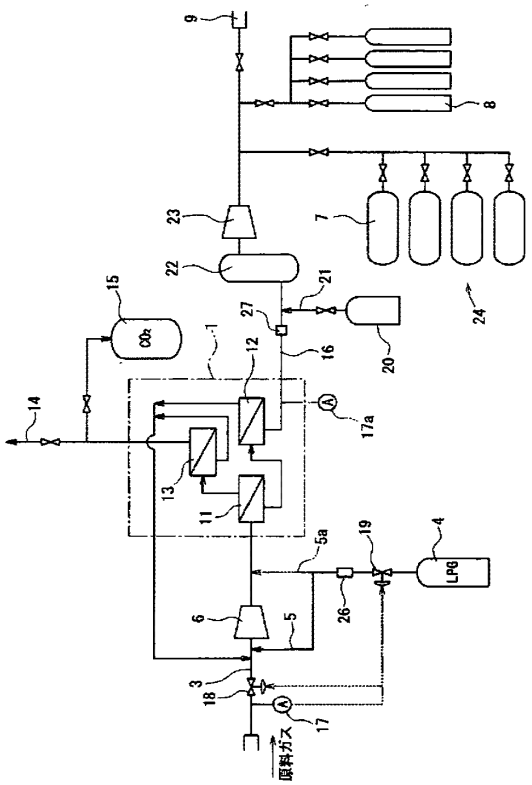
【図2】分離膜の分離性能としてメタン濃度と残留窒素濃度との関係をプロットした線図である。

BNSDOCID: <JP_____2009242773A__I_>

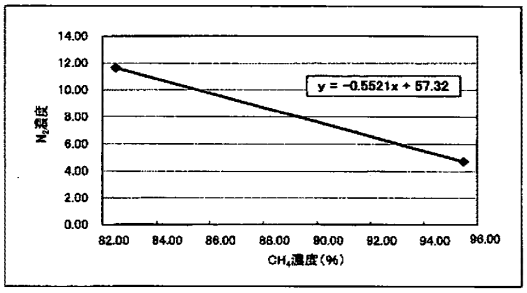
【符号の説明】
【0068】
１：メタンガス濃縮装置
３：原料ガス導入路
４：ＬＰＧボンベ
５：プロパンガス添加路
５ａ：プロパンガス添加路
６：圧縮機
７：高圧タンク
８：燃料ボンベ
９：供給ノズル
１１：第１濃縮装置
１２：第２濃縮装置
１３：回収装置
１４：排出路
１５：二酸化炭素タンク
１６：製品ガス導出路
１７：濃度検知器
１７ａ：濃度検知器
１８：原料弁
１９：プロパン弁
２０：付臭ガスボンベ
２１：付臭ガス添加路
２２：バッファタンク
２３：圧縮機
２４：高圧ガスタンクユニット
２６：流量調節器
２７：流量調節器

BNSDOCID: <JP_____2009242773A__I_>

【図1】


9
8
23
7
22
21
15
27
24
12
16
20
14
17a
13
11
5a
19
4
LPG
6
5
26
3
18
17
原料ガス

【図2】


14.00
12.00
10.00
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
y = -0.5521x + 57.32
82.00
84.00
86.00
88.00
90.00
92.00
94.00
96.00
CH4濃度(%)

(72)発明者　金井　誠
北海道札幌市白石区菊水５条２丁目３番１７号　エア・ウォーター株式会社総合開発研究所内

Ｆターム(参考) 4D006 GA41 KA52 KA54 KA55 KA56 KA66 KE12P KE14P KE22Q MB04
MC04 MC05 MC18 MC30 MC58 MC62 MC63 PA03 PB18 PB64
PB68

BNSDOCID: <JP_____2009242773A__I_>

PCT WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 7 :		(11) International Publication Number:
B01D 71/48, C01B 23/00, B01D 53/22	**A1**	**WO 00/33949**
		(43) International Publication Date: 15 June 2000 (15.06.00)

(21) International Application Number: PCT/EP99/09518

(22) International Filing Date: 6 December 1999 (06.12.99)

(30) Priority Data:
09/208,530 9 December 1998 (09.12.98) US

(71) Applicant: MESSER GRIESHEIM GMBH [DE/DE]; Frankfurt Airport Center 1, C9, Hugo-Eckener-Ring, D-60547 Frankfurt (DE).

(72) Inventors: JENSVOLD, John, A.; 483 Jasper Court, Benicia, CA 94510 (US). JEANES, Thomas, O.; 2312 Robles Drive, Antioch, CA 94509 (US).

(81) Designated States: AU, CA, JP, RU, ZA, European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Published
With international search report.

(54) Title: MEMBRANE FOR SEPARATION OF XENON FROM OXYGEN AND NITROGEN AND METHOD OF USING SAME

(57) Abstract

A gas-separation membrane enables the economical separation of noble gases, especially xenon, from oxygen, nitrogen, carbon dioxide or mixtures of the latter gases. The membrane of the present invention includes a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate. In the preferred embodiment, the thin discriminating layer includes material selected from the bisphenolic group consisting of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene. The invention also includes the method of using the membrane, made as described above, either in a single-stage process or in a multiple-stage process, to provide the desired product gas. Several membrane units, made according to the present invention, may be manifolded together so as to operate in a parallel fashion, to provide an increased volume of product gas at the same desired purity. Alternatively, two or more membrane devices may be connected in a series or staged configuration to provide a smaller volume of highly purified product gas.

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

FOR THE PURPOSES OF INFORMATION ONLY

Codes used to identify States party to the PCT on the front pages of pamphlets publishing international applications under the PCT.

AL	Albania	**ES**	Spain	**LS**	Lesotho	**SI**	Slovenia
AM	Armenia	**FI**	Finland	**LT**	Lithuania	**SK**	Slovakia
AT	Austria	**FR**	France	**LU**	Luxembourg	**SN**	Senegal
AU	Australia	**GA**	Gabon	**LV**	Latvia	**SZ**	Swaziland
AZ	Azerbaijan	**GB**	United Kingdom	**MC**	Monaco	**TD**	Chad
BA	Bosnia and Herzegovina	**GE**	Georgia	**MD**	Republic of Moldova	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagascar	**TJ**	Tajikistan
BE	Belgium	**GN**	Guinea	**MK**	The former Yugoslav Republic of Macedonia	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Greece			**TR**	Turkey
BG	Bulgaria	**HU**	Hungary	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad and Tobago
BJ	Benin	**IE**	Ireland	**MN**	Mongolia	**UA**	Ukraine
BR	Brazil	**IL**	Israel	**MR**	Mauritania	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Iceland	**MW**	Malawi	**US**	United States of America
CA	Canada	**IT**	Italy	**MX**	Mexico	**UZ**	Uzbekistan
CF	Central African Republic	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**VN**	Viet Nam
CG	Congo	**KE**	Kenya	**NL**	Netherlands	**YU**	Yugoslavia
CH	Switzerland	**KG**	Kyrgyzstan	**NO**	Norway	**ZW**	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Democratic People's Republic of Korea	**NZ**	New Zealand		
CM	Cameroon			**PL**	Poland		
CN	China	**KR**	Republic of Korea	**PT**	Portugal		
CU	Cuba	**KZ**	Kazakstan	**RO**	Romania		
CZ	Czech Republic	**LC**	Saint Lucia	**RU**	Russian Federation		
DE	Germany	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Denmark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Sweden		
EE	Estonia	**LR**	Liberia	**SG**	Singapore		

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

MEMBRANE FOR SEPARATION OF XENON FROM OXYGEN AND NITROGEN AND METHOD OF USING SAME

BACKGROUND OF THE INVENTION

This invention relates to the use of semi-permeable membranes derived from polycarbonates and polyestercarbonates to separate xenon and other noble gases from diluent gases such as oxygen and nitrogen. This invention also includes a method used to separate these gases.

The use of membranes to separate gases is well known in the art. Membranes have been used to recover or isolate a variety of gases, including hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide, methane and light hydrocarbons. Applications of particular interest include the separation of air to provide an enriched nitrogen stream for use as an inert atmosphere over flammable fluids or for food storage. Conversely, the separation of air can provide an enriched oxygen stream for use in enhanced combustion processes. Other embodiments include the separation of carbon dioxide from methane and other light hydrocarbons such as ethane and propane, as part of the tertiary oil recovery process. Still other embodiments include the recovery of nitrogen or helium or hydrogen from natural gas streams. Still further embodiments include the recovery of rare or expensive gases from less expensive diluent gases.

The membrane separation processes described above are based on the relative permeability of two or more gaseous components through the membrane. To separate a gas mixture into two streams, one richer in at least

one component and one leaner in at least one component, it is necessary to bring the gas mixture into contact with one side of a semi-permeable membrane through which at least one of the gaseous components selectively permeates. A gaseous component, which selectively permeates through the membrane, passes through the membrane more rapidly than the other component(s) of the mixture. The gas mixture is thereby separated into a stream which is enriched in the selectively permeating component(s) (the permeate) and a stream which is depleted of the selectively permeating component (the retentate). The non-permeating component(s) is concentrated in the retentate stream. A membrane material is chosen for a mixture so that an appropriate degree of separation of the gas mixture can be achieved.

Membranes for gas separation have been fabricated from a wide variety of polymeric materials including cellulose triacetate (CTA); polyolefines such as polyethylene, polypropylene and poly-4-methyl-pentene-1; polycarbonates; polyesters; polysulfones; and polyimides. An ideal gas-separation membrane is characterized by the ability to operate under high temperature and/or pressure while possessing a high separation factor (permselectivity) and a high gas permeability or flux. The problem is finding membrane materials which possess all the desired characteristics. Typically, membrane materials that possess high permselectivity have low gas permeabilities; conversely, those membrane materials which possess high gas permeability or flux, have low permselectivity. Materials that cannot offer a good balance of properties, i.e. permselectivity and permeability, are unlikely to provide sufficient economic justification for commercial use.

Xenon is a very rare and expensive noble gas. It has been successfully used as a relaxant and anesthetic for surgery. The value of xenon is a

strong driving force for devising a method for recovering xenon gas in high purity. The current method of recovery involves a cryogenic separation of xenon, oxygen and nitrogen, but this process incurs significant losses of xenon due to the close proximity of the boiling points of the gases. Membranes offer a practical alternative to the cryogenic process and can provide a high purity stream with a lower loss of xenon to the waste stream.

The present invention provides a membrane material which possesses high permselectivity with respect to xenon, and other rare and expensive gases, and a convenient method of using such a membrane to recover xenon or other rare and expensive gases.

SUMMARY OF THE INVENTION

The present invention comprises a gas separation membrane which includes a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate. In the preferred embodiment, the thin discriminating layer includes material selected from the bisphenolic group consisting of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene.

The gas separation membrane of the present invention functions as a semi-permeable membrane capable of separating a noble gas from oxygen, nitrogen, carbon dioxide or a mixture thereof. The invention is especially useful in the separation of xenon. The semi-permeable membrane of the present invention exhibits an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21.

The devices made with the membranes described above may include a single unit, to produce a product gas, or several units manifolded together

so as to operate in a parallel fashion, to provide an increased volume of product gas at the same desired purity. Alternatively, two or more membrane devices may be connected in a series or staged configuration to provide a smaller volume of highly purified product gas. The invention also includes the method of using the membrane of the present invention, either as a single-stage process or as a multiple-stage process, to provide the desired product gas.

The present invention therefore has the primary object of providing a semi-permeable membrane which is capable of economically separating a noble gas from oxygen, nitrogen, carbon dioxide, or a mixture thereof.

The present invention has the further object of providing a semi-permeable membrane which effectively and economically separates xenon from oxygen, nitrogen, carbon dioxide, or a mixture thereof.

The invention has the further object of providing a semi-permeable membrane which separates xenon from other gaseous components, with a perm-selectivity of at least 21.

The invention has the further object of providing a method of separating a noble gas from oxygen, nitrogen, carbon dioxide, or a mixture thereof.

The invention has the further object of providing various multi-stage processes for separating a noble gas from oxygen, nitrogen, carbon dioxide, or a mixture thereof.

The invention has the further object of making it more economical to separate noble gases, especially xenon, from other gaseous components, by non-cryogenic means.

The reader skilled in the art will recognize other objects and advantages of the present invention, from a reading of the following brief

description of the drawings, the detailed description of the invention, and the appended claims.

BRIEF DESCRIPTION OF THE DRAWINGS

Figure 1 provides a schematic flow diagram of a two-stage membrane configuration with a recycle stream, according to the present invention.

Figure 2 provides a schematic flow diagram of a two-stage membrane configuration with dual recycle streams comprising three membrane devices.

Figure 3 provides a schematic flow diagram of a two-stage membrane configuration with a single recycle stream, comprising three membrane devices.

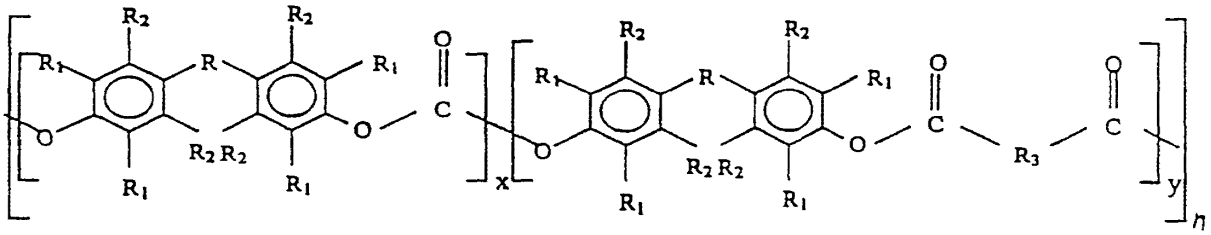
DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The membranes of this invention are prepared from polycarbonates, polyestercarbonates and polyesters. These polymers are generally synthesized by reacting a bisphenol with phosgene or a phosgene analog to form polycarbonates, by reacting a bisphenol with a dicarboxylic acid or acid chloride or analog to form polyesters or by reacting a bisphenol with some combination of both species to form polyestercarbonates.

The polyestercarbonates of this invention may be prepared as random or block copolymers. Additionally, the polyestercarbonates may be prepared by preparing blends of polyesters and polycarbonates as well as blends of polyestercarbonate and polycarbonates to produce the desired overall carbonate to ester group ratio in the resulting blend. The polymers can be blended by means well known in the art, as exemplified by U.S. Patent No.

4,710,548, the disclosure of which is incorporated herein by reference. Blends of polyesters and polycarbonates and of polyestercarbonates and polycarbonates are equivalent in function to polyestercarbonates which have the same ester to carbonate ratio.

Preferred polycarbonates, polyestercarbonates and polyesters from which the membranes of this invention are prepared include those which correspond to the formula



wherein:

R is separately in each instance a single bond, a -CO--, --SO_2--, --O--, --S--, a C_{1-15} divalent aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbon, a C_{1-15} divalent halocarbon or inertly substituted hydrocarbon, or a C_{1-15} UV or chemically activated hydrocarbon;

R_1 is separately in each instance a hydrogen, a halogen, a C_{1-6} alkyl, a C_{1-6} haloalkyl, a C_{1-4} alkoxy or a C_{1-9} alkyl-aryl or haloalkyl-aryl;

R_2 is separately in each instance a hydrogen, a halogen or a C_{1-6} alkyl;

R_3 is separately in each instance a C_{1-20} divalent hydrocarbon or a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon;

x is a number between 0 and 1;

y is a number between 1 and 0; and

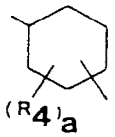
n is a positive real number of about 20 or greater.

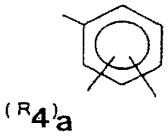
In the formula presented above, R is preferably a direct bond, a C_{1-15} divalent hydrocarbon, a C_{1-15} halo-substituted divalent hydrocarbon or inertly substituted divalent hydrocarbon, or a C_{1-15} UV or chemically activated hydrocarbon. More preferably, R is a C_{1-15} divalent hydrocarbon. Most preferably, R is propylidene or fluorene.

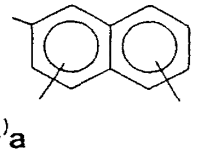
R_1 is preferably a hydrogen, a halogen, a C_{1-6} alkyl, a C_{1-6} haloalkyl, a C_{1-4} alkoxy or a C_{1-9} alkyl-aryl or haloalkyl-aryl. More preferably, R_1 is a halogen or a C_{1-6} alkyl. Most preferably, R_1 is bromine or methyl.

R_2 is preferably a hydrogen, a halogen or a C_{1-6} alkyl. More preferably, R_2 is a hydrogen or a halogen. Most preferably, R_2 is a hydrogen.

R_3 is preferably a C_{1-20} divalent aliphatic or alkyl- or halo-substituted divalent aliphatic hydrocarbon, a C_{5-20} cycloaliphatic or alkyl- or halo-substituted divalent cycloaliphatic hydrocarbon, or a C_{6-20} aromatic or alkyl- or halo-substituted aromatic hydrocarbon. More preferably, R_3 is







BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

wherein:

R_4 is separately in each instance hydrogen, bromine, chlorine, fluorine, phenyl or halo-substituted alkyl; and

a is a positive integer from 0 to no more than 6.

R_3 is preferably a cyclohexyl, phthaloyl or naphthyl residue; more preferably R_3 is phthaloyl or naphthyl residue; most preferably R_3 is a terephthaloyl or isophthaloyl residue.

The molecular weight of a polymer is usually controlled through the use of a terminator. Terminators useful in condensation reactions are derived from monofunctional aliphatic alcohols, thiols, aromatic alcohols or amines. Preferably, this terminator is derived from a monofunctional phenol or aliphatic alcohol. Most preferably, this terminator is a para-tertiarybutyl phenoxy or methoxy radical.

Preferably, the polymers useful in this invention have an inherent viscosity of between about 0.3 and about 1.2 dL/g.

Bisphenolic groups useful in the preparation of the polycarbonate, polyestercarbonate and polyester polymers used to make the membranes of this invention include 4,4'-dihydroxybiphenyl, 4,4'-dihydroxybenzophenone, 4,4'-dihydroxyphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxyphenyl sulfone, 4,4'dihydroxy-phenyl methane, 1,1-bis(4-dihydroxyphenyl)ethane, 1,2-bis(4-hydroxy-phenyl)ethane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxy-phenyl)hexafluoropropane, 1,1-bis (4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dihydroxy-biphenyl, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxybiphenyl, 3,3,',5,5'-tetrabromo-4,4'-dihydroxybiphenyl, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dihydroxyphenyl sulfide, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxyphenyl sulfide, 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'-dihydroxyphenyl sulfide, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'-dihydroxyphenyl

sulfone, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxyphenyl sulfone, 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'-dihydroxyphenyl sulfone, 3,3',5,5'-tetramethyl-4,4'dihydroxyphenyl methane, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'dihydroxyphenyl methane, 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'dihydroxyphenyl methane, 1,1-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 1,1-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 1,1-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 1,1-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 9,9-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)fluorene, 9,9-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)fluorene, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene. The more preferred bisphenolics are 4,4'-dihydroxybiphenyl, 4,4'-dihydroxyphenyl sulfide, 4,4'-dihydroxyphenyl sulfone, 4,4'dihydroxyphenyl methane, 1,1-bis(4-dihydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)-hexafluoropropane, 1,1-bis (4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxybiphenyl, 3,3,',5,5'-tetrabromo-4,4'-dihydroxybiphenyl, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxyphenyl sulfide, 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'-dihydroxyphenyl sulfide, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'-dihydroxyphenyl sulfone, 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'-dihydroxyphenyl sulfone, 3,3',5,5'-tetrachloro-4,4'dihydroxyphenyl methane, 3,3',5,5'-tetrabromo-4,4'dihydroxyphenyl methane, 1,1-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)ethane, 1,1-bis(3,5-dibromo-

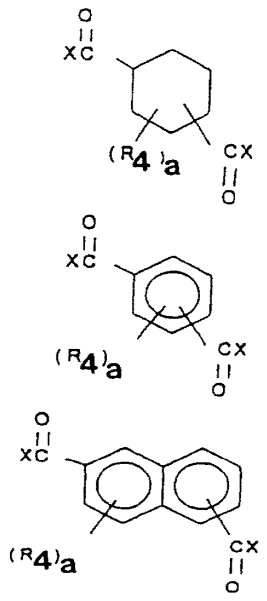
4-hydroxyphenyl)ethane, 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 1,1-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 1,1-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 9,9-bis(3,5-dimethyl-4-hydroxyphenyl)fluorene, 9,9-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)fluorene, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene. The even more preferred bisphenolics are 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 9,9-bis(4-hydroxyphenyl)fluorene, 2,2-bis(3,5-chloro-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 1,1-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 1,1-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, 9,9-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)fluorene, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene. The most preferred bisphenolics are 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane, 1,1-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)cyclohexane, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene.

The polycarbonates useful in this invention may be prepared by any process known in the art which results in polycarbonates with suitable membrane formation properties. For example, polycarbonates may be produced using a solution process by the reaction of phosgene and the appropriate bisphenol in the presence of an HCl acceptor such as pyridine. Similarly, polycarbonates may also be prepared using an interfacial process by dissolving the bisphenol in a caustic solution, providing an organic solvent in which phosgene and carbonate product is soluble and promoting polymer-

ization with an amine. Polycarbonates may also be prepared by a transesterification reaction between the appropriate bisphenol and a carbonate ester such as diphenyl carbonate. The above processes are described in the Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition, John Wiley & Sons, New York., 1982, Volume 18, pp 479-494.

The polyestercarbonates useful in this invention may be prepared by reacting the appropriate bisphenol with a difunctional ester forming agent in the presence of phosgene. Preferred ester forming agents are dicarboxylic acids or dicarboxylic acid halides such as C_{1-20} hydrocarbons substituted with two carboxylic acid or carboxylic acid halide moieties. More preferred dicarboxylic acids or dicarboxylic acid halides include C_{1-20} aliphatic dicarboxylic acids, C_{1-20} aliphatic acid halides, C_{5-20} cycloaliphatic carboxylic acids, C_{5-20} cycloaliphatic carboxylic acid halides, C_{6-20} aromatic carboxylic acids, and C_{6-20} aromatic carboxylic acid halides.

The most preferred class of ester forming agents, used in making the polyestercarbonates described above, is the class of dicarboxylic acid halides. Preferred dicarboxylic acid halides include those corresponding to the following:



BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

wherein x is a halogen and R_4 and a are as previously defined.

The preferred dicarboxylic acid halides useful in this invention include 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid chloride, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid bromide, 1,3-cyclohexane dicarboxylic acid chloride, 1,3-cyclohexane dicarboxylic acid bromide, terephthaloyl chloride, terephthaloyl bromide, isophthaloyl chloride, isophthaloyl bromide, phthaloyl chloride, phthaloyl bromide, 2-bromo-1,4-benzenedicarbonyldichloride, 2-chloro-1,4-benezenedicarbonyldichloride, 2-methyl-1,4-benzenedicarbonyldichloride, 5-bromo-1,3-benzenedicarbonyldichloride, 5-chloro-1,3-benzenedicarbonyldichloride, 5-methyl-1,3-benzenedicarbonyldichloride, 4,5-dibromo-1,2-benzenedicarbonyldichloride, 4,5-dichloro-1,2-benzenedicarbonyldichloride, 2,6-naphthylene dicarbonyldichloride or 2,6-naphthylene dicarbonyldibromide. More preferred acid halides are terephthaloyl chloride, isophthaloyl chloride, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid chloride and 2,6-naphthylene dicarbonyldichloride. The most preferred dicarboxylic acid chlorides are terephthaloyl chloride, isophthaloyl chloride or mixtures thereof.

In a preferred embodiment in which a mixture of terephthaloyl chloride and isophthaloyl chloride is used as the ester forming agent, the ratio of terephthaloyl chloride to isophthaloyl chloride may be from 100:0 to 0:100, preferably from about 80:20 to about 20:80.

The polyestercarbonates of this invention may be prepared by techniques known in the art. The solution process is one preferred process for

the manufacture of polyestercarbonates which are the subject of this invention. In the solution process, the bisphenol in a chlorinated solvent in the presence of a tertiary amine acid acceptor is contacted with a dicarboxylic acid or acid chloride in the presence of phosgene with agitation. See U.S. Patent Nos. 3,028,365, 4,194,038, and 4,310,652, the disclosures of which are all hereby incorporated by reference herein. See also P.W. Morgan, Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods, Interscience, 1965, pages 523-393.

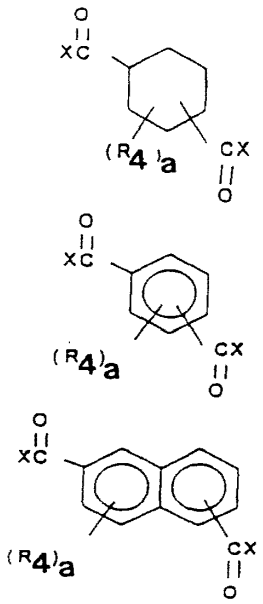
In another preferred process for preparing polyestercarbonates, the interfacial process, an aqueous bisphenolate solution with a pH of at least about 8 is mixed with phosgene and an organic solution of an acid halide which solution is immiscible with the aqueous bisphenolate solution. The said components are agitated for a sufficient time at a temperature so as to react the phosgene and the acid halide with the bisphenolate to form an amorphous polymer. The aqueous phase containing the amorphous polymer is separated from the organic phase. The organic phase is then washed with an aqueous liquid. An amorphous, melt-processable polyestercarbonate is recovered from the washed organic phase. The organic phase may be based upon any conventional organic solvent for the product polymer. A preferred group of solvents includes chlorinated aliphatic C_{1-4} hydrocarbons such as methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane, trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene and mixtures thereof. Another preferred group of solvents includes chlorinated and non-halogenated aromatic hydrocarbons such as toluene, chlorobenzene, dichlorobenzene and mixtures thereof. Preferred solvents are the chloromethanes, especially methylene chloride. The bisphenols useful in this invention are converted to bisphenolates by dissolving the bisphenol in water with an in-

organic base, especially in an aqueous or alkaline earth metal hydroxide, preferably an alkali metal hydroxide, more preferably sodium hydroxide. Further descriptions of the interfacial processes can be found in U.S. Patent Nos. 3,169,121, 3,030,331, 3,028,364, 4,137,128, 4,156,069, 3,207,814, 4,255,556, and 4,311,822, the disclosures of all of which are hereby incorporated by reference herein. See also P.W. Morgan, supra.

The ratio of acid halide to phosgene generally controls the relative ratio of ester to carbonate units, with a higher ratio of acid halides resulting in a higher ester content and a lower ratio of acid halides resulting in a lower ester content. Generally, the molar ratio of phosgene to acid halide or carboxylic acid is between about 0.02:1 and about 20:1.

Polyesters of this invention may be prepared in similar fashion to the polyestercarbonates as described above. The polyesters useful in this invention may be prepared by reacting the appropriate bisphenol with a difunctional ester forming agent. As above, preferred ester forming agents are dicarboxylic acids or dicarboxylic acid halides such as C_{1-20} hydrocarbons substituted with two carboxylic acid or carboxylic acid halide moieties. More preferred dicarboxylic acids or dicarboxylic acid halides include C_{1-20} aliphatic dicarboxylic acids, C_{1-20} aliphatic acid halides, C_{5-20} cycloaliphatic carboxylic acids, C_{5-20} cycloaliphatic carboxylic acid halides, C_{6-20} aromatic carboxylic acids, and C_{6-20} aromatic carboxylic acid halides.

The most preferred class of ester forming agents, used in making the polyesters described above, is the class of dicarboxylic acid halides. Preferred dicarboxylic acid halides include those corresponding to the following:



wherein x is a halogen and R_4 and a are as previously defined.

The preferred dicarboxylic acid halides useful in this invention include 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid chloride, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid bromide, 1,3-cyclohexane dicarboxylic acid chloride, 1,3-cyclohexane dicarboxylic acid bromide, terephthaloyl chloride, terephthaloyl bromide, isophthaloyl chloride, isophthaloyl bromide, phthaloyl chloride, phthaloyl bromide, 2-bromo-1,4-benzenedicarbonyldichloride, 2-chloro-1,4-benezenedicarbonyldichloride, 2-methyl-1,4-benzenedicarbonyldichloride, 5-bromo-1,3-benzenedicarbonyldichloride, 5-chloro-1,3-benzenedicarbonyldichloride, 5-methyl-1,3-benzenedicarbonyldichloride, 4,5-dibromo-1,2-benzenedicarbonyldichloride, 4,5-dichloro-1,2-benzenedicarbonyldichloride, 2,6-naphthylene dicarbonyldichloride or 2,6-naphthylene dicarbonyldibromide. More preferred acid halides are terephthaloyl chloride, isophthaloyl chloride, 1,4-cyclohexane dicarboxylic acid chloride and 2,6-naphthylene dicarbonyldichloride. The most preferred dicarboxylic acid chlorides are terephthaloyl chloride, isophthaloyl chloride or mixtures

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

thereof.

In a preferred embodiment in which a mixture of terephthaloyl chloride and isophthaloyl chloride is used as the ester forming agent, the ratio of terephthaloyl chloride to isophthaloyl chloride may be from 100:0 to 0:100, preferably from about 80:20 to about 20:80.

The polyesters of this invention may be prepared by techniques known in the art. The solution process is one preferred process for the manufacture of polyesters which are the subject of this invention. In the solution process, the bisphenol in a chlorinated solvent in the presence of a tertiary amine acid acceptor is contacted with a dicarboxylic acid or acid chloride with agitation.

In another preferred process for preparing polyesters, the interfacial process, an aqueous bisphenolate solution with a pH of at least about 8 is mixed with an organic solution of an acid halide which solution is immiscible with the aqueous bisphenolate solution. The said components are agitated for a sufficient time at a temperature so as to react the acid halide with the bisphenolate to form an amorphous polymer. The aqueous phase containing the amorphous polymer is separated from the organic phase. The organic phase is then washed with an aqueous liquid. An amorphous, melt-processable polyester is recovered from the washed organic phase. The organic phase may be based upon any conventional organic solvent for the product polymer. A preferred group of solvents includes chlorinated aliphatic C_{1-4} hydrocarbons such as methylene chloride, chloroform, carbon tetrachloride, dichloroethane, trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene and mixtures thereof. Another preferred group of solvents includes chlorinated and non-halogenated aromatic hydrocarbons such as toluene, chlorobenzene, dichlorobenzene and mixtures thereof. Preferred

solvents are the chloromethanes, especially methylene chloride. The bisphenols useful in this invention are converted to bisphenolates by dissolving the bisphenol in water with an inorganic base, especially in an aqueous or alkaline earth metal hydroxide, preferably an alkali metal hydroxide, more preferably sodium hydroxide.

The membranes of this invention may be homogeneous, composite, or asymmetric membranes. Preferably, the membranes of this invention are asymmetric or composite. In addition, the membranes may be shaped in the form of flat sheets, hollow fibers, or hollow tubes.

Homogeneous membranes are prepared by forming a thin discriminating layer which is dense and free of voids and pores. Such membranes generally have the same structure and composition throughout the membrane. In one preferred embodiment, the polycarbonate, polyestercarbonate and polyester of this invention are dissolved in a water-miscible solvent, for example, dimethylformamide (DMF), dimethylacetamide (DMAc) or N-methylpyrrolidinone (NMP). Additional solvents suitable for forming membranes include chlorinated hydrocarbons such as methylene chloride, chloroform, trichloroethane, trichloroethylene, tetrachloroethylene and the like and other suitable organic solvents such as dioxane, and tetrahydrofuran. The configuration into which the membrane is to be formed determines the membrane solution composition. To form a flat sheet membrane, a solution with about 10 to 20 weight percent of polymer is preferred, with about 15 to 20 weight percent of polymer being more preferred. To form a hollow fiber membrane, a solution with about 30 to 80 weight percent polymer is preferred, with about 40 to 70 weight percent of polymer being more preferred.

The polymer solution should be homogeneous and possess sufficient viscosity to allow casting of the solution onto a flat surface. The casting surface is such that the finished membrane may thereafter be readily sep-

arated. One method of carrying out this operation is by casting the polymer solution onto a support surface which may be dissolved away from the finished membrane following drying and curing. Alternately, the membrane may be cast onto a support having a low surface energy, such as silicone, coated glass, or a surface to which the membrane will not adhere, such as mercury. Casting is performed by pouring the solution onto the appropriate surface and drawing down the polymer solution using an appropriate tool to form a solution of the appropriate thickness.

Thereafter, the cast solution is exposed to drying or curing conditions. Such conditions are used to remove the solvent, thereby leaving a thin discriminating layer of polymer which is homogeneous. The solution may be dried by exposing the solution to a vacuum, exposing the solution to elevated temperature, allowing the solvent to evaporate from the solution over time, or a combination thereof. Generally, it is preferable to expose the cast solution to elevated temperature. Any temperature at which the solvent evaporates in a reasonable period of time and which is below the glass transition temperature of the polymer is suitable, preferably less than about 100 degrees Celsius, more preferably less than about 80 degrees Celsius. In one preferred embodiment, such exposure is done under vacuum at elevated temperature conditions. The drying is performed over a period sufficient to remove the solvent, preferably between 24 and 48 hours.

Many homogeneous polycarbonate, polyestercarbonate and polyester membranes may alternately be formed by the melt extrusion process. The polymers may be extruded and drawn down into films using conventional extrusion equipment. Typically, the polymers of this invention may be extruded at temperatures from about 220° to about 300° C.

In a composite membrane, the thin discriminating layer of the membrane

is supported on a porous substructure or substrate. The porous substrate generally does not greatly impede the transport of components through the membrane. To prepare a composite membrane, a homogeneous, thin discriminating layer can be formed and thereafter adhered to a porous support after formation. Alternatively, the porous support can be the surface upon which the membrane is cast or laminated. In one embodiment, the composite membrane is prepared by casting or laminating a membrane forming solution as a uniform coating on the porous support which forms the support layer for the finished membrane. Penetration of the polymer into pores of the porous support layer is minimized using standard techniques known in the art. In one embodiment, the support layer may be a metal or polymeric plate with a plurality of holes drilled into it. However, such a drilled plate is not advantageous because it can significantly reduce the effective surface area of the membrane. In a preferred embodiment, the porous support layer is a very porous polymer membrane. Illustrative of such polymeric support layers are porous cellulose ester and microporous polysulfone membranes. Such membranes are commercially available under the trademarks MILLIPORE, PELLICON, and DIAFLOW. Where such support membranes are thin or highly deformable, a screen or other support frame may be necessary to support adequately the semi-permeable membrane. In one especially preferred embodiment, the polymeric support layer is in the form of a hollow fiber of a microporous polymer such as cellulose ester or polysulfone. The hollow fiber itself provides adequate support for the thin discriminating layer coated on the inside or the outside of the hollow fiber. After the thin discrimination layer is coated onto the porous support, the composite membrane is exposed to conditions for removal of the solvent so as to form the dense skin. Such conditions are similar to those hereinbefore described for the formation of homogeneous membranes.

To form an asymmetric membrane, a solution is cast as hereinbefore described, and thereafter the cast solution is partially cured to remove a portion of the solvent. Thereafter, one or both surfaces of the partially dried membrane is contacted with a quench liquid such as water so as to form a thin discriminating layer on one or both sides of the membrane, under conditions such that the solvent below the dense layer communicates to the dense layer forming pores in the remainder of the membrane, thereby forming an asymmetric membrane. Such porous layer is present to provide support for the thin discriminating layer without impeding the transport of the fluid containing the components to be separated by the semi-permeable, thin discriminating layer. The partial curing step is performed in a manner similar to the curing step described with respect to the formation of homogeneous membranes.

Hollow fiber membranes can be formed by spinning fibers from an appropriate solution of the polycarbonate, polyestercarbonate or polyester in a water-miscible solvent or by melt extrusion. Such spinning processes are well known to those skilled in the art, and the formation of homogeneous, asymmetric, or composite membranes requires the adaptation of the hereinbefore described procedures to the hollow fiber membrane form. Such adaptations are well within the skill of the art.

The membranes used in the invention are relatively thin. The thickness of such homogeneous membranes is preferably greater than about 5 microns, and less than about 500 microns. More preferably, the membrane thickness for a homogeneous membrane is between about 10 and about 300 microns. In the case of composite or asymmetric membranes, the active discriminating layer is preferably between about 0.05 and 10 microns, more preferably between about 0.05 and 5 microns.

The membranes are fabricated into flat sheet, spiral, tubular, or hollow fiber devices by methods described in the art. The membranes are sealingly mounted in a pressure vessel in such a manner that the membrane separates the vessel into two fluid regions wherein fluid flow between the two regions is accomplished by fluid permeating through the membrane. For examples of conventional membrane device designs and fabrication methods, see U.S. Patent Nos. 3,228,876; 4,344,008; 3,455,460; 3,475,331; 3,526,001; 3,538,553; 3,690,465; 3,702,658; 3,755,034; 3,801,401; 3,872,014; 3,966,616; 4,045,851; 4,061,574; 4,080,296; 4,083,780; 4,220,535; 4,235,723; 4,265,763; 4,430,219; 4,352,092; 4,337,139; and 4,315,819; 4,813983; 4,818,452; 4,929259; 4,955,993; 4,975,228, the disclosures of all of which are hereby incorporated by reference herein.

Figure 1 shows a schematic flow diagram of a two-stage membrane configuration with a recycle stream, according to the present invention. In Figure 1, the feed stream is passed via inlet line 101 to compressor 102, and the compressed gas is advanced to feed inlet port 110 of a first membrane device. The feed stream may be any suitable gaseous fluid containing at least one moiety, which is to be recovered. Preferably the feed stream is provided at a substantially constant total pressure and substantially constant composition. The total pressure of the feed stream may be any pressure suitable for effecting fluid separation by permeation through selectively permeable membranes. The feed stream pressure is at least about 30 pounds per square inch absolute (psia), more desirably between about 30 psia and 500 psia, and most desirably between about 75 psia and 250 psia. The temperature of the feed stream is between about 5° and 100° C, more preferably between about 15° C and 85° C, and most preferably between about 20° C and 60° C.

Within the first membrane device, the compressed feed gas is permeated

through membrane 111 and the gas stream enriched in the faster permeating components of the feed stream exits the first membrane device at low pressure through permeation port 112 and is discharged to the atmosphere. The non-permeated gas that is enriched in the slower permeating components of the feed gas stream exits the first membrane device at a slightly decreased pressure through retentate port 113.

The first retentate stream is conveyed through pipe 114 to feed inlet port 120 of the second membrane device. Within the second membrane device, the compressed feed gas is permeated through membrane 121, and the gas stream which is enriched in the faster permeating components of the feed stream, exits the second membrane device at low pressure through permeation port 122. The permeated gas is conveyed through pipe 124 to gas port 103 located upstream of compressor 102 where it is mixed with the feed gas stream, thereby enhancing the composition of the feed gas stream. The non-permeated gas that is enriched in the slower permeating components of the feed stream, exits the second membrane device at a slightly decreased pressure through retentate port 123 and is collected as the desired product gas.

Figure 2 shows a two-stage membrane configuration with dual recycle streams and having three membrane devices. The feed stream is passed through inlet line 201 to compressor 202, and the compressed gas is advanced to feed inlet port 210 of the first membrane device. With the first membrane device, the compressed feed gas is permeated through membrane 211 and the gas stream, enriched in the faster permeating components of the feed stream, exits the first membrane device at low pressure through permeation port 212. The non-permeated gas, which is enriched in the slower permeating components of the feed gas stream, exits the first membrane

device at a slightly decreased pressure through retentate port 213.

The first retentate stream is conveyed through pipe 214 to feed inlet port 220 of the second membrane device. Within the second membrane device, the compressed feed gas is permeated through membrane 221 and the gas stream, enriched in the faster permeating components of the feed gas stream, exits the second membrane device at low pressure, through permeation port 222. The permeated gas is conveyed through pipe 224 to gas port 205, where it is mixed with the feed gas stream, thereby enhancing the composition of the feed gas stream. The non-permeated gas that is enriched in the slower permeating components of the feed stream, exits the second membrane device at a slightly decreased pressure through retentate port 223, and is collected as the desired product gas.

The first permeate stream is conveyed through pipe 215 to second compressor 203 where the gas is recompressed to a feed pressure of at least about 30 psia, more desirably between about 30 psia and 500 psia, and most desirably between about 75 psia and 250 psia. The recompressed gas is advanced to feed inlet port 230. Within the third membrane device, the compressed feed gas is permeated through membrane 231 and the gas stream, enriched in the faster permeating components of the feed gas stream, exits the third membrane device at low pressure through permeation port 232, and is vented to the atmosphere. The non-permeated gas that is enriched in the slower permeating components of the feed gas stream exits the third membrane device at a slightly decreased pressure through retentate port 233.

The third retentate stream is conveyed through pipe 234 to gas port 206, located upstream of compressor 202, where it is mixed with the feed gas stream. Alternately, the third retentate stream is conveyed through pipe 234 to gas port 207, located between compressor 202 and inlet port 210, where it is mixed with the compressed feed gas stream.

Figure 3 provides a schematic flow diagram of a two-stage membrane configuration with a single recycle stream, comprising three membrane devices. The feed stream is passed via inlet line 301 to compressor 302, and the compressed gas is advanced to the feed inlet port 310 of the first membrane device. Within the first membrane device, the compressed feed gas is permeated through membrane 311 and the gas stream, enriched in the faster permeating components of the feed stream, exits the first membrane device at low pressure through permeation port 312. The non-permeated gas that is enriched in the slower permeating components of the feed gas stream exits the first membrane device at a slightly decreased pressure through the retentate port 313.

The first retentate stream is conveyed through pipe 314 to feed inlet port 320 of the second membrane device. Within the second membrane device, the compressed feed gas is permeated through membrane 321 and the gas stream, enriched in the faster permeating components of the feed gas stream, exits the second membrane device at low pressure through permeation port 322, where it is discharged to the atmosphere. The second permeate stream may optionally be combined through pipe 324 with the third retentate stream and recycled to the feed gas stream. The non-permeated gas, that is enriched in the slower permeating components of the feed gas stream, exits the second membrane device at a slightly decreased pressure through retentate port 323 and is collected as the desired product gas.

The first permeate stream is conveyed through pipe 315 to feed inlet port 330. Within the third membrane device, the compressed feed gas is permeated through membrane 331 and the gas stream, enriched in the faster permeating components of the feed gas stream, exits the third membrane device at low pressure through permeation port 332 where it is discharged

to the atmosphere. The non-permeated gas, that is enriched in the slower permeating components of the feed gas stream, exits the third membrane device at a slightly decreased pressure through retentate port 333. The third retentate stream is conveyed through pipe 334 to gas port 303 located before compressor 302 where it is mixed with the feed gas stream.

The membranes of the present invention are used to isolate or recover gases from gas mixtures. The feed gas mixture may contain gases such as hydrogen, helium, oxygen, nitrogen, carbon dioxide, carbon monoxide, methane and other light hydrocarbons, gases such as argon, neon, xenon, and other gases such as nitrogen dioxide, nitrous oxide, and sulfur dioxide. One side of the membrane is contacted with a feed gas mixture under pressure, while a pressure differential is maintained across the membrane. At least one of the components in any given gas mixture selectively permeates through the membrane more rapidly than the other component or components. A stream is obtained on the low pressure side of the membrane which is enriched in the faster permeating component or components. The permeated gas is removed from the low pressure (downstream) side of the membrane. A stream depleted in the faster permeating gas is withdrawn from the high pressure (upstream) side of the membrane.

The separation process should be carried out at pressures which do not adversely affect the membrane. In the case where oxygen is separated from nitrogen and other components, the pressure differential across the membrane is preferably between about 10 and 500 psig, more preferably between about 50 and 350 psig. In the case where carbon dioxide is separated from methane and other components, the pressure differential is preferably between about 10 and 1000 psig, more preferably between about 50 and 500 psig. The separation process should be carried out at temperatures which do not adversely affect membrane integrity. Under continuous operation,

the operating temperature is preferably from about -50 to about 100 degrees Celsius, more preferably from about -10 to about 50 degrees Celsius.

Gas permeability (P) is defined as

$$P = \frac{\text{(amount of permeant) (membrane thickness)}}{\text{(area) (time) (driving force across the membrane)}}$$

A standard permeability measurement unit is the Barrer (Ba), which is defined as

$$Ba = \frac{\text{(centimeter)}^3\ \text{(STP) (centimeter)}}{\text{(centimeter)}^2\ \text{(second) (cm Hg)}} \times 10^{-10}$$

The reduced flux is defined as

$$J_R = \frac{\text{centimeter}^3}{\text{(centimeter)}^2\ \text{(second) (cm Hg)}} \times 10^{-6}$$

The separation factor (selectivity or permselectivity) is defined as the ratio of the permeability or flux of the faster permeating gas to the permeability or flux of the slower permeating gas.

The following Examples are included to illustrate the invention, and are not intended to limit the scope of the invention or of the claims.

Example 1

A blend of tetrabromobisphenol A polycarbonate (TBBAPC), N-methylpyrrolidone (NMP) and triethylene glycol (TEG) was extruded through a multihole spinnerette, through an air gap (air quench zone) and into a liquid quench bath. From the liquid bath the fiber was passed into a second liquid bath, and was taken up on a package leesona. The hollow fibers were then air dried. The fibers were tested for membrane properties as

described below.

After the fiber was dried, the fibers were tested for permeation properties. The test device was a pressure vessel with four ports, two tubesheet ports, one feed port through which the compressed gas enters the vessel, and an exit or purge port through which the compressed gas can be purged from the vessel. One hundred eighty (180) fibers were passed into one of the tubesheet ports and out the other allowing for a 31.5 cm length of the fibers to be contained within the test device. Epoxy tubesheets were formed in the two tubesheet ports to give a leak-tight bond between the fiber and the two ports. This configuration was designated a beaker test device.

The test unit was operated at 25° C and pressurized with nitrogen at 50 psig by allowing compressed nitrogen to enter the test device through the feed port while leaving the exit port closed. The exit port was then opened for two minutes to purge the vessel of air and then closed with pure nitrogen left in the vessel. With the exit port closed and the feed port opened, the gas contained within the test device, by means of a pressure driving force, permeates through the walls of the hollow fibers and passes through the lumen of the fibers and out through the tubesheet ports where the flow rate was measured by means of a bubble meter. There is negligible back pressure on the gas exiting the tubesheet. After testing with nitrogen, the feed gas was changed to oxygen and the vessel was purged for about two minutes to give pure oxygen at 50 psig in the test device. The amount of oxygen permeating through the fiber walls was measured by combining the outputs from the two tube-sheet ports. Similarly, the vessel was purged with xenon for about two minutes to give pure xenon at 50 psig in the test device. The amount of xenon permeating through the fiber walls was

measured by means of a bubble flow meter. The average results from four test units are listed below in Table I.

Table I

Example	Oxygen Flux	Nitrogen Flux	O_2/N_2	Xenon Flux	O_2/Xe
Example 1	13.2	1.72	7.7	0.364	36.3

Example 2

Once again, the fiber was dried, and assembled into a test device. This test device was also a pressure vessel with three ports, two of which are tubesheet ports, i.e. having fibers embedded in epoxy: one feed port through which the compressed gas enters the vessel, and one non-permeate port and a single permeate port, located nearest the feed port in a counter-current collection configuration. Fibers were passed into one of the tubesheet ports, through a hollow tube and out the other tubesheet port allowing for a length of the fibers to be contained within the test device. Total fiber surface area is approximately 0.22 m^2. Epoxy tubesheets were formed in the two tubesheet ports to give a leak-tight bond between the fiber and the two ports. This configuration was designated a loop cell test device.

The test unit was operated at 25° C and with a mixed gas stream at 135 psig by allowing compressed gas to enter the test device through the feed port and not restricting flow through the non-perm port. The test unit was then pressurized at 135 psig by restricting the flow of gas through the non-perm port, thereby forcing the gas to permeate through the fiber and exit through the permeate port. Flow meters were used to monitor the feed

flow, non-perm flow and the perm flow. The gas composition at each location was determined with an HP 5890 Gas Chromatograph equipped with a J&W Scientific (0.53 mm x 30 meter) molecular sieve column. The GC oven temperature was maintained at 40° C while the injection port was set at 250° C and the detector port was set at 150° C. The loop cell test device was operated by adjusting the non-perm flow such that it represented some percentage (recovery) of the total flow from both the non-perm port and the perm port. The average non-perm composition from three test runs at a given recovery as well as permeate and non-permeate flow for two feed compositions are listed below in Table II and Table III. The unit of gas flow in these tables is scc/min.

Table II

Recovery	% O_2	% N_2	% Xe	Perm Flow	Non-perm Flow
100	24	6	70	--	--
32.3	0.2	5.3	94.5	109	52
51.3	4.3	6.7	89.0	112	118
67.7	9.0	7.1	83.9	119	249
73.1	12.0	6.9	81.1	120	326
80.4	14.0	7.1	78.9	123	504

Table III

Recovery	% O_2	% N_2	% Xe	Perm Flow	Non-perm Flow
100	5.0	6.0	89.0	--	--
32.8	0.2	5.0	94.8	121	59
49.4	0.7	5.6	93.6	122	119
67.3	1.8	5.8	92.4	115	237
74.0	2.3	5.9	91.8	116	330
80.5	2.9	6.3	90.8	116	479

Example 3

A third test cell was assembled in much the same fashion as the test cell of Example 2. This configuration was designated a mini test cell device and had an approximate surface area of about 4.0 m^2.

This device was also operated at 25° C and with a mixed gas stream at 135 psig. The mini test cell device was also operated by adjusting the non-perm flow such that it represented some percentage (recovery) of the total flow from both the non-perm port and the perm port. The average non-perm composition from three test runs at a given recovery as well as permeate and non-permeate flow for two feed compositions are listed below in Table IV and Table V. The unit of gas flow in these tables is sL/min.

Table IV

Recovery	% O_2	% N_2	% Xe	Perm Flow	Non-perm Flow
100	24	6	70	--	--
34.3	0.2	4.3	95.5	1.53	0.8
49.6	0.8	6.0	93.2	1.83	1.8
59.5	2.4	6.5	91.1	2.04	3.03
65.8	3.9	6.8	89.3	2.28	4.3

Table V

Recovery	% O_2	% N_2	% Xe	Perm Flow	Non-perm Flow
100	5	6	89	--	--
33.0	0.1	3.5	96.4	1.00	0.5
50.7	0.1	3.9	96.0	1.07	1.10
68.7	0.2	4.7	95.1	1.14	2.50
75.5	0.4	5.1	94.4	1.20	3.70

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

Example 4

A blend of 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl) fluorene polycarbonate (TBBHPFPC), N-methylpyrrolidone (NMP) and triethylene glycol (TEG) was extruded through a multi-hole spinnerette, through an air gap (air quench zone) and into a liquid quench bath. From the liquid bath, the fiber was passed into a second liquid bath, and was taken up on a package leesona. The hollow fibers were then air-dried. The fibers were tested for membrane properties as in Example 1. The ratio of oxygen flux to nitrogen flux was found to be 6.4, and the ratio of oxygen flux to xenon flux was found to be 21.1.

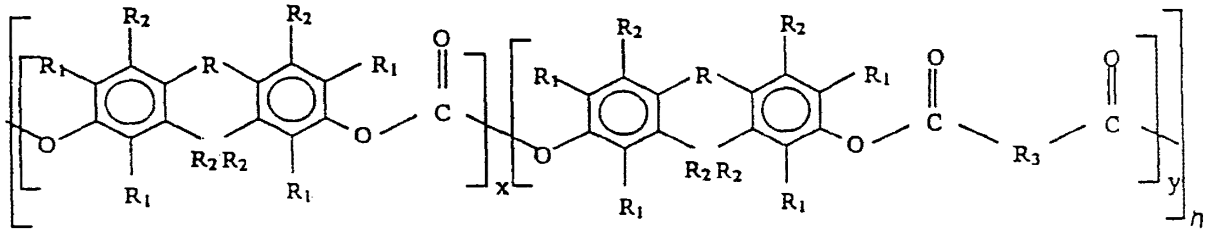
The invention may be further modified, in ways that will be apparent to those skilled in the art. Such modifications should be considered within the spirit and scope of the following claims.

What is claimed is:

1. A gas separation membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, wherein the gas separation membrane functions as a semi-permeable membrane capable of separating a noble gas from oxygen, nitrogen, carbon dioxide or a mixture thereof, said semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21.

2. The membrane of Claim 1, wherein the thin discriminating layer comprises a material selected from the bisphenolic group consisting of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene.

3. The membrane of Claim 1, wherein the thin discriminating layer of material is selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, according to the formula:



wherein

R is, separately in each instance, selected from the group consisting of a single bond, a --CO--, --SO_2--,--O--,--S--, a C_{1-15} divalent aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbon, a C_{1-15} divalent halocarbon or inertly substituted hydrocarbon, and a C_{1-15} UV or chemically activated hydrocarbon;

R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, a C_{1-6} alkyl, a C_{1-6} haloalkyl, a C_{1-4} alkoxy, and a C_{1-9} alkyl-aryl or haloalkyl-aryl;

R_2 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, and a C_{1-6} alkyl;

R_3 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a C_{1-20} divalent hydrocarbon and a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon;

x is a number between 0 and 1;

y is a number between 1 and 0; and

n is a positive real number of about 20 or greater.

4. The membrane of Claim 3, wherein:

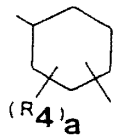
R is an isopropylidene, hexafluoroisopropylidene or fluorene residue;

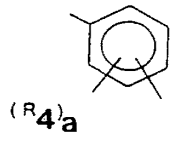
R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of chlorine, bromine, and methyl;

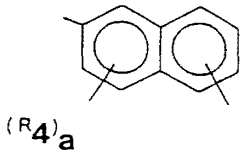
R_2 is, separately in each instance, a hydrogen;

R_3 is, separately in each instance, a C_{1-20} divalent hydrocarbon or a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon.

5. The membrane of Claim 3, wherein R_3 is selected from one of the following three formulae:







wherein R_4 is, separately in each instance, selected from the group consisting of hydrogen, bromine, chlorine, fluorine, phenyl, and halo-substituted alkyl; and a is a positive integer from 0 to not more than 6.

6. The membrane of Claim 5, wherein R_3 is selected from the group consisting of a terephthaloyl residue, an isophthaloyl residue, and a mixture of a terephthaloyl and an isophthaloyl residue.

7. The membrane of Claim 1, wherein the noble gas is selected from the group consisting of xenon and radon.

8. A method of separating a noble gas from oxygen, nitrogen, or carbon dioxide, or a mixture thereof, using two membranes, comprising the steps of:

a) contacting one side of a first semi-permeable membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said first semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21,

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

with a feed gas mixture under pressure;

b) maintaining a pressure differential across the first membrane under conditions such that a component of the feed gas selectively permeates through the membrane from a high pressure side of the first membrane to a low pressure side of the first membrane;

c) removing a first permeated gas, which is enriched in a faster permeating component, from the low pressure side of the first membrane;

d) removing a first retentate gas, which is enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the first membrane;

e) contacting one side of a second semi-permeable membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said second semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21, with the first retentate gas under pressure;

f) maintaining a pressure differential across the second membrane under conditions such that a component of the first retentate gas selectively permeates through the membrane from a high pressure side of the second membrane to a low pressure side of the second membrane;

g) removing a second permeated gas, which is enriched in faster permeating components, from the low pressure side of the second membrane and recycling said second permeated gas to the feed gas mixture under pressure;

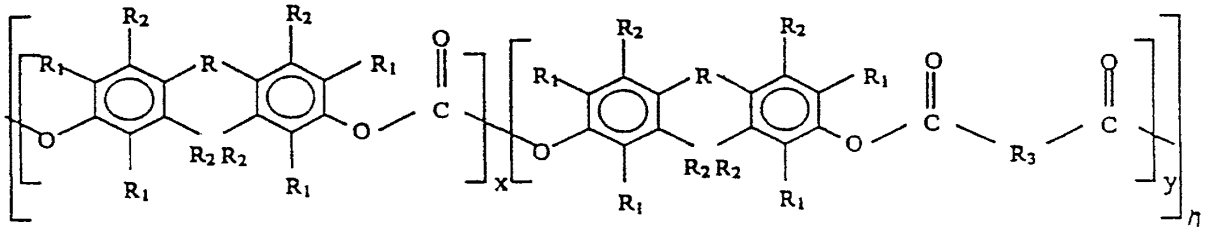
h) removing a second retentate gas, which is more enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the second membrane; and

i) storing the second retentate gas.

9. The method of Claim 8, wherein the thin discriminating layer is

chosen to be a material selected from the bisphenolic group consisting of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene.

10. The method of Claim 8, wherein the thin discriminating layer of material is selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, according to the formula:



wherein

R is, separately in each instance, selected from the group consisting of a single bond, a --CO--, --SO_2--,--O--,--S--, a C_{1-15} divalent aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbon, a C_{1-15} divalent halocarbon or inertly substituted hydrocarbon, and a C_{1-15} UV or chemically activated hydrocarbon;

R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, a C_{1-6} alkyl, a C_{1-6} haloalkyl, a C_{1-4} alkoxy, and a C_{1-9} alkyl-aryl or haloalkyl-aryl;

R_2 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, and a C_{1-6} alkyl;

R_3 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a C_{1-20} divalent hydrocarbon and a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon;

x is a number between 0 and 1;

y is a number between 1 and 0; and

n is a positive real number of about 20 or greater.

11. The method of Claim 10, wherein:

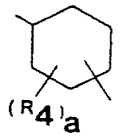
R is an isopropylidene, hexafluoroisopropylidene or fluorene residue;

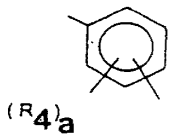
R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of chlorine, bromine, and methyl;

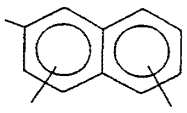
R_2 is, separately in each instance, a hydrogen;

R_3 is, separately in each instance, a C_{1-20} divalent hydrocarbon or a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon.

12. The method of Claim 10, wherein R_3 is selected from one of the following three formulae:







wherein R_4 is, separately in each instance, selected from the group consisting of hydrogen, bromine, chlorine, fluorine, phenyl, and halo-substituted alkyl; and a is a positive integer from 0 to not more than 6.

13. The method of Claim 12, wherein R_3 is selected from the group consisting of a terephthaloyl residue, an isophthaloyl residue, and a mix-

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

ture of a terephthaloyl and an isophthaloyl residue.

14. The method of Claim 8, wherein the noble gas is selected from the group consisting of xenon and radon.

15. A method of separating a noble gas from oxygen, nitrogen, or carbon dioxide, or a mixture thereof, using three membranes, comprising the steps of:

a) contacting one side of a first semi-permeable membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said first semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21, with a feed gas mixture under pressure;

b) maintaining a pressure differential across the first membrane under conditions such that a component of the feed gas selectively permeates through the first membrane from a high pressure side of the first membrane to a low pressure side of the first membrane;

c) removing a first permeated gas, which is enriched in a faster permeating component, from the low pressure side of the first membrane;

d) removing a first retentate gas, which is enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the first membrane;

e) contacting one side of a second semi-permeable membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said second semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21, with the first retentate gas under pressure;

f) maintaining a pressure differential across the second membrane under conditions such that a component of the first retentate gas selectively permeates through the second membrane from a high pressure side of

the second membrane to a low pressure side of the second membrane;

g) removing a second permeated gas, which is enriched in a faster permeating component, from the low pressure side of the second membrane and recycling it to the feed gas mixture under pressure;

h) removing a second retentate gas, which is more enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the second membrane;

i) re-pressurizing the first permeated gas;

j) contacting one side of a third membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said third membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21, with said re-pressurized first permeated gas;

k) maintaining a pressure differential across the third membrane, under conditions such that a component of the re-pressurized permeated gas selectively permeates through the third membrane from a high pressure side of the third membrane to a low pressure side of the third membrane;

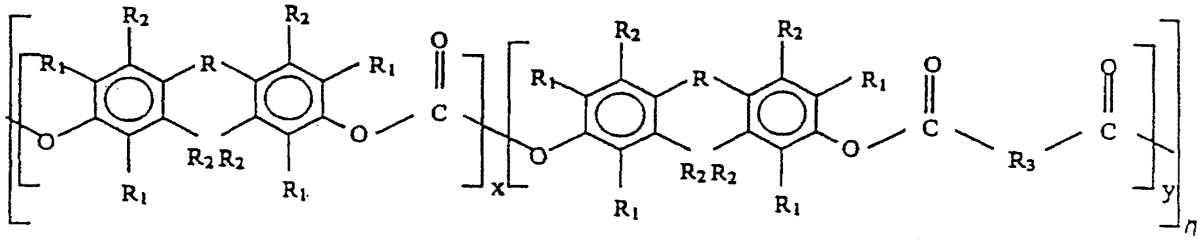
l) removing permeated gas, which is enriched in a faster permeating component, from the low pressure side of the third membrane;

m) removing a third retentate gas, which is enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the third membrane and recycling it to the feed gas mixture under pressure; and

n) storing the second retentate gas.

16. The method of Claim 15, wherein the thin discriminating layer is chosen to be a material selected from the bisphenolic group consisting of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene.

17. The method of Claim 15, wherein the thin discriminating layer of material is selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, according to the formula:



wherein

R is, separately in each instance, selected from the group consisting of a single bond, a --CO--, --SO_2--,--O--,--S--, a C_{1-15} divalent aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbon, a C_{1-15} divalent halocarbon or inertly substituted hydrocarbon, and a C_{1-15} UV or chemically activated hydrocarbon;

R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, a C_{1-6} alkyl, a C_{1-6} haloalkyl, a C_{1-4} alkoxy, and a C_{1-9} alkyl-aryl or haloalkyl-aryl;

R_2 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, and a C_{1-6} alkyl;

R_3 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a C_{1-20} divalent hydrocarbon and a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon;

x is a number between 0 and 1;

y is a number between 1 and 0; and

n is a positive real number of about 20 or greater.

18. The method of Claim 17, wherein:

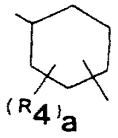
R is an isopropylidene, hexafluoroisopropylidene or fluorene residue;

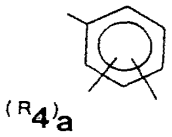
R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of chlorine, bromine, and methyl;

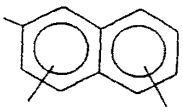
R_2 is, separately in each instance, a hydrogen;

R_3 is, separately in each instance, a C_{1-20} divalent hydrocarbon or a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon.

19. The method of Claim 17, wherein R_3 is selected from one of the following three formulae:







wherein R_4 is, separately in each instance, selected from the group consisting of hydrogen, bromine, chlorine, fluorine, phenyl, and halo-substituted alkyl; and a is a positive integer from 0 to not more than 6.

20. The method of Claim 19, wherein R_3 is selected from the group consisting of a terephthaloyl residue, an isophthaloyl residue, and a mixture of a terephthaloyl and an isophthaloyl residue.

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

21. The method of Claim 15, wherein the noble gas is selected from the group consisting of xenon and radon.

22. A method of separating a noble gas from oxygen, nitrogen, or carbon dioxide, or a mixture thereof, using three membranes, comprising the steps of:

a) contacting one side of a first semi-permeable membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said first semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21, with a feed gas mixture under pressure;

b) maintaining a pressure differential across the first membrane under conditions such that a component of the feed gas selectively permeates through the membrane from a high pressure side of the first membrane to a low pressure side of the first membrane;

c) removing a first permeated gas, which is enriched in a faster permeating component, from the low pressure side of the first membrane,

d) removing a first retentate gas, which is enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the first membrane;

e) contacting one side of a second semi-permeable membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said second semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21, with the first retentate gas under pressure;

f) maintaining a pressure differential across the second membrane under conditions such that a component of the first retentate gas selectively permeates through the second membrane from a high pressure side of the second membrane to a low pressure side of the second membrane;

g) removing a second permeated gas, which is enriched in a faster permeating component, from the low pressure side of the second membrane and venting it to the atmosphere;

h) removing a second retentate gas, which is more enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the second membrane;

i) contacting one side of a third semi-permeable membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said third semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21, with the first permeated gas under pressure;

j) maintaining a pressure differential across the third membrane under conditions such that a component of the first permeated gas selectively permeates through the membrane from a high pressure side of the third membrane to a low pressure side of the third membrane;

k) removing a third permeated gas, which is enriched in a faster permeating component, from the low pressure side of the third membrane;

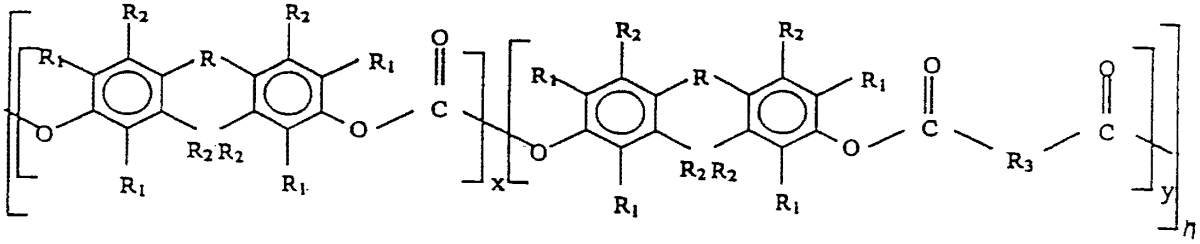
l) removing a third retentate gas, which is enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the third membrane and recycling it to the feed gas mixture under pressure; and

m) storing the second retentate gas.

23. The method of Claim 22, further comprising the step of recovering the second permeated gas and recycling it to the feed gas mixture under pressure.

24. The method of Claim 22, wherein the thin discriminating layer is chosen to be a material selected from the bisphenolic group consisting of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene.

25. The method of Claim 22, wherein the thin discriminating layer of material is selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, according to the formula:



wherein

R is, separately in each instance, selected from the group consisting of a single bond, a --CO--, --SO_2--,--O--,--S--, a C_{1-15} divalent aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbon, a C_{1-15} divalent halocarbon or inertly substituted hydrocarbon, and a C_{1-15} UV or chemically activated hydrocarbon;

R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, a C_{1-6} alkyl, a C_{1-6} haloalkyl, a C_{1-4} alkoxy, and a C_{1-9} alkyl-aryl or haloalkyl-aryl;

R_2 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, and a C_{1-6} alkyl;

R_3 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a C_{1-20} divalent hydrocarbon and a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon;

x is a number between 0 and 1;

y is a number between 1 and 0; and

n is a positive real number of about 20 or greater.

26. The method of Claim 25, wherein:

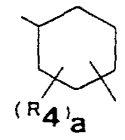
R is an isopropylidene, hexafluoroisopropylidene or fluorene residue;

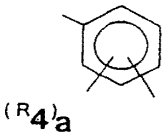
R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of chlorine, bromine, and methyl;

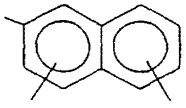
R_2 is, separately in each instance, a hydrogen;

R_3 is, separately in each instance, a C_{1-20} divalent hydrocarbon or a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon.

27. The method of Claim 25, wherein R_3 is selected from one of the following three formulae:







wherein R_4 is, separately in each instance, selected from the group consisting of hydrogen, bromine, chlorine, fluorine, phenyl, and halo-substituted alkyl; and a is a positive integer from 0 to not more than 6.

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

28. The method of Claim 27, wherein R_3 is selected from the group consisting of a terephthaloyl residue, an isophthaloyl residue, and a mixture of a terephthaloyl and an isophthaloyl residue.

29. The method of Claim 22, wherein the noble gas is selected from the group consisting of xenon and radon.

30. A method of separating a noble gas from oxygen, nitrogen, or carbon dioxide, or a mixture thereof, using a single stage, comprising the steps of:

a) contacting one side of a semi-permeable membrane comprising a thin discriminating layer selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, said semi-permeable membrane exhibiting an oxygen/noble gas permselectivity of at least 21, with a feed gas under pressure;

b) maintaining a pressure differential across the membrane under conditions such that a component of the feed gas selectively permeates through the membrane from a high pressure side of the membrane to a low pressure side of the membrane;

c) removing a permeated gas, which is enriched in a faster permeating component, from the low pressure side of the membrane;

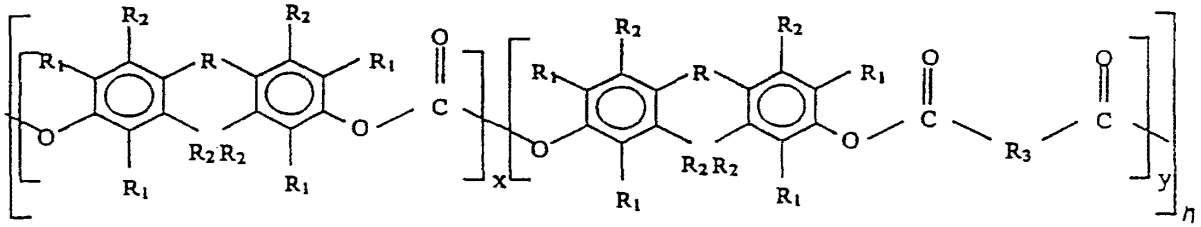
d) removing a retentate gas, which is enriched in a slower permeating component, from the high pressure side of the membrane; and

e) storing the retentate gas.

31. The method of Claim 30, further comprising the step of recovering the permeate gas and recycling it to the feed gas under pressure.

32. The method of Claim 30, wherein the thin discriminating layer is chosen to be a material selected from the bisphenolic group consisting of 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)propane, 2,2-bis(3,5-dichloro-4-hydroxyphenyl)propane, and 9,9-bis(3,5-dibromo-4-hydroxyphenyl)fluorene.

33. The method of Claim 30, wherein the thin discriminating layer of material is selected from the group consisting of polycarbonate, polyester, and polyestercarbonate, according to the formula:



wherein

R is, separately in each instance, selected from the group consisting of a single bond, a --CO--, --SO_2--,--O--,--S--, a C_{1-15} divalent aliphatic, cycloaliphatic or aromatic hydrocarbon, a C_{1-15} divalent halocarbon or inertly substituted hydrocarbon, and a C_{1-15} UV or chemically activated hydrocarbon;

R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, a C_{1-6} alkyl, a C_{1-6} haloalkyl, a C_{1-4} alkoxy, and a C_{1-9} alkyl-aryl or haloalkyl-aryl;

R_2 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a hydrogen, a halogen, and a C_{1-6} alkyl;

R_3 is, separately in each instance, selected from the group consisting of a C_{1-20} divalent hydrocarbon and a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon;

x is a number between 0 and 1;

y is a number between 1 and 0; and

n is a positive real number of about 20 or greater.

34. The method of Claim 33, wherein:

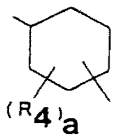
R is an isopropylidene, hexafluoroisopropylidene or fluorene residue;

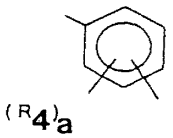
R_1 is, separately in each instance, selected from the group consisting of chlorine, bromine, and methyl;

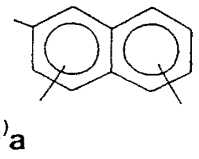
R_2 is, separately in each instance, a hydrogen;

R_3 is, separately in each instance, a C_{1-20} divalent hydrocarbon or a C_{1-20} halo substituted divalent hydrocarbon.

35. The method of Claim 33, wherein R_3 is selected from one of the following three formulae:







wherein R_4 is, separately in each instance, selected from the group consisting of hydrogen, bromine, chlorine, fluorine, phenyl, and halo-substituted alkyl; and a is a positive integer from 0 to not more than 6.

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

36. The method of Claim 35, wherein R_3 is selected from the group consisting of a terephthaloyl residue, an isophthaloyl residue, and a mixture of a terephthaloyl and an isophthaloyl residue.

37. The method of Claim 30, wherein the noble gas is selected from the group consisting of xenon and radon.

1/2

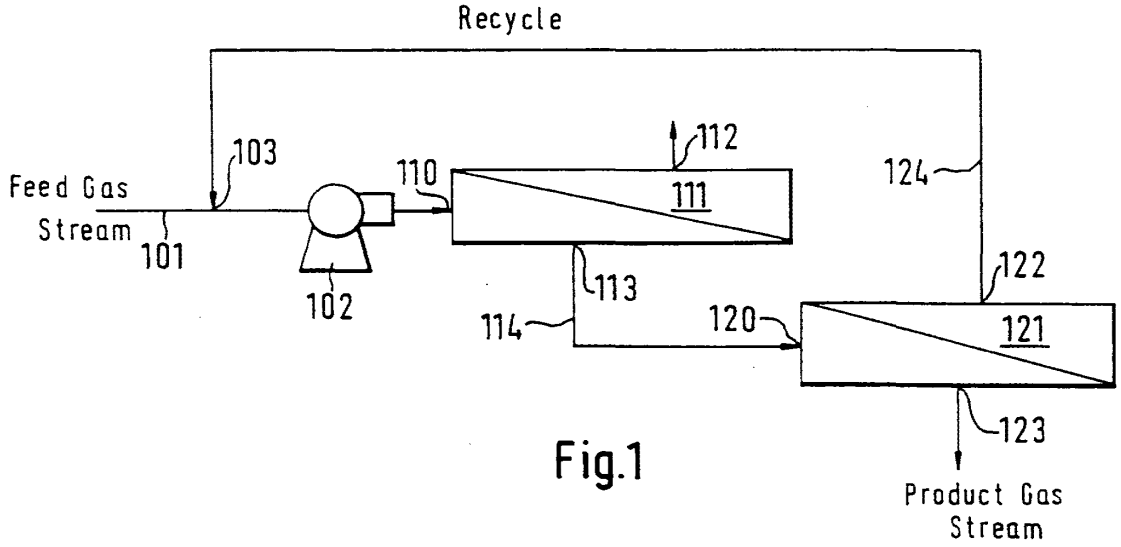


Fig.1

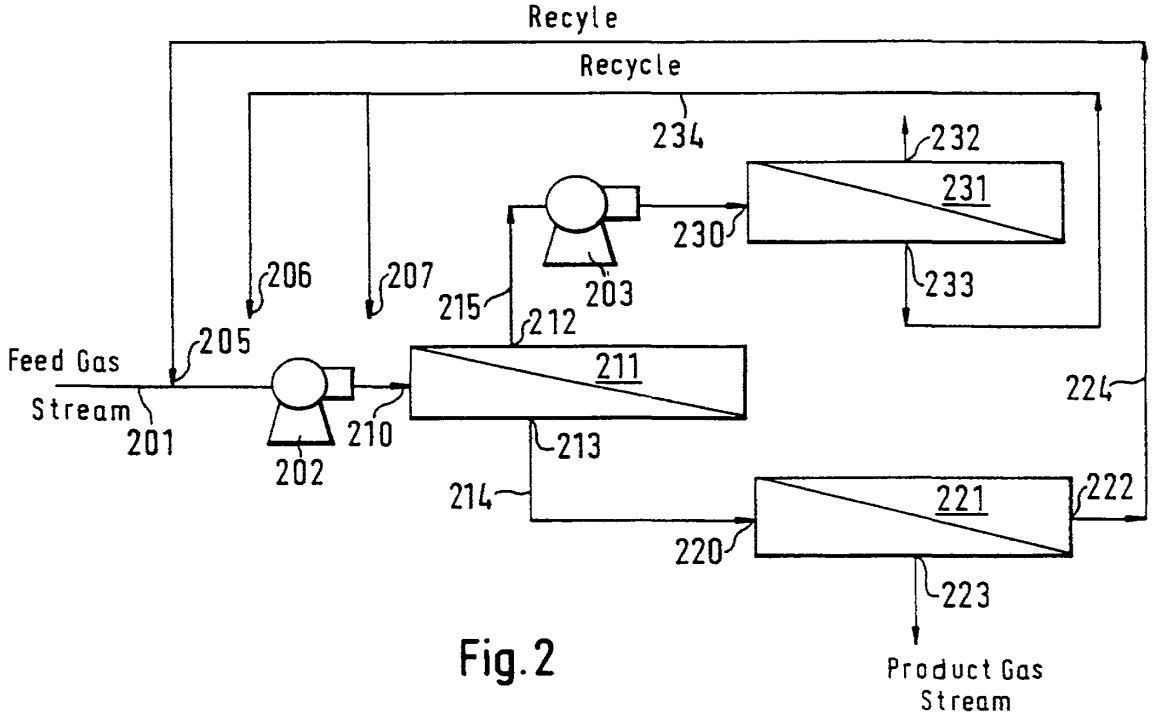


Fig.2

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

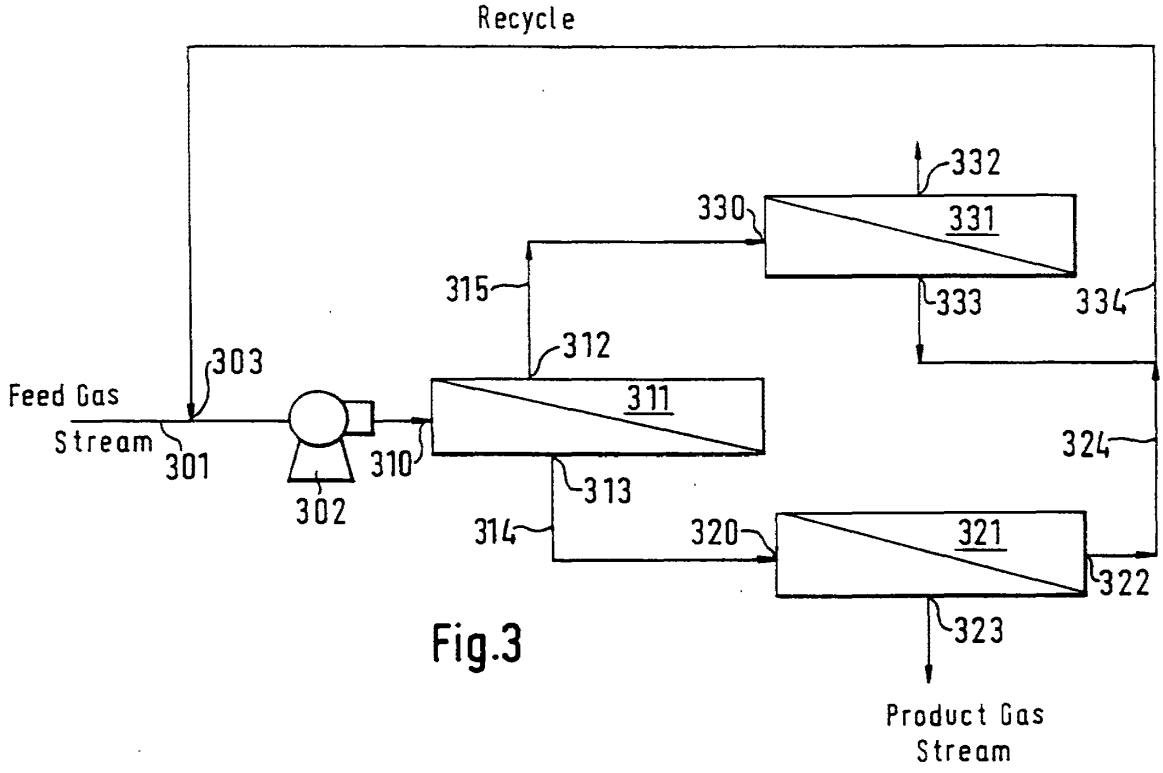


Fig.3

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/EP 99/09518

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D71/48 C01B23/00 B01D53/22

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)
IPC 7 B01D C01B

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 444 690 A (UNION CARBIDE INDUSTRIAL GASES TECHNOLOGY CORPORATION) 4 September 1991 (1991-09-04)	1-6
A	the whole document	7
Y		8-37
Y	EP 0 603 798 A (PRAXAIR TECHNOLOGY) 29 June 1994 (1994-06-29) figures	8-37
Y	EP 0 596 268 A (PRAXAIR TECHNOLOGY) 11 May 1994 (1994-05-11) figures	8-37
A	US 4 119 417 A (HIDEAKI HEKI ET AL) 10 October 1978 (1978-10-10) figures	8-37

☐ 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	Date of mailing of the international search report
13 March 2000	21/03/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
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	Bogaerts, M

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter nal Application No
PCT/EP 99/09518

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 444690 A	04-09-1991	CA 2037348 A	02-09-1991
		CN 1054380 A,B	11-09-1991
		DE 69114545 D	21-12-1995
		DE 69114545 T	04-07-1996
		JP 2093073 C	18-09-1996
		JP 5253456 A	05-10-1993
		JP 7114936 B	13-12-1995
		KR 9603153 B	05-03-1996
		RU 2026727 C	20-01-1995
EP 603798 A	29-06-1994	US 5378263 A	03-01-1995
		BR 9305141 A	02-08-1994
		CA 2111923 A	22-06-1994
		JP 7000748 A	06-01-1995
EP 596268 A	11-05-1994	CA 2101804 A	07-04-1994
		JP 6205924 A	26-07-1994
US 4119417 A	10-10-1978	JP 967336 C	26-07-1979
		JP 52063178 A	25-05-1977
		JP 54000429 B	10-01-1979
		DE 2652432 A	26-05-1977
		FR 2331368 A	10-06-1977

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

BNSDOCID: <WO_____0033949A1_I_>

(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
22. Mai 2014 (22.05.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/075850 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/22 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/071039

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Oktober 2013 (09.10.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
12192571.3 14. November 2012 (14.11.2012) EP
13167835.1 15. Mai 2013 (15.05.2013) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK FIBRES GMBH** [AT/AT]; Gewerbepark 4, A-4861 Schörfling am Attersee (AT).

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder *(nur für US)*: **UNGERANK, Markus** [AT/AT]; Münzbacherstraße 22, A-4320 Perg (AT). **ROEGL, Harald** [AT/AT]; Mühlbachgasse 20, A-4702 Wallern an der Trattnach (AT).

(74) Anwalt: **WOLF, Oliver**; c/o Evonik Industries AG, CI-IPM-PAT, Postcode 84/339, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: CONTROL OF GAS COMPOSITION OF A GAS SEPARATION SYSTEM HAVING MEMBRANES

(54) **Bezeichnung** : STEUERUNG DER GASZUSAMMENSETZUNG EINER GASSEPARATIONSANLAGE MIT MEMBRANEN

(57) **Abstract**: The invention relates to a method for controlling a gas separation system comprising membrane separation stages, a system controlled by said method and use of said system for separation of gas mixtures, in particular in the preparing of biogas or natural gas or synthesis gas.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage umfassend Membrantrennstufen, eine derart gesteuerte Anlage sowie deren Verwendung zur Separation von Gasgemischen, insbesondere bei der Aufbereitung von Bio- oder Erdgas oder Synthesegas.

WO 2014/075850 A1

BNSDOCID: <WO_____2014075850A1_I_>

Steuerung der Gaszusammensetzung einer Gasseparationsanlage mit Membranen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage, eine derart gesteuerte Anlage sowie deren Verwendung zur Separation von Gasgemischen, insbesondere bei der Aufbereitung von Bio- oder Erdgas.

Membranen sind bekannt dafür, dass mit ihrer Hilfe Gase relativ leicht voneinander in einem druckgetriebenen Prozess getrennt werden können. Die Gase werden dabei mit geringem Aufwand, aber meist auch mit geringer Reinheit der Produkte voneinander getrennt. Vor allem wenn bei einem Gasgemisch beide Komponenten einer binären Mischung möglichst rein isoliert werden sollen, bedarf es eines größeren Aufwandes bei der technischen Anordnung der Membranen und der Steuerung des Prozesses als bei einer simplen einstufigen Verschaltung, bei der beispielsweise nur die Retentatkomponente in bestimmter Reinheit hergestellt werden muss, das Permeat aber verworfen werden kann (z.B. Herstellung von Stickstoff aus Luft). Dieser vermehrte Aufwand besteht zum Beispiel bei der Trennung von Kohlendioxid und Methan (z.B. bei Erdgas oder Biogas), wo Methan erstens als Wertstoff möglichst in das Produktgas kommen soll, um so eine maximale Wertschöpfung zu erzielen und in möglichst geringer Konzentration im Abgas sein soll, da Methan ein klimaschädliches Gas ist und nicht in die Atmosphäre kommen soll. Auch bei der Auftrennung von Synthesegas in Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht eine ähnliche Aufgabenstellung.

Bei einer klassischen Trennung von einem binären Gasgemisch mit einer Membran ist die treibende Kraft der Trennung eine Partialdruckdifferenz der einzelnen Komponenten zwischen Retentat- und Permeatseite der Membrane. Dabei kann bei einem bestimmten Druckniveau auf der Retentatseite eine bestimmte Menge an Gasgemisch durch die Membran gefahren werden, um eine bestimmte Konzentration der langsameren Komponente im Retentatgas zu erhalten. Ändert sich nun die Zusammensetzung des Feedgases, so wird sich auch die Zusammensetzung des Retentatgases und des Permeatgases ändern. Die gleiche Änderung erfährt das System, wenn sich die Feedgasmenge ändert. Normalerweise werden die Konzentrationsänderungen in Retentatgas und oder Permeatgas als Steuergröße hergenommen und damit entweder die Feedgasmenge oder der Druck des Retentates so eingestellt, dass die gewünschte Konzentration in Permeat und/oder Retentat wieder hergestellt ist. Beispiele für derartige Steuerungen finden sich z. B. in der EP 1 324 815, der US 4,806,132 und der US 5,281,253.

Wie zuvor bereits erwähnt werden zur Isolierung möglichst reiner Endprodukte oft mehrstufige Membranverschaltungen verwendet. Beispiele hierfür sind in der WO 2012/000727, der US 6,565,626 und der US 6,168,649 zu finden.

Die Einstellung der Konzentrationen in den Produktströmen kann bei einer einstufigen oder retentatgestuft zweistufigen oder dreistufigen Verschaltung nicht ohne Beeinflussung der beiden Konzentrationen untereinander erfolgen. Ändert man zum Beispiel den Retentatdruck im Retentatproduktstrom (= Hauptdruck oder Betriebsdruck des Systems), so ändert sich nicht nur die Zusammensetzung des Retentates sondern auch die des Permeates. Analoges gilt bei Änderung der Feedgasmenge.

Die Verwendung einer dreistufigen Verschaltung wie sie bereits in der Anmeldung WO2012000727 A1 offenbart ist erlaubt es Methan bei der Auftrennung eines Gemisches von Methan und CO_2 mit einer Ausbeute von über 99% aufzureinigen, wobei die Reinheiten der Retentatgase und Permeatgase 97% deutlich übersteigen. Bei diesem Verfahren wird ein Gasgemisch aus mindestens zwei Komponenten in einer dreistufigen Verschaltung also so getrennt, dass zwei Komponenten relativ rein isoliert werden können, wenn es sich bei dem Gasgemisch um ein binäres Gemisch handelt. Ändert sich bei diesem Verfahren jedoch die Zusammensetzung des Rohgases oder ist eine größere oder kleinere Menge an Rohgas aufzubereiten, so ändern sich jeweils die Zusammensetzung des Retentatgases und des Permeatgases deutlich, was nicht gewünscht ist. Die Anbindung einer solchen Gasseparationsanlage an z. B. eine Biogasanlage ist daher problematisch.
Steuert man nämlich Änderungen im Feedstrom durch eine Änderung des Hauptdruckes (= Betriebsdruck bzw. Druck im Retentatproduktstrom bzw. Retentatproduktgasdruck) entgegen, so ändert sich auch der Retentatvolumenstrom. Dies ist in vielen Fällen nicht erwünscht, da das Gas in diesen Fällen in eine Transportleitung eingespeist wird und diese einen Mindestdruck und oft auch ein Mindest- und/oder Maximalvolumen erfordert. Daher wird im Stand der Technik, z. B. der EP 1 324 815 teilweise vorgeschlagen in den Produktstrom einen weiteren Kompressor einzubauen, der den Druck für die Transportleitung regelt. Dies ist energetisch ungünstig, regelungstechnisch aufwendig und daher kommerziell wenig interessant. Weiterhin ist es bei einer dreistufigen Verschaltung – wie oben erläutert - mit der Einstellung des Hauptdruckes nicht möglich, die Permeatqualität unabhängig von der Retentatqualität zu beeinflussen.

Es besteht daher nach wie vor ein großer Bedarf an Anlagen zur Auftrennung von Gasgemischen bzw. Steuerung derselben, welche an Gasquellen mit wechselnder

Rohgaszusammensetzung, -drücken und –mengen angeschlossen werden können und mindestens zwei Produkte in hoher Reinheit gleichzeitig, mit konstanter Qualität und konstantem Produktgasdruck liefern können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage bzw. eine derart gesteuerte Gasseparationsanlage zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile der Verfahren bzw. Anlagen des Standes der Technik nicht oder nur in verringertem Maße aufweisen.

Eine spezielle Aufgabe bestand darin ein Verfahren bzw. eine Anlage zur Verfügung zu stellen, welche(s) mindestens zwei Produkte in hoher Reinheit gleichzeitig liefern können. Eine ganz spezielle Aufgabe bestand darin, ein Verfahren bzw. eine Anlage zur Verfügung zu stellen, welche(s) mindestens zwei Produkte in hoher Reinheit gleichzeitig auch dann liefern können, wenn sich die Zusammensetzung und/oder der Druck und/oder die Menge des Rohgases ändern. Diese Anlage oder dieses Verfahren soll es insbesondere auch erlauben konstante Qualitäten, d.h. in engen Schwankungsbreiten, bevorzugt im kontinuierlichen Betrieb, zu liefern.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Anlage soll in einer speziellen Aufgabe besonders flexibel sein und die Retentat- und Permeatqualitäten sollen unabhängig voneinander steuerbar sein. In einer ganz speziellen Aufgabe soll es möglich sein, die Kapazität der Anlage zu verändern, z. B. an Änderungen des Rohgasstromes anzupassen, ohne Membranflächen zu- oder abschalten zu müssen und/oder den Hauptdruck (Druck des Retentatproduktgasstroms) zu verändern, so dass Produktgasströme erhalten werden, die ohne zusätzliche Rekompression als, bevorzugt kontinuierlicher, Feed für eine Gastransportleitung geeignet sind.

Die erfindungsgemäße Steuerung soll vorzugsweise einfach und ggf. in bestehende Anlagen integrierbar sein.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der vorliegenden Beschreibung, Beispiele, Ansprüche und Zeichnungen.

Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben durch eine Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und 17 bzw. ein Verfahren nach Anspruch 9.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung sind dadurch gekennzeichnet, dass es sich um eine Membranverschaltung umfassend zumindest die Feedstromtrennstufe (1), die Retentattrennstufe (2) und die Permeattrennstufe (3)handelt, wobei der zweite Permeatstrom (9a + 9b) der Retentattrennstufe (2) und der dritte Retentatstrom (10a + 10b) der Permeattrennstufe (3) rückgeführt und mit dem Rohgasstrom gemischt werden. Durch die Steuerung der Flüsse der beiden Ströme (9a) und (10a) und damit des Permeatdrucks der Retentattrennstufe (2)und/oder des Retentatdrucks der Permeattrennstufe (3) gelang es überraschender Weise die gestellten Aufgaben zu lösen. Es ist den Erfindern dadurch gelungen ein Verfahren bzw. eine Anlage bereitzustellen, bei denen die Reinheiten und Ausbeuten der Produktströme der Retentattrennstufe (2) und der Permeattrennstufe (3) unabhängig voneinander geregelt werden können. Es können sehr hohe Ausbeuten bei gleichzeitig sehr guten Reinheiten auch bei Schwankungen im Rohgasstrom erreicht werden.

Ferner ist es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich den Hauptdruck (Retentatdruck der Retentattrennstufe (2)) konstant zu halten, so dass die erfindungsgemäße Anlage ohne zusätzliche Kompressionseinrichtungen an eine Gastransportleitung angeschlossen werden kann.

Die erfindungsgemäße Anlage eignet sich besonders gut für die Aufbereitung von Rohgasströmen aus Biogasanlagen. In solchen Anlagen ändern sich die anfallende Menge Rohgas und die Zusammensetzung des Rohgases sehr oft. Die erfindungsgemäße Steuerung gleicht die Schwankungen problemlos aus.

Die erfindungsgemäße Regelung ist einfach und kann in bestehende Anlagen zur Gasseparation integriert werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch dadurch flexibel, dass mehrere verschiedene Arten von Sensoren alleine oder gemeinsam verwendet werden können. Es können Zusammensetzungen von Strömen genauso zur Regelung der Drücke in den Trennstufen (2) und (3) verwendet werden wie Flüsse von Stoffströmen die diesen Trennstufen zugeführt werden. Insbesondere bei der Verwendung von Flusssensoren wird somit nach einer

Kalibrierung ein günstiges, schnelles, genaues und einfaches Verfahren zur Verfügung gestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Vorrichtungen gemäß Anspruch 1 und 17 bzw. ein Verfahren nach Anspruch 9. Bevorzugte Ausführungsformen werden in den abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Detail beschrieben. Zuvor werden einige wichtige Begriffe definiert.

Der Quotient der Permeanzen der Einzelgase ergibt die **Selektivität** der Membran zur Trennung bezüglich der zwei Gase und gibt somit an wie gut die Membran ein Gasgemisch bezüglich der beiden Komponenten auftrennen kann. Als **Permeat** wird der gesamte auf der Niederdruckseite der Membran, Membranmodule oder Membrantrennschritts anfallende Strom bezeichnet.

Als **Permeatgas** wird/werden die jeweils an der Membran, an dem Membranmodul, oder im Membrantrennschritt im **Permeatstrom** gegenüber den jeweiligen Eintrittsstrom angereicherten Komponente/Komponenten bezeichnet.

Als **Retentat** wird der gesamte auf der Hochdruckseite der Membran, Membranmodule oder Membrantrennschritts anfallende Strom bezeichnet, der nicht durch die Membran hindurch tritt.

Als **Retentatgas** wird/werden die jeweils an der Membran, an dem Membranmodul, oder im Membrantrennschritt im **Retentatstrom** gegenüber den jeweiligen Eintrittsstrom angereicherten Komponente/Komponenten bezeichnet.

Rohgas bzw. **Rohgasgemisch** bzw. **Rohgasstrom (17)** bezeichnet ein Gasgemisch aus mindestens zwei Gasen bzw. einen Strom dieses Gasgemisches, das/der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung aufgetrennt werden soll.

Feedstrom (5) bezeichnet einen Gasstrom, der der Feedstromtrennstufe (1) zugeführt wird. Dieser Strom kann zu Beginn der Durchführung des Verfahrens dem Rohgasstrom (17) bzw. dem durch einen Kompressor komprimierten Rohgasstrom entsprechen. Nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9b) bzw. des dritten Retentatstroms (10b) setzt sich der Feedstrom (5) aus den Gasen des Rohgasstrom (17), des zweiten Permeatstroms (9b) und

des dritten Retentatstroms (10b) zusammen. Der Feedstrom (5) kann dabei erzeugt werden in dem die Ströme (9b) und (10b) entweder beide mit dem unkomprimierten Rohgasstrom (17) oder beide mit dem komprimierten Rohgasstrom oder einer mit dem unkomprimierten und einer mit dem komprimierten Rohgasstrom vermischt werden oder in dem die Ströme (9b) und/oder (10b) im Kompressor mit dem Rohgasstrom (17) vermischt werden. Kombinationen der zuvor beschriebenen Varianten sind von der vorliegenden Erfindung mit umfasst.

Feedstromtrennstufe (1) bezeichnet eine Membrantrennstufe zur Auftrennung des Feedstroms (5) in einen ersten Permeat- und einen ersten Retentatstrom (6) bzw. (7). **Retentattrennstufe (2)** bezeichnet eine Membrantrennstufe die gleich oder unterschiedlich zur Feedstromtrennstufe (1) aufgebaut sein kann, zur Auftrennung des ersten Retentatstroms (7) in einen zweiten Permeat- und einen zweiten Retentatstrom (9a + 9b) bzw. (8).

Permeattrennstufe (3) bezeichnet eine Membrantrennstufe die gleich oder unterschiedlich zur Feedstromtrennstufe (1) bzw. Retentattrennstufe (2) aufgebaut sein kann, zur Auftrennung des ersten Permeatstroms (6) in einen dritten Permeat- und einen dritten Retentatstrom (11) bzw. (10a + 10b).

Anhand der nachfolgend beschriebenen bevorzugten und speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der bevorzugten und besonders geeigneten Ausführungen sowie der Zeichnungen und Beschreibungen der Zeichnungen wird die Erfindung lediglich exemplarisch näher erläutert, d. h. sie ist nicht auf diese Ausführungs- und Anwendungsbeispiele oder auf die jeweiligen Merkmalskombinationen innerhalb einzelner Ausführungsbeispiele beschränkt.

Einzelne Merkmale, die im Zusammenhang mit konkreten Ausführungsbeispielen angegeben und/oder dargestellt sind, sind nicht auf diese Ausführungsbeispiele oder die Kombination mit den übrigen Merkmalen dieser Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern können im Rahmen der technischen Möglichkeiten, mit jeglichen anderen Varianten, auch wenn sie in den vorliegenden Unterlagen nicht gesondert behandelt sind, kombiniert werden.

Gleiche Bezugszeichen in den einzelnen Figuren und Abbildungen der Zeichnungen bezeichnen gleiche oder ähnliche oder gleich oder ähnlich wirkende Komponenten. Anhand der Darstellungen in der Zeichnung werden auch solche Merkmale deutlich, die nicht mit

Bezugszeichen versehen sind, unabhängig davon, ob solche Merkmale nachfolgend beschrieben sind oder nicht. Andererseits sind auch Merkmale, die in der vorliegenden Beschreibung enthalten, aber nicht in der Zeichnung sichtbar oder dargestellt sind, ohne weiteres für einen Fachmann verständlich.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Trennung von Gasen umfassend als Membrantrennstufen zumindest die Feedstromtrennstufe (1), die Retentattrennstufe (2) und die Permeattrennstufe (3) sowie zumindest einen Kompressor (4) und/oder zumindest eine, bevorzugt eine oder zwei, Vakuumpumpe(n),
wobei

die Feedstromtrennstufe (1) einen Feedstrom (5), bestehend aus mindestens zwei Komponenten, in einen ersten Permeatstrom (6) und einen ersten Retentatstrom (7) auftrennt,

die Retentattrennstufe (2) den ersten Retentatstrom (7) in einen zweiten Permeatstrom (9a + 9b), wobei (9a) der Teilstrom vor der Steuereinrichtung (18) und nach der Retentattrennstufe (2) und (9b) den Teilstrom nach der Steuereinrichtung (18) kennzeichnet, und der Teilstrom (9b) dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen zweiten Retentatstrom (8), der als Produkt entnommen oder weiterverarbeitet wird, aufteilt,

die Permeattrennstufe (3) den ersten Permeatstrom (6), in einen dritten Retentatstrom (10a + 10b), wobei (10a) der Teilstrom vor der Steuereinrichtung (19)und nach der Permeattrennstufe (3) und (10b) den Teilstrom nach der Steuereinrichtung (19) kennzeichnet, und der Teilstrom (10b) dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen dritten Permeatstrom (11), der als Produkt entnommen oder weiterverarbeitet oder verworfen wird, aufteilt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass

- der zweite Permeatstrom (9a + 9b) mindestens eine Permeatsteuereinrichtung (18) umfasst mit der Permeatdruck der Retentattrennstufe (2) erhöht oder erniedrigt werden kann und welche anhand von Messwerten eines oder mehrerer Messeinrichtungen (20a) im ersten Retentatstrom (7) und/oder eines oder mehrerer Messeinrichtungen (20b) im zweiten Retentatstrom (8) gesteuert wird
  und/oder
- der dritte Retentatstrom (10a + 10b) mindestens eine Retentatsteuereinrichtung (19) umfasst mit der der Retentatdruck der Permeattrennstufe (3) erhöht oder erniedrigt werden kann und welche anhand von Messwerten eines oder mehrerer

Messeinrichtungen (21a) im ersten Permeatstrom (6) und/oder eines oder mehrerer Messeinrichtungen (21b) im dritten Permeatstrom (11) gesteuert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet ist, dass auch bei schwankenden Zusammensetzungen oder Mengen oder Drücken des Rohgasstromes (17), welcher zusammen mit dem zweitem Permeatstrom (9b) und dem dritten Retentatstrom (10b) dem Feedstrom (5) zugeführt wird, durch die erfindungsgemäße Steuerung eine gleich bleibende Ausbeute und Qualität der beiden Produktgasströme (8) und (11) gewährleistet werden kann. Dabei ist besonders zu betonen dass die Reinheiten der Produktgasströme (8) und (11) unabhängig voneinander geregelt werden können, d.h. es gelang – im Gegensatz zu den Verfahren des Standes der Technik – die Regelung der Reinheit und Ausbeute beider Produktströme zu entkoppeln. Verantwortlich dafür sind die erfindungsgemäß verwendeten Steuereinrichtungen (18) und (19), welche in den Rückströmen (9a + 9b) und (10a + 10b) angeordnet sind.

Unter „Steuereinrichtungen" sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Geräte, Bauteile, Anlagen oder Teile von Anlagen zu verstehen, die eine Erhöhung oder Absenkung des Drucks in den Rückströmen (9a) und (10a) ermöglichen. Eine nicht abschließende Liste von möglichen Steuereinrichtungen umfasst: Druckminder- oder Druckerhöhungsventile, Gasentspannungseinrichtungen, Vakuumpumpen, Gebläse, Verdichter, insbesondere Kompressoren.

Die Steuereinrichtungen (18) und (19) werden anhand von Messwerten geregelt, welche durch die Messeinrichtungen (20a), (20b), (21a) und (21b) ermittelt werden.
In einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ermitteln die Messeinrichtungen (20b) und (21b) Parameter der Produktströme (8) und (11) wie z. B. der Gehalt einer oder mehrerer Komponenten in den Gasströmen. Die Ermittlung der Parameter mit den Messeinrichtungen (20b) und (21b) der Produktgasströme (8) und/oder (11) kann online oder offline erfolgen, je nach verwendeter Messeinrichtung. Bevorzugt erfolgt eine online Messung, weil damit die Regelung schneller erfolgen kann. Geeignete Messeinrichtungen sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt handelt es sich jedoch um Gasmessgeräte, die die Zusammensetzung der Gasströme für eine oder mehrere Komponenten messen können, insbesondere Inlinemessgeräte, die direkt im Gasstrom messen (z.B. mittels Infrarotabsorption oder Schallgeschwindigkeit, Dichte, Coreolis) und externe Messgeräte nach den gleichen Messprinzipien, die eine Probe aus dem Strom

entnehmen und entweder kontinuierlich oder nicht kontinuierlich vermessen. Diese haben den Vorteil, dass die Zusammensetzung sehr schnell ermittelt werden kann und als Eingangsgröße in der Regelung sofort zur Verfügung steht

Kommt es zu einer Schwankung in der Zusammensetzung des Rohgases oder zu einer Veränderung der Menge oder des Drucks des Rohgasstroms (17) und/oder des Feedstroms (5), so ändern sich ohne Gegensteuerung auch die Eigenschaften, z. B. die Zusammensetzungen, der Produktströme (8) und (11). Durch die Messeinrichtungen (20b) und (21b) werden entsprechende Veränderungen registriert und eine Gegensteuerung mit Hilfe der Steuereinrichtungen (18) und (19) eingeleitet, so dass die erfindungsgemäße Anlage derart geregelt werden kann, dass die Eigenschaften, insbesondere die Zusammensetzungen, der Produktgasströme (8) und (11) wieder in einem vorgegebenen Bereich/Korridor liegen. Die erfindungsgemäße Anlage erlaubt es dabei beide Produktgasströme (8) und (11) gleichzeitig zu regeln aber auch nur einen von beiden Strömen im vorgegebenen Korridor zu halten.

In dieser ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren Gegenstand der Erfindung, bei denen die Steuerung der erfindungsgemäßen Anlage nach einer oder mehreren der folgenden Alternativen erfolgt:

i. Die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des zweiten Retentatstroms (8) fällt unter einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des zweiten Permeatstroms (9a) wird daher mittels der Permeatsteuereinrichtung (18) erniedrigt, bis besagter Parameter, insbesondere die gewünschte Konzentration, wieder im Sollbereich liegt,
ii. Die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des zweiten Retentatstroms (8) steigt über einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des zweiten Permeatstroms (9a) wird daher mittels der Permeatsteuereinrichtung (18)erhöht, bis besagter Parameter, insbesondere die gewünschte Konzentration, wieder im Sollbereich liegt.
iii. Die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des dritten Permeatstroms (11) fällt unter einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des dritten Retentatstroms

(10a) wird daher mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) erhöht, bis besagter Parameter, bevorzugt die gewünschte Konzentration, wieder im Sollbereich liegt.

iv. Die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des dritten Permeatstroms (11) steigt über einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des dritten Retentatstroms (10a) wird daher mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) erniedrigt, bis der Parameter, insbesondere die gewünschte Konzentration, wieder im Sollbereich liegt.

In einer zweiten bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung die Messeinrichtungen (20a) und (21a). Die Messeinrichtungen (20a) und (21a) ermitteln Parameter des ersten Retentatstroms (7) bzw. des ersten Permeatstroms (6) wie z. B. den Volumenstrom. In dieser Ausführungsform werden also nicht die Eigenschaften der

Produktströme (8) und (11) analysiert, sondern Eigenschaften der Gasströme, welche der zweiten bzw. der dritten Membrantrennstufe zugeführt werden.

Kommt es zu einer Schwankung in der Zusammensetzung oder zu einer Veränderung der Menge oder des Drucks des Rohgasstromes (17) oder des Feedstroms (5), so wirkt sich dies, ohne Gegensteuerung, auf die Eigenschaften, z. B. die Zusammensetzung bzw. die Mengen und die Drücke, des ersten Permeatstroms (6) bzw. des ersten Retentatstroms (7) aus. Die Messeinrichtungen (20a) und (21a) registrieren entsprechende Veränderungen. Durch eine Kalibrierung der Anlage können diese Eigenschaften des ersten Permeatstroms (6) mit denen des dritten Permeatstroms (11) (zweiter Produktstrom) und die des ersten Retentatstroms (7) mit denen des zweiten Retentatstroms (8) (erster Produktstrom) korreliert werden. Somit können auch mit den Messeinrichtungen (20a) und (21a) die Eigenschaften, insbesondere die Zusammensetzung und Ausbeute, der beiden Produktströme (8) und (11) geregelt werden. Dies erfolgt erneut mit Hilfe der Steuereinrichtungen (18) und (19). Die Steuerung der Zusammensetzungen der Produktgasströme (8) und (11) ist auch in dieser Ausführungsform entkoppelt und kann unabhängig voneinander geregelt werden. Unter Eigenschaften des zweiten Retentatstroms (8) (erster Produktstrom) und des dritten Permeatstroms (11) (zweiter Produktstrom) werden in diesem Fall Parameter verstanden, die am jeweiligen Strom gemessen werden können und welche durch die erfindungsgemäße Anlage in einem bestimmten Bereich gehalten oder hineingebracht werden sollen. Besonders bevorzugt handelt es sich um die Zusammensetzung und oder den Druck und oder die Menge bzw. den Volumenstrom der

jeweiligen Produktströme, da diese Parameter für die Einspeisung des Produktgases in eine Pipeline in bestimmten Grenzbereichen liegen müssen. Diese Eigenschaften bzw. parameter werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als mit dem jeweiligen Volumenstrom des ersten Retentatstroms (7) oder des ersten Permeatstroms (6) korrelierte Eigenschaften bezeichnet,

Wie bereits erläutert muss in dieser Ausführungsform der vorliegenden Erfindung zunächst einmalig eine Kalibrierung der Anlage erfolgen. Dieser anfängliche Mehraufwand wird jedoch dadurch überkompensiert, dass nach der Kalibrierung z. B. eine einfache Flussmessung der Ströme (6) und (7) erfolgen kann, was schneller und billiger ist als z. B. kontinuierlich die Zusammensetzung der Produktgasströme (8) und (11) zu kontrollieren.

Nachfolgend werden die Grundprinzipien der Kalibrierung am Beispiel einer Biogasanlage mit einer erfindungsgemäßen dreistufigen Verschaltung erläutert. Die Kalibrierung der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann wie folgt erfolgen:

Man legt zuerst die Sollkonzentrationen der langsamer permeierenden Komponente B im dritten Permeatstrom (11) und im zweiten Retentatstrom (8) fest. Anschließend variiert man z. B. die Zusammensetzung des Rohgasstroms (17) und bestimmt mit Hilfe der Messeinrichtungen (20a) und (21a) die Veränderungen der Zielparameter, in dieser Beispielkalibrierung des Volumenstroms, des ersten Retentatstroms (7) und des ersten Permeatstroms (8). Parallel bestimmt man mit Hilfe der Messeinrichtungen (20b) und (21b), z. B. mittels Gassensoren, die Veränderungen der Zusammensetzungen des dritten

Permeatstroms (11) und des zweiten Retentatstroms (8). Zusätzlich misst man den Permeatdruck der Retentattrennstufe (2) und den Retentatdruck der Permeattrennstufe (3). Mit Hilfe der Steuereinrichtungen (18) bzw. (19) kann man besagte Permeat- bzw. Retentatdrücke verändern bis die Sollkonzentration der Komponente B im dritten Permeatstrom (11) und im zweiten Retentatstrom (8) wieder erreicht ist. Man kann nun die gemessenen Volumenströme des ersten Retentatstroms (7) gegen den Permeatdruck der Retentattrennstufe (2) und die Volumenströme des ersten Permeatstroms (6) gegen den Retentatdruck der Permeattrennstufe (3) auftragen. In Abbildung 2 ist beispielhaft zu sehen, wie der Druck im Permeat der Retentattrennstufe (2) eingestellt werden muss, um die Konzentration der der schwerer permeierenden Komponente B im Retentatstrom (8) konstant zu halten. Es ist zu erwähnen, dass die Gaszusammensetzung des Rohgasstromes hier eine Parallelverschiebung der Kurven bewirkt. Dies ist auch in Abb. 2 zu sehen, wo der

Kurvenverlauf des notwendigen Permeatdruckes der Retentattrennstufe (2) in Abhängigkeit des Volumenstromes des ersten Retentatstroms (7) für drei unterschiedliche Rohgaszusammensetzung (45, 55 und 65% der Komponente B) angegeben ist. Wie man sieht ergibt sich für jede Rohgaszusammensetzung eine eigene separate Kurve.

Ist die Zielsetzung der Trennung lediglich, eine Mindestqualität der schlechter permeierenden Komponente B im zweiten Retentatstrom (8) sicherzustellen, so kann zur Vereinfachung des erfindungsgemäßen Verfahrens auf die Ermittlung verschiedener Kurven für unterschiedliche Konzentration der schlechter Permeierenden des Rohgases verzichtet werden und nur mit der Arbeitskurve mit der höchsten Konzentration an leichter permeabler Komponente A gearbeitet werden. Alternativ kann nur mit der Arbeitskurve mit der niedrigsten Konzentration an schlechter permeabler Komponente B gearbeitet werden. Erhöht sich die Konzentration der schlechter permeierenden Komponente B im Rohgas, so müsste eigentlich der Druck im Permeat der Stufe 2 erhöht werden, um die Konzentration der schlechter permeierenden Komponente B im Retentatgas der Stufe 2 konstant zu halten. Wird der Druck nicht angepasst, so steigt die Konzentration an Komponente B im Retentat der Stufe 2, sie liegt jedoch unter Verwendung der Kalibriergeraden mit der niedrigsten Konzentration an Komponente B im Rohgas immer über dem definierten Mindestsollwert. Während sich beim Retentatstrom (8) mehrere Kurven bei unterschiedlichen Rohgaszusammensetzungen ergeben, so können die Daten bei den Drücken des Retentates der Permeattrennstufe (3) in Abhängigkeit des Volumenstromes des ersten Permeatstroms (6) auf einer Kurve liegen (siehe hierzu als Beispiel Abbildung 3).

Unter Verwendung der für die erhaltenen Kurven abgeleiteten mathematischen Funktionen ist es nun alleine durch Messung der Volumenströme mittels der Messeinrichtungen (20a) und/oder (21a) möglich, auch ohne aufwändigere Messung von Konzentrationen in den Produktströmen mittels der Messeinrichtungen (20b) und (21b), eine schnelle Steuerung der Anlage zu gewährleisten, auch wenn sich die Rohgaszusammensetzung ändert oder wenn mehr Rohgas aufbereitet werden soll.

Zur Aufbereitung einer sich variierenden Menge Rohgas ist es vorteilhaft, wenn die Steuerung (Kontrolleinrichtung) des Kompressors ein Signal eines Füllstandsmessers der Biogasanlage (z.B. Gassack oder Druck im Fermenter) oder eines Sensors im Rohgasstrom (17) bekommt. Der Kompressor kann dann auch so gesteuert werden, dass das Sollniveau an Rohbiogas erhalten bleibt. Die Anlage regelt sich dann selber nach oben beschriebenem

Regelmechanismus. Details zu dieser bevorzugten Ausführungsform finden sich weiter unten.

Bevorzugt werden als Messeinrichtungen (20a) und/oder (21a) Durchflussmesser (Masse oder Volumen) verwendet. Die Bestimmung der Parameter mittels der Messeinrichtungen (20a) und (21a) kann online oder offline erfolgen. Bevorzugt erfolgt eine online Messung. Geeignete Messeinrichtungen sind dem Fachmann bekannt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung in dieser Ausführungsform sind daher Verfahren, bei denen die Steuerung der erfindungsgemäßen Anlage bevorzugt nach einer oder mehreren der folgenden Alternativen erfolgt:

v. Der Volumenstrom des ersten Retentatstroms (7), ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, steigt über einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des zweiten Permeatstroms (9a) wird daher mittels der Permeatsteuereinrichtung (18) soweit erniedrigt, bis gemäß der Kalibrierkurve der notwendige Druck erreicht ist und somit die gewünschte Eigenschaft des zweiten Retentatstroms (8), bevorzugt die Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

vi. Der Volumenstrom des ersten Retentatstroms (7), ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, sinkt unter einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des zweiten Permeatstroms (9a) wird daher mittels der Permeatsteuereinrichtung (18)soweit erhöht, bis der notwendige Druck anhand der Kalibrierkurve erreicht ist und somit die gewünschte Eigenschaft des zweiten Retentatstroms (8), bevorzugt die Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

vii. Der Volumenstrom des ersten Permeatstroms (6), ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, steigt über einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des dritten Retentatstroms (10a) wird daher mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) soweit erhöht, bis der notwendige Druck anhand der Kalibrierkurve erreicht ist und somit die gewünschte Eigenschaft des dritten Permeatstroms (11), bevorzugt die Zusammensetzung des dritten Permeatstroms (11), wieder im Sollbereich liegt,

viii. Der Volumenstrom des ersten Permeatstroms (6), ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, sinkt unter einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des dritten Retentatstroms (10a) wird daher mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) soweit erniedrigt, bis der notwendige Druck

anhand der Kalibrierkurve erreicht ist und somit die gewünschte Eigenschaft des dritten Permeatstroms (11), bevorzugt die Zusammensetzung des dritten Permeatstroms (11), wieder im Sollbereich liegt.

Ein großer Vorteil der erfindungsgemäßen Anlage und des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt in der höchst variablen Anlagenkapazität, d.h. der Möglichkeit die Anlagenleistung variabel steuern und an den Bedarf an Produktgas anpassen zu können. Dies kann wie bereits erwähnt ohne Zu- bzw. Abschaltung von Membranflächen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird dazu die Anlagenleistung der erfindungsgemäßen Anlage durch eine Änderung des Fördervolumens des Kompressors (4) erhöht oder erniedrigt und einer dadurch verursachten Änderung der Konzentration der schwerer permeierenden Komponente B im zweiten Retentatstrom (8) gemäß den Verfahrensalternativen i bzw. ii und/oder einer dadurch verursachten Änderung der Konzentration der schwerer permeierenden Komponente B im dritten Permeatstrom (11) gemäß den Verfahrensalternativen iii bzw. iv und/oder einer dadurch verursachten Änderung des Flusses des ersten Retentatstroms (7) gemäß den Verfahrensalternativen v bzw. vi und/oder einer dadurch verursachten Änderung des Flusses des ersten Permeatstroms (6) gemäß den Verfahrensalternativen vii bzw. viii entgegengewirkt.

Die zuvor beschriebenen Verfahren i bis Viii können miteinander kombiniert bzw. Mischformen angewendet werden. Unter Messeinrichtung (20a), (20b), (21a) oder (21b) werden einzelne Messgeräte, Apparaturen etc. aber auch Kombinationen oder Zusammenschaltungen mehrerer Geräte, Apparaturen etc. verstanden.
Die Messeinrichtungen (20a), (20b), (21a) oder (21b) können untereinander in den verschiedenen Verfahrensalternativen flexibel kombiniert werden. So kann z.B. eine Messeinrichtung (20a) zusammen mit einer Messeinrichtung (20b) verwendet werden um die Permeatsteuereinrichtung (18)zu regeln. In diesem Fall hätte man ein Backup Messsystem, welches ermöglicht die Messsysteme gegenseitig zu kontrollieren und abzusichern. Somit kann z. B. festgestellt werden, wenn eine Messeinrichtung kaputt ist. Entsprechende Ausgestaltungsformen der vorliegenden Erfindung sind für einen Fachmann anhand der Beschreibung und den Beispielen der vorliegenden Erfindung leicht auffindbar und von der Erfindung mit erfasst.

Je nach verwendeter Mess- und/oder Steuereinrichtung sowie deren Anzahl kann es vorteilhaft sein zwischen die Mess- und die Steuereinrichtung mindestens eine Datenverarbeitungseinrichtung (in den Abbildungen nicht gezeigt), bevorzugt mindestens

einen Computer, zwischenzuschalten. Dadurch kann die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren leicht zentral geregelt und die verschiedenen Messwerte bzw. Regelungsschritte protokolliert und koordiniert werden. Entsprechende technische Lösungen sind auf dem Markt erhältlich bzw. dem Fachmann bekannt und vom Umfang der vorliegenden Erfindung mit umfasst.

Besonders bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren im ersten Retentatstrom (7) und/oder im ersten Permeatstrom (6) Durchflussmesser als Messeinrichtung (20a) und/oder (21a) verwendet.

Ebenfalls besonders bevorzugt werden im zweiten Retentatstrom (8) und/oder im dritten Permeatstrom (11) eine online oder offline Messeinrichtung (20b) und/oder (21b) zur Bestimmung der Zusammensetzung des jeweiligen Gasgemisches verwendet.
Neben der Steuerung der Stoffströme (9a + 9b) und (10a + 10b) durch die Steuereinrichtungen (18) und (19), wie zuvor beschrieben, umfasst die vorliegende Erfindung auch Ausführungsformen, in denen noch weitere Steuerungen bzw. Regelungen in der Vorrichtung bzw. im Verfahren vorgenommen werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Kontrolleinrichtung (24) (in den Abbildungen nicht gezeigt), welche die Leistung des Kompressors (4), bevorzugt dessen Drehzahl und damit dessen Fördervolumen, regelt. Ein Beispiel hierfür wäre ein Frequenzumformer.

Mittels der Kontrolleinrichtung wird bevorzugt die Leistung des Kompressors an die zu trennende Menge Rohgas (z.B. die Produktion von Biogas im Fermenter) oder an die Menge zu produzierende Menge Produktgas (z.B. Methanstrom im Retentatstrom (8)) anpasst. Die Änderung der Produktionsmenge an Rohgas (z.B. Rohbiogas aus einer Biogasanlage) kann zum Beispiel an einer Füllstandsanzeige eines Rohgaszwischenspeichers oder am Druck des Rohgases in einem Fermenter abgelesen werden. Steigt der Füllstand oder der Druck im Fermenter, so kann die Trennkapazität der Membrantrennanlage durch Erhöhung der Drehzahl des Verdichters erhöht werden. Somit kann der Druck im Fermenter oder der Füllstand im Zwischenspeicher konstant gehalten oder gesenkt werden. Sinkt im Gegensatz dazu der Füllstand im Zwischenspeicher oder der Druck im Fermenter so kann durch Reduktion der Drehzahl des Kompressors die Trennkapazität der Membrantrennanlage verringert werden und somit der Füllstand im Zwischenspeicher oder der Druck im Fermenter konstant gehalten oder verringert werden. Bei Veränderung des Feedvolumenstromes (5),

die sich durch eine Änderung der Drehzahl des Kompressors ergibt, würde sich Änderung der Zusammensetzung des Retentatstromes (8) und des Permeatstroms (11) ergeben. Ein großer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass diese Veränderung durch in dieser Erfindung weiter oben beschriebenen Regelmechanismen verhindert werden kann. Mit dieser erfindungsgemäßen Steuerung der Anlage für die Kapazität und die Qualität der Produktgase ist es nun möglich, die Trennkapazität der Anlage und die Zusammensetzung der Produktgasströme (8) und (11) unabhängig von einander zu steuern. Man kann daher die Kapazität der Anlage in einem bestimmten Rahmen unter Zuhilfenahme der Steuereinrichtungen (18) und (19) mit Hilfe der Kontrolleinrichtung des Kompressors verändern, ohne dass sich die Produktgasqualitäten in den Strömen (8) und (11) ändern, ohne dass der Retentatdruck in den Trennstufen (1) und (2) angepasst werden müsste und ohne dass Membranflächen zu- oder weggeschaltet werden müsste.

Diese Flexibilität der Kapazität kann auf einen bestimmten Bereich der Kompressordrehzahl und damit Rohgasfördervolumen beschränkt sein, welche vom Design der Anlage bestimmt wird, insbesondere hinsichtlich Druck in den Trennstufen, Flächenverhältnissen der Membranen in den einzelnen Trennstufen (1), (2) und (3) und vor allem hinsichtlich der

Steuereinrichtungen (18) und (19) und deren Bandbreite bei der Einstellung des Druckes in den jeweiligen Gasströmen (9a) und (10a). Wenn beispielsweise der minimale mögliche Druck im Permeatstrom (9a) 0,3 bara beträgt, so ist dies der limitierende Parameter für den Feedgasvolumenstrom (5). Eine weitere Erhöhung des Feedgasvolumenstroms (5) würde bedeuten, dass die Konzentration der langsameren Komponente B im Retentatstrom (8) unter den Sollwert sinken würde und somit der gewünschte Betriebspunkt der Anlage nicht mehr eingehalten werden könnte. Das gleiche gilt für den Fall, dass der Druck im Permeat (9a) nicht mehr weiter erhöht werden könnte als zum Beispiel Umgebungsdruck. Dieser Druck limitiert nun die Absenkung des Feedvolumenstromes (5), da bei weiterer Absenkung Feedvolumenstromes (5)der Gehalt an schwerer permeierender Komponente B im Retentat (8) über den Sollwert steigen würde.

Unter „Kontrolleinrichtung" wird hierbei die Steuereinheit des Kompressors verstanden, welche die Leistung des Kompressors, bevorzugt dessen Drehzahl regelt. Diese Kontrolleinrichtung kann derart ausgestaltet sein, dass sie Messdaten von Sensoren im Rohgasstrom (17) und/oder in vorgelagerten Speichern oder Produktionseinrichtungen verarbeitet. Beispielsweise kann das Signal der Messeinrichtung dann einen

Frequenzumformer eines Verdichters steuern. Entsprechende Kompressoren und Kontroll- bzw. Steuereinrichtungen sind am Markt erhältlich und dem Fachmann bekannt.

Mit der zuvor beschriebenen Ausführungsform, d.h. der Regelung und Anpassung der Kompressorleistung, kann sichergestellt werden, dass die Trennkapazität der Membrantrennanlage den Bedürfnissen der Produktion des Rohgases und / oder notwendigen Mengen an Produktgasen (8) und (11) angepasst wird. Schwankungen in der Gaszusammensetzung der Ströme (8) und (11), die sich aus der unterschiedlich verarbeitenden Menge an Rohgas (17) und dessen Zusammensetzung ergeben, werden von den Steuereinrichtungen (18) und (19) ausgeglichen.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung derart ausgestaltet, dass sich ändernde Mengen an rückgeführtem Gas aus dem zweiten Permeatstrom (9b) und/oder dem dritten Retentatstrom (10b), bevorzugt automatisch, mit einer Regelung der zugeführten Menge an Rohgas aus dem Rohgasstrom (17) ausgeglichen werden. Besonders bevorzugt erfolgt dies ohne dabei die Drehzahl des Kompressors zu ändern. Dies erlaubt die Verwendung einfacherer und kostengünstigerer, nicht regelbarer Kompressoren.

Als Messeinrichtungen (22) und (23) können in dieser Ausführungsform dabei Gassensoren, Volumen oder Massedurchflussmesser oder Druckmesser im zweiten Permeatstrom (9b) und/oder dem dritten Retentatstrom (10b) verwendet werden. Die Steuerung der zugeführten Menge an Rohgas erfolgt bevorzugt mittels einer Rohgasstromsteuereinrichtung (25) im Rohgasstrom. Die Rohgasstromsteuereinrichtung muss in der Lage sein, die fehlende Menge (= Differenz zwischen angesaugter Menge des Verdichters und Summe von rückgeführten Strömen (9b) und (10b)) zu ersetzen. Dies geschieht zum Beispiel durch Ausführung der Rohgasstromsteuereinrichtung als Druckmessung auf der Saugseite des Verdichters (4). Eine von dieser Druckmessung gesteuerte Dosiervorrichtung (z.B. ein analoges verstellbares Ventil oder ein Gebläse oder eine Verdichtungseinheit) kann nun den Druck konstant halten über unterschiedlich zugeführte Mengen an Rohgas (17). Steht das Rohgas unter einem Druck, der den Spezifikationen des Ansaugdruckes des Kompressors entspricht, so kann die zusätzlich zu den Rückströmen (9b) und (10b) benötigte Menge an Rohgas auch ohne zusätzliche Rohgassteuereinrichtung (17) direkt vom Kompressor angesaugt werden. Auch hierbei kann eine Datenverarbeitungseinrichtung zwischen die Messeinrichtungen (22) und (23) sowie der Rohgasstromsteuereinrichtung (25) zwischen geschaltet werden.

Grundsätzlich kann es sich bei den zuvor erwähnten Datenverarbeitungseinrichtungen um unterschiedliche Einrichtungen handeln, d.h. es können im erfindungsgemäßen Verfahren mehrere Datenverarbeitungseinrichtungen verwendet. Diese Datenverarbeitungseinrichtungen können optional miteinander vernetzt werden. Bevorzugt wird jedoch nur eine zentrale Datenverarbeitungseinrichtung verwendet mit der zentral alle Mess- und Steuerungsschritte überwacht und geregelt werden.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung, siehe beispielhaft Abbildung 1, beinhaltet wie zuvor gesagt eine Verkettung von zumindest drei Membrantrennstufen. Jede Stufe besteht aus einem oder mehreren physikalischen Gasseparationsmodulen, die innerhalb einer Stufe parallel und/oder seriell verschaltet sind. Als Triebkraft für die Gasauftrennung in den Modulen wird eine Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite in den jeweiligen Membrantrennstufen erzeugt. Die Partialdruckdifferenz wird mittels eines Kompressors (4), welcher auf der Feedseite der Feedstromtrennstufe (1) angeordnet ist, und gegebenenfalls mittels zumindest einer, bevorzugt einer oder zwei Vakuumpumpe(n)(in Abbildung 1 nicht dargestellt) nach der Feedstromtrennstufe (1), bevorzugt auf der Permeatseite der Retentattrennstufe (2) im zweiten Permeatstrom (9a + 9b) und/oder auf der Permeatseite Permeattrennstufe (3) in dritten Permeatstrom (11), erzeugt. Ggf. kann es vorteilhaft sein in einer oder mehrerer der Membrantrennstufen die Partialdruckdifferenz durch einen permeatseitigen Spülgasstrom zu erzeugen bzw. zu verstärken.

In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung bringt ein Kompressor (4) das Rohgasgemisch bzw. das Gasgemisch aus dem Rohgasstrom (17) und dem zweiten Permeatstrom (9b) und/oder dem dritten Retentatstrom (10b), auf den gewünschten Druck im Bereich von 5 bis 100 bar, vorzugsweise jedoch auf einen Druck von 9 bis 75 bar. Sollte der Rohgasstrom (17) schon den benötigten Druck aufweisen, so muss der Verdichter (4) nur mehr den zweiten Permeatstrom (9b) und/oder dem dritten Retentatstrom (10b) auf den gewünschten Druck im Bereich von 5 bis 100 bar, vorzugsweise jedoch auf einen Druck von 9 bis 75 bar bringen. Der erhaltene Feedstrom (5) wird in die Feedstromtrennstufe (1) eingeleitet. In der Feedstromtrennstufe (1) wird eine Vortrennung des Rohgasgemisches in leichter permeierende Komponenten (Permeatgas), die zu einem großen Teil ins Permeat der ersten Stufe gelangen und weniger schnell permeierende Komponenten (Retentatgas), die von der Membran vorwiegend zurückgehalten und sich im Retentat anreichern, erhalten. In einer bevorzugten Ausführungsform zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet ist, dass die

Konzentration mindestens eines Permeatgases der Feedstromtrennstufe (1), nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9b) und des dritten Retentatstroms (10b), im Feedstrom (5)erhöht wird, bevorzugt um mindestens 2%, besonders bevorzugt um mindestens 3% und ganz besonders bevorzugt um 3 bis 40%, jeweils im Vergleich zur Konzentration im Rohgasstrom (17). Die Erhöhung kann von der Zusammensetzung des Rohgasstromes (17)abhängen und ist besonders ausgeprägt bei niedrigen Konzentrationen eines Permeatgases (10 bis 20%). Bevorzugt beträgt die Konzentrationserhöhung eines der Permeatgase zwischen 2 und 15% besonders bevorzugt zwischen 3 und 8 %, wenn der Gehalt des Permeatgases im Rohgasstrom (17) zwischen 30 und 70% beträgt. Es hat sich gezeigt, dass die Ausbeute des gesamten Prozesses an Retentatgas zunimmt und damit der Verlust an Retentatgas abnimmt, wenn die Konzentration des Permeatgases in der Feedstromtrennstufe (1) erhöht wird. Bei gleichem Stufentrennschnitt (=Verhältnis Permeatstrom zu Feedstrom der betrachteten Stufe) gelangt deutlich weniger Permeatgas ins Permeat der Feedstromtrennstufe (1), wenn die Konzentration mindestens einer in der Feedstromtrennstufe (1) leichter permeierenden Komponente A oder eines Permeatgases A im Feedstrom (5) erhöht wird. Analog wurde eine Erniedrigung festgestellt, wenn die Konzentration der Komponente A oder eines Permeatgases A im aufzureinigenden Feedstrom (5) sich verringert. So beträgt der Stufentrennschnitt für eine Konzentration von 50% einer Komponente A oder eines Permeatgases A im aufzureinigenden Feedstrom (5) zwischen 10 und 60%, vorzugsweise zwischen 15 und 55% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 50 %. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung daher derart ausgestaltet, dass der Gehalt an Permeatgas(en) der Feedstromtrennstufe (1) im Feedstrom (5) bei größer gleich 40 Vol. %, bevorzugt mehr als 50 Vol.% und ganz besonders bei mehr als 55 Vol. % bezogen auf das Volumen des Feedstroms (5), nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9b) und des dritten Retentatstroms (10b), liegt. Durch diese Konzentrationserhöhung der Permeatgase im Feedstrom (5) wird wie bereits erläutert die Effizienz der Feedstromtrennstufe (1) erhöht, was wiederum zur Folge hat, dass weniger Retentatgas B in den ersten Permeatstrom (6) gelangt. Dies erhöht wiederum die Effizienz der Permeattrennstufe (3) und sorgt dafür, dass auch hier weniger unerwünschtes Retentatgas in den dritten Permeatstrom (10a + b) gelangt. Insbesondere bei der Trennung von methanhaltigen Rohgasen führt dies zu dem Vorteil, dass die unerwünschten Emissionen des klimaschädlichen Methans deutlich reduziert werden konnten.

Allgemein kann man sagen, dass in der Feedstromtrennstufe (1) bevorzugt 20 bis 100%, besonders bevorzugt 40 bis 70 % der leichter permeierenden Komponente A, d.h. des Permeatgases A, vom Feedstrom (5) in das Permeat übergehen.

Das Retentat der Feedstromtrennstufe (1) wird, optional mit Druckminderung durch ein optional vorhandenes Druckminderventil (12) oder mit Druckerhöhung, mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt, in der die Feinreinigung erfolgt. Auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2), d.h. im zweiten Retentatstrom (8), befindet sich bevorzugt ein Druckminderventil (13) (in Abbildung 1 nicht gezeigt), mittels dessen der Hauptdruck im System (Betriebsdruck der Trennstufen (1) und (2) = Retentatdruck der Stufen (1) und (2)) aufrecht und konstant gehalten werden kann. Der Gehalt der schwerer permeierenden Komponenten B, d.h. eines Retentatgases B, wird in der Retentattrennstufe (2) weiter erhöht, sodass der Gehalt an Komponente B oder eines Retentatgases B im zweiten Retentatstrom (8) mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95% und besonders bevorzugt mehr als 97% beträgt. In einer besonders bevorzugten Variante zeichnet sich dass erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung somit dadurch aus, dass mindestens 95%, bevorzugt mindestens 97%, besonders bevorzugt mindestens 99% und ganz besonders bevorzugt mindestens 99,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17)in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den zweiten Retentatstrom (8) ausgeschleust werden.

Der Stufentrennschnitt der Retentattrennstufe (2) beträgt bei einer Konzentration der Komponente A oder eines Permeatgases A von 50% im ersten Retentatstrom (7) zwischen 10 und 60%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 %.

Das Permeat der Retentattrennstufe (2) wird mittels des zweiten Permeatstroms (9b) besonders bevorzugt ohne dass zuvor Anteile des Permeatstroms (9a oder 9b) hinter der Feedstromtrennstufe (1) dem ersten Retentatstrom (7) zugeführt werden, ganz besonders bevorzugt vollständig,rückgeführt, dem Feedstrom (5) zugeführt und wiederaufbereitet. Dies kann – wie zuvor bei der Definition des Begriffes „Feedstrom" bereits erläutert – je nachdem ob ein Kompressor (4) oder gar ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Bei einem einstufigen Kompressor (4) wird der zweite Permeatstrom (9b) bevorzugt der Saugseite des Kompressors (4) zugeführt.

Das mit der Komponente A oder einem Permeatgas A stark angereicherte Permeat der Feedstromtrennstufe (1) wird mittels des ersten Permeatstroms (6) der Permeattrennstufe (3) zugeführt. Es ist notwendig mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) im Retentatstrom der Permeattrennstufe (3), d.h. dem dritten Retentatstrom (10a + b)), zu verhindern, dass der Druck des Retentats der Permeattrennstufe (3) auf Umgebungsdruck abfällt. Auf diese Weise kann die treibende Kraft für die Permeattrennstufe (3) erhalten bleiben. Die Permeattrennstufe (3) produziert ein Permeat mit einem Gehalt an besser permeabler Komponente A oder eines Permeatgases A größer als 95%, vorzugsweise größer als 97%

und besonders vorzugsweise größer als 99%, welches über den dritten Permeatstrom (11) aus der Vorrichtung ausgeschleust wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung derart ausgestaltet, dass maximal 5%, bevorzugt maximal 3%, besonders bevorzugt maximal 1% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17) in die Vorrichtung eingeführten langsamer permeierenden Komponente B der Feedstromtrennstufe (1) über den dritten Permeatstrom (11) ausgeschleust werden.

Der Stufentrennschnitt der Permeattrennstufe (3) beträgt bevorzugt zwischen 50 und 95%, und besonders bevorzugt zwischen 70 und 93%.

Der dritte Retentatstrom (10b) wird rückgeführt, dem Feedstrom (5) zugeführt und wiederaufbereitet. Dies kann auf unterschiedliche Weise erfolgen und kann z. B. davon abhängen, ob ein Kompressor (4) oder gar ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird. Bei einem einstufigen Kompressor (4) wird der dritte Retentatstrom (10b) bevorzugt der Saugseite des Kompressors (4) zugeführt, wenn der Ansaugdruck des Kompressors kleiner ist als der Retentatdruck der Trennstufe (3). Wird ein mehrstufiger Kompressor verwendet, so ist es bevorzugt, dass der dritte Retentatstrom (10b) zwischen zwei Verdichtungsstufen in den Kompressor eingeführt wird, wenn der Stufen druck des Kompressor bei der jeweiligen Stufe kleiner ist als der Retentatdruck der Trennstufe (3).

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besonders dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet ist, dass das im zweiten Permeatstrom (9b) und im dritten Retentatstrom (10b) zurückgeführte Gasvolumen in Summe weniger als 60 Vol. %, bevorzugt 10 bis 50 Vol. %, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Vol. % des Volumens des Rohgasstroms (17) beträgt. Die Steuerung der Menge der rückzuführenden Retentatgasströme hängt von den

geforderten Reinheiten in den Produktgasströmen (8) und (11) ab. Je geringer die angeforderten Reinheiten sind, umso geringer werden die Rückströme (9b) und (10b). Die Rückströme werden ganz besonders durch die Art und die Selektivität der eingesetzten Membranmodule in den Membrantrennstufen (1) bis (3) beeinflusst. Membranmodule mit erhöhter Selektivität bewirken dabei eine deutliche Senkung der Rückströme (9b) und (10b). Auch der Hauptdruck im System (= Druck in den Trennstufen (1) und (2)) beeinflussen die Menge an rückgeführten Gasen. Je höher der Druck im System ist, umso geringer werden die rückgeführten Mengen. Ein weiterer Einflussfaktor sind die Verhältnisse an Membranfläche in den einzelnen Stufen. Größere Flächen in der Trennstufe (3) verringern

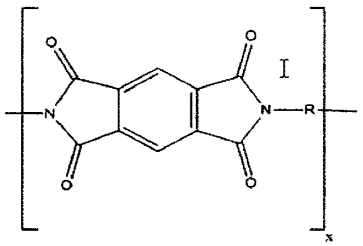
zum Beispiel die Rückströmung, größere Flächen in der Trennstufe (2) erhöhen hingegen die Rückströmungen. Somit zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Vorrichtung dadurch aus, dass trotz sehr geringer Rückströme die oben näher erläuterte Erhöhung der Konzentration der Permeatkomponente im Feedstrom (5) sichergestellt wird. Dies erhöht deutlich die Effizienz des gesamten Verfahrens.

Wie bereits erläutert ist es besonders vorteilhaft wenn ein mehrstufiger Kompressor (4) eingesetzt wird. In diesem Fall kann nämlich auf eine komplette Entspannung des Retentats der Permeattrennstufe (3) verzichtet werden kann, da das Retentat der Permeattrennstufe (3) zwischen zwei Verdichterstufen des Kompressors (4) eingespeist werden kann.
Da die Retentattrennstufe (2) bei Entspannung auf Feeddruck im Regelfall im selektivitätslimitierten Bereich betrieben werden würde, kann es sinnvoll sein den zweiten Permeatstrom (9a) lediglich auf ein höheres Druckniveau einer mehrstufigen Druckerhöhungseinheit, d.h. eines mehrstufigen Kompressors (4) zu entspannen da sich somit die Betriebskosten der Kompressionseinheit reduzieren ohne das Trennergebnis deutlich zu verschlechtern. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet und die Gasströme (9b) und (10b) diesem Kompressor jeweils zwischen zwei Kompressionsstufen zugeführt.

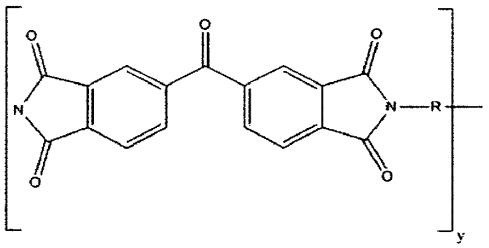
In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) auf 1 und 30 bar, vorzugsweise auf 2 und 20 bar und besonders vorzugsweise zwischen 3 und 10 bar beschränkt.-Gleichzeitig oder alternativ wird bevorzugt sichergestellt, dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) und die Retentattrennstufe (2), auf 1 und 100 bar, vorzugsweise zwischen 5 und 80 bar und besonders vorzugsweise zwischen 10 und 70 bar beschränkt wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren kann im Prinzip mit allen Membranen realisiert werden, die in der Lage sind binäre Gasgemische oder Multigasgemische zu trennen. Als Membranmaterialien kommen bevorzugt aber nicht ausschließlich Kunststoffe zum Einsatz. Als Kunststoffe in der trennaktiven Schicht kommen besonders bevorzugt Polyimide, Polyamide, Polysulfone, Celluloseacetate und Derivate, Polyphenylenoxide, Polysiloxane, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Mixed Matrix Membranen, Facilitated Transport Membranen, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Kohlenstoffmembranen oder Zeolithe oder Mischungen daraus in Frage.

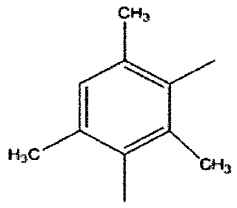
Besonders bevorzugte Membranen weisen als Materialien für die trennaktive Schicht bzw. als Material für die komplette Membran ein Polyimid der allgemeinen Formel



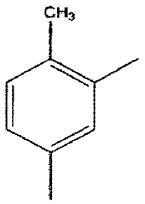
(A)



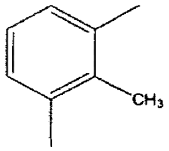
(B)



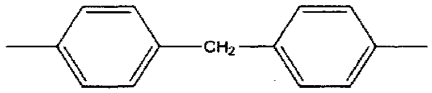
(LI)



(L2)



(L3)



(L4)

mit $0 \leq x \leq 0,5$ und $1 \geq y \geq 0,5$ und R entspricht einem oder mehreren, gleichen oder unterschiedlichen Resten R, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Resten L1, L2, L3 und L4, auf.

Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Polymer mit x = 0, Y = 1 und R bestehend zu 64 mol % aus L2, zu 16 mol % aus L3 und zu 20 mol % aus L4. Dieses Polymer ist unter dem Namen P84 oder P84 Typ 70 (CAS- Nummern 9046-51-9) von der Firma Evonik Fibres GmbH erhältlich. Speziell bevorzugt wird ein Polymer mit der Zusammensetzung x = 0,4, y = 0,6 und R bestehend zu 80 mol % aus L2, zu 20 mol % aus L3, verwendet. Dieses Polymer ist unter dem Namen P84HT oder P84 HT 325 (CAS- Nummern 134119-41-8) von der Firma Evonik Fibres GmbH erhältlich. Ebenfalls bevorzugt können Mischungen besagter Polyimide verwendet werden.

Aus den bevorzugten Polyimiden hergestellte Membranen sind von der Firma Evonik Fibres GmbH unter dem Namen Sepuran erhältlich. Ein Verfahren zur Herstellung dieser bevorzugten Membranen wird in der WO 2011/009919 A1 offenbart. Sämtliche in dieser Offenlegungsschrift offenbarten Membranen können im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden. Zur Vermeidung reiner Wiederholungen wird auf den Inhalt dieser Patentanmeldung hiermit vollumfänglich Bezug genommen. Es wurde gefunden, dass mit diesen Membranen die besten Trennergebnisse erzielt werden können.

Die Membranen werden bevorzugt in Form von Hohlfasermembranen und / oder Flachmembranen verwendet. Die Membranen werden zu Modulen verbaut, die dann in der Trennaufgabe zum Einsatz kommen. Als Module können alle in der Technik bekannten Gasseparationsmodule wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Hohlfasergasseparationsmodule, Spiralwickelgasseparationsmodule, Kissengasseparationsmodule oder Rohrbündelgasseparationsmodule zum Einsatz kommen.

Die Gasseparationsmembranmodule haben erfindungsgemäß eine Gemischtgasselektivität der Komponenten A (CO_2) und B (CH_4) (= Verhältnis des Stoffstromes A zum Stoffstrom B über die Membran) von mindestens 30, bevorzugt mindestens 35, besonders bevorzugt mindestens 40, ganz besonders bevorzugt von mindestens 45 und speziell bevorzugt von mindestens 45 bis 80. Höher selektive Membranen haben den Vorteil, dass die Trennung effektiver wird und weniger Permeat aus Retentattrennstufe (2) bzw. weniger Retentat aus der Permeattrennstufe (3) rückgeführt werden muss. Damit muss insbesondere bei Verwendung eines einstufigen Kompressors (4) weniger Gas doppelt komprimiert werden, was wirtschaftliche Vorteile beim Betrieb der Anlage mit sich bringt. Bei sehr selektiven Membranmodulen mit einer Selektivität von 45 müssen nur ca. 35% des als Rohgas in die Feedstromtrennstufe (1) eingebrachten Gases doppelt komprimiert werden, mit einem Membranmodul mit einer Selektivität von nur 10 kann es sein, dass die Doppelkomprimierung bis zu 300% beträgt. Die Angaben 35% bzw. 300% beziehen sich auf Versuche, bei denen ein Gasgemisches mit äquimolaren Mengen an Komponente A und B (= Feed) aufgegeben wurden, wobei 98,5% Komponente B im Retentatgas der Stufe(2) und 99% an Komponente B im Permeatstrom der Stufe (3) enthalten waren.

Es ist augenscheinlich, dass der erfindungsgemäße Prozess mit selektiveren Membranen wesentlich wirtschaftlicher geführt werden kann und die notwendige Größe des Kompressors und die benötigten Energie reduziert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren / die erfindungsgemäße Vorrichtung hat insbesondere die Vorteile, dass es ein reines Membranverfahren ist und ohne zusätzliche Aufreinigung der Permeat- und/oder Retentatströme (11) bzw. (8) für viele Anwendungen auskommt. Man braucht zum Bespiel bei der Aufreinigung von Biogas oder Erdgas (= Abtrennung von Kohlendioxid aus Methan) keine Druckwechseladsorption oder Aminwäsche mehr zur Feinreinigung des Retentates, sodass dieses ins Erdgasnetz eingespeist werden kann. Weiterhin kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren / der erfindungsgemäßen Vorrichtung gleichzeitig ein reiner Retentatstrom (8) und ein reiner Permeatstrom (11) bei der Bio- und

Erdgasaufreinigung hergestellt werden. Es kann daher ohne große Verluste an Methan und ohne große Beeinträchtigung der Umwelt in die Atmosphäre entlassen werden, ohne dass

das Gas noch weiter behandelt werden muss durch eine katalytische oder thermische Nachverbrennung oder eine Nutzung in einem Blockheizkraftwerk. Es entfällt daher die Investition in weitere Anlagenteile, was zu einem wirtschaftlicheren Aufreinigungsprozess für Bio- und Erdgas führt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist in großen Zügen bereits in der WO 2012/000727 beschrieben. Der Gegenstand der WO 2012/000727 wird daher vollumfänglich in die Beschreibung der vorliegenden Erfindung mit einbezogen.

In der WO 2012/000727 wird keine Steuerung offenbart, die es erlauben würde Schwankungen der Zusammensetzung oder des Druckes oder des Flusses des Rohgasstromes auszugleichen. Die WO 2012/000727 offenbart lediglich die Variation der Kompressorleistung und allgemeine Druckbereiche welche eingehalten werden sollten um eine gute Ausbeuten und Reinheiten der Produktgase zu erhalten. Mit der vorliegenden Erfindung wird erstmal ein Steuerungs- und Regelungskonzept einer Membranverschaltung gemäß WO 2012/000727 offenbart, welche es erlaubt diese Aufreinigungsanlage auch an Biogasanlagen mit variablem Feedstrom direkt anzuschließen. Es kann daher auf spezielle Voreinrichtungen verzichtet werden, welche einen annähernd konstanten Rohgasstrom bereitstellen. Die vorliegende Erfindung stellt daher eine bedeutende Weiterentwicklung der Anlage und des Verfahrens der WO 2012/000727 dar. Dies gilt insbesondere, da durch die Steuereinrichtungen (18) und (19) und deren erfindungsgemäßer Regelung, eine konstante oder auch auf Grund wechselnder Anforderungen wechselnde Gasqualität der Ströme (8) und (11) garantiert werden kann, auch wenn sich die zu verarbeitende Menge an Rohgas (17) und/oder die herzustellende Menge an Produktgasen (8) und/oder (11) und/oder die Rohgaszusammensetzung ändert. Hierbei ist es vorteilhaft, dass sich zur Einhaltung der geforderten Gasqualitäten in den Strömen (8) und (11) der Hauptdruck im System (= Betriebsdruck in den Trennstufen (1) und (2)) und die Membraneflächen in den Trennstufen (1) bis (3) nicht geändert werden muss.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass das erfindungsgemäße Verfahren / die erfindungsgemäße Vorrichtung

mit deutlich geringerem apparativem und energetischen Aufwand auskommt wie die bekannten Verfahren des Standes der Technik.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Auftrennung von Gasgemischen mit mindestens zwei Gasen eingesetzt werden, wobei ganz besonders bevorzugt als Gasgemisch eine Mischung von vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlendioxid und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Wasserstoff und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlenmonooxid und Wasserstoff oder Rohbiogas oder Roherdgas aufgetrennt wird.
Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern und beschreiben, schränken diese jedoch in keiner Weise ein.

Allgemeiner Versuchsaufbau
Es wurden Versuche an einer Membrantrennanlage vorgenommen, die eine dreistufige Verschaltung in Anlehnung an Abbildung 1 verwendet.

- Rohgaszusammensetzung 54% Methan, 46% CO_2 (= Biogas aus einer Biogasanlage)
- Verwendung von 3 Stück 2" Versuchsmodulen von Sepuran Green (je 1 Modul pro Stufe)
- Hauptdruck im System (= Druck Retentat Stufe (2)) betrug 17 bara
- Luftdruck 950 mbara
- Permeatdruck der Permeattrennstufe (3) lag bei 1000 mbara

Beispiel 1:

Ziel dieses Versuches war es eine Kalibiergerade zu finden, die es erlaubt, durch Änderung des Permeatdruckes der Retentattrennstufe (2) die Produktgasqualität im Retentatstrom (8) und durch Änderung des Retentatdruckes der Permeattrennstufe (3) die Offgasqualität im Permeatstrom (11) konstant zu halten, wenn die Feedmenge im Feedstrom (5) bzw. die Kompressordrehzahl geändert wird.

Zu diesem Zwecke wurde bei einer laufenden 3 stufigen Verschaltung gemäß dem allgemeinen Versuchsaufbau die Kompressorleistung in Stufen erhöht. Es wurde nun durch Änderung der Drücke des Permeates der Retentattrennstufe (2) und des Retentates der Permeattrennstufe (3) versucht die Offgas- (11) und die Produktgaskonzentration (8) in

einem engen Rahmen konstant zu halten. Durch die Erhöhung der Kompressorleistung von anfangs 60% auf zum Ende 75% erhöht sich der Feedvolumenstrom (5) von 3,83 m^3/h auf 5,23 m^3/h oder um 36%. In diesem Intervall verringert sich der Permeatdruck der Retentattrennstufe (2) von 951 mbara auf 241 mbara und der Retentatdruck der Permeattrennstufe (3) erhöht sich von 3,6 bara auf 4,43 bara. Die Produktgaskonzentration (8) bewegt sich bei allen Kompressorleistungen zwischen 95,23 und 95,75 % Methan, die Offgaskonzentration an Methan zwischen 0,5 und 0,62%, Beide Werte sind im Rahmen der Messungenauigkeit in einem engen Bereich geregelt. Detaillierte Daten zu diesem Versuch finden sich in der nachfolgenden Tabelle 1:

Tabelle 1:

Kompressorleistung [%]	Fluss Feedstrom (5) [m^3/h]	Druck Perm.-strom (9a) [mbara]	Druck Ret.-strom (10a) [bara]	c(CH_4) Retstrom (8) [%]	c(CH4) Perm.-strom (11) [%]	Fluss Ret. -strom (8) [m^3/h]	Fluss Perm .-strom (9a) [m^3/h]	Fluss Perm .-strom (6) [m^3/h]	Fluss Perm .-strom (11) [m^3/h]	Fluss Ret.-strom (7) berechnet [m^3/h]
60	3,83	951	3,6	95,75	0,5	1,665	0,622	1,641	1,28	2,287
62,5	4,1	760	3,8	95,68	0,62	1,807	0,756	1,669	1,372	2,563
65	4,3	660	3,9	95,54	0,58	1,907	0,838	1,715	1,427	2,745
67,5	4,53	560	4,03	95,23	0,62	2	0,94	1,76	1,5	2,94
70	4,77	460	4,16	95,52	0,55	2,086	1,044	1,828	1,57	3,13
72,5	5,01	320	4,29	95,43	0,55	2,175	1,16	1,894	1,646	3,335
75	5,23	241	4,43	95,34	0,62	2,267	1,28	1,925	1,697	3,547

Weiters wurden die Volumenströme des zweiten Retentatstroms (8), des ersten Permeatstroms (6), des dritten Permeatstroms (11) (= Offgas) und des zweiten Permeatstroms (9a) gemessen. Aus der Summe der Volumenstromwerte des zweiten Retentatstroms (8) und des zweiten Permeatstroms (9a) lassen sich die Volumenströme des ersten Retentatstroms (7) ermitteln.

Durch Auftragung des Permeatdruckes der Retentattrennstufe (2) in Abhängigkeit vom Volumenstrom des ersten Retentatstroms (7) lässt sich nun eine Kalibrierkurve ermitteln, um die Produktgaskonzentration konstant zu halten, wenn sich die Feedmenge der

Retentattrennstufe (2) ändert, z. B. durch eine Änderung der Kompressordrehzahl oder durch eine Änderung in der Zusammensetzung des Rohgases (siehe Abbildung 4).

Wie man Abbildung 4 entnehmen kann erhält man Messpunkte mit einer linearen Zusammensetzung guter Korrelation. Diese Beziehung kann nun genutzt werden, um in eine Steuerung der erfindungsgemäßen Anlage eingesetzt zu werden. Diese Steuerung ermittelt nach Ermittlung eines Flusswertes des ersten Retentatstroms (7), gemessen mittels eines Volumenstrommessers (20a), durch Errechnung des Permeatdrucks nach der Geradengleichung in Abbildung 4 den notwendigen Permeatdruck in der Retentattrennstufe (2), um die Produktgaskonzentration konstant zu halten. Dieser Druck wird dann mit einer Steuereinrichtung (18) im zweiten Permeatstrom entsprechend eingestellt.

Analog erhält man durch Auftragung des Retentatdruckes der Permeattrennstufe (3) in Abhängigkeit der Menge des ersten Permeatstroms (6) auch eine Kalibrierkurve, um die Offgaskonzentration im Permeatstrom (11) konstant zu halten, wenn sich die Feedmenge in die Permeattrennstufe (3), d.h. der erste Permeatstrom (6), ändert, z.B. durch eine Änderung der Kompressordrehzahl oder durch eine Änderung in der Zusammensetzung des Rohgases (siehe Abbildung 5).

Man erhält auch in Abbildung 5 Messpunkte mit einer linearen Zusammensetzung guter Korrelation. Diese Beziehung kann nun analog zum oben beschriebenen Vorgehen für die Rententattrennstufe (2) genutzt werden, um in eine Steuerung der erfindungsgemäßen Anlage eingesetzt zu werden. Dabei wird zunächst der Flusswert des ersten Permeatstroms (6), gemessen mittels eines Volumenstrommessers (21a), ermittelt und aus der Geradengleichung in Abbildung 5 der notwendige Retentatdruck in der Permeattrennstufe (3) ermittelt und mittels der Steuereinrichtung (19) im dritten Retentatstrom (10) eingestellt, um die Offgaskonzentration im Permeatstrom (11) konstant zu halten.

Beispiel 2:

Es soll überprüft werden, ob durch eine Änderung des Retentatdrucks der Permeattrennstufe (3), mittels der Steuereinrichtung (19) im dritten Retentatstrom (10), eine Änderung der Methankonzentration im Offgas der Anlage (dritter Permeatstrom (11)) erreicht werden und eine Kalibrierkurve erhalten werden kann. Sollte bei einer Messung der Offgaskonzentration eine Änderung auftreten, so könnte dann durch zu Hilfenahme dieser Kalibrierbeziehung der Methangehalt im Offgas angepasst werden.

Zu diesem Zweck wurde bei konstanter Kompressordrehzahl der Retentatdruck der Permeattrennstufe (3) durch eine Steuereinrichtung (19) in dritten Retentatstrom (10) geändert und die sich dabei ändernde Methankonzentration im dritten Permeatstrom (11) (Offgas) gemessen. Auch die Volumenströme der Anlage wurden mit aufgezeichnet. Die Werte sind in Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2:

Kompr-leistung [%]	Fluss Feed-strom (5) [m^3/h]	Druck Ret.-strom (10a) (bara)	Druck Perm.-strom (9a) (mbara)	c(CH4) Perm.-strom (11) [%]	Fluss Ret.-strom (8) [m^3/h]	Fluss Perm.-strom (9a) [m^3/h]	Fluss Perm.-strom (6) [m^3/h]	Fluss Perm.-strom (11) [m^3/h]	Fluss Ret.strom (7) berechnet [m^3/h]	Doppel-komprimierung
60	3,3	3,5	950	0,99	1,494	0,47	1,37	1,166	1,964	24,1%
60	3,3	3,4	950	0,94	1,482	0,456	1,399	1,147	1,938	25,5%
60	3,3	3,3	950	0,88	1,462	0,44	1,434	1,122	1,902	27,7%
60	3,3	3,2	950	0,82	1,44	0,427	1,464	1,09	1,867	30,4%
60	3,3	3,1	950	0,76	1,406	0,409	1,509	1,062	1,815	33,7%
60	3,3	3	950	0,69	1,375	0,394	1,555	1,027	1,769	37,4%
60	3,3	2,9	950	0,63	1,347	0,38	1,596	0,986	1,727	41,4%
60	3,3	2,8	950	0,56	1,283	0,36	1,663	0,955	1,643	47,5%
60	3,3	2,7	950	0,5	1,247	0,345	1,713	0,911	1,592	52,9%
60	3,3	2,6	950	0,44	1,177	0,33	1,789	0,868	1,507	61,4%

Wie Tabelle 2 zeigt erhöht sich die Methankonzentration im Offgasstrom (11) durch Erhöhung des Retentatdruckes in der Permeattrennstufe (3). Grafisch ist dies in Abbildung 6 zu sehen. Die Abhängigkeit ist hier linear mit sehr guter Korrelation. Diese Kurve kann als Kalibrierkurve für eine Steuerung verwendet werden. Durch Einsetzen der gewünschten Methankonzentration in die Gleichung in Abbildung 6 kann der hierzu erforderliche Retentatdruck ermittelt werden.

Interessant anzumerken ist die stark steigende Doppelkomprimierungsrate bei sinkendem Retentatdruck der Permeattrennstufe (3) und damit sinkender Methankonzentration im Offgas grafisch dargestellt in Abbildung 7.

Beispiel 3:

Durch eine Änderung des Permeatdruckes der Retentattrennstufe (2) mittels einer Steuereinrichtung (18) im zweiten Permeatstrom (9a) kann eine Änderung der Methankonzentration im Produktgas der Anlage (= zweiter Retentatstrom (8)) erreicht werden. Sollte bei einer Messung der Produktgaskonzentration eine Änderung auftreten, so kann durch zu Hilfenahme dieser Kalibrierbeziehung der Methangehalt im Produktgas angepasst werden.

Zu diesem Zweck wurde bei konstanter Kompressordrehzahl der Permeatdruck der Retentattrennstufe (2) geändert und die sich dabei ändernde Methankonzentration im Produktgas gemessen. Die Werte sind in Tabelle 3 dargestellt.

Tabelle 3:

Permeatdruck Stufe 2 [bara]	$c(CH_4)$ im retenatstrom (8) [%]
1,005	96,44
0,95	96,77
0,9	97,03
0,85	97,23
0,8	97,48
0,75	97,68
0,7	97,93
0,65	98,14
0,6	98,34
0,55	98,55
0,5	98,80
0,445	99,07
0,4	99,28
0,35	99,47
0,3	99,59
0,284	99,66

Wie man sieht erhöht sich die Methankonzentration im Produktgas (8) durch Erniedrigung des Permeatdruckes in der Retentattrennstufe (2). Grafisch ist dies in Abbildung 8 zu sehen. Die Abhängigkeit ist hier linear mit sehr guter Korrelation. Diese Kurve kann als Kalibrierkurve für eine Steuerung verwendet werden. Durch Einsetzen der gewünschten

Methankonzentration in die Gleichung in Diagramm 5 kann der hierzu erforderliche Permeatdruck ermittelt werden.

Beschreibung der Abbildungen

Abb.1: Beispielhafte erfindungsgemäße Verschaltung mit den Messeinrichtungen (20a) und (20b), (21a) und (21b), (22) und (23) sowie den Steuereinrichtungen (18) und (19). Die Steuereinrichtung im Rohgasstrom (17) sowie die Kontroll- und Datenerarbeitungseinrichtungen sind nicht gezeigt. Aus dem Gesamtzusammenhang der Beschreibung geht deren Anordnung und Anwendung jedoch klar hervor. In Abbildung 1 wird eine erfindungsgemäße Anordnung mit der Rückführung der Ströme (9b) und (10b) auf die Saugseite des Kompressors gezeigt. Alternative in der obigen Beschreibung erläuterte Anordnungen wie z. B. die Rückführung einer oder mehrerer der Ströme (9b) oder (10b) in eine erhöhte Kompressionsstufe des Kompressors (4) oder ohne die Messeinrichtungen (22) und (23) oder mit nur einem Teil der Messeinrichtungen (20a) und (20b) und/oder (21a) und (21b), sind für einen Fachmann leicht als Abwandlung von Abbildung 1 ableitbar und werden daher nicht separat gezeigt. Abbildung 1 dient lediglich der Erläuterung der vorliegenden Erfindung und schränkt deren Schutzumfang in keiner Weise ein.

Abb. 2: Gezeigt wird der notwendige Permeatdruck der Retentattrennstufe (2) in Abhängigkeit des Volumenstromes des ersten Retentatstroms (7) zur Erreichung einer Retentatqualität von 98,3 % der Komponente B im zweiten Retentatstrom (8) und von 0,7 % der Komponente B im dritten Permeatstrom (11). Das gewählte Flächenverhältnis der Membranen in den Membrantrennstufen war wie folgt: Stufe 1: Stufe 2: Stufe 3= 2:2:3. Es sind drei Kurven dargestellt für unterschiedliche Konzentrationen der Komponente B (in diesem Fall CH_4) von 45, 55 und 65% im Rohgasstrom (17)

Abb. 3: Gezeigt wird der notwendiger Retentatdruck der Permeattrennstufe (3) in Abhängigkeit des Volumenstromes des ersten Permeatstroms (6) zur Erreichung einer Retentatqualität von 98,3 % der Komponente B im zweiten

Retentatstrom (8) und von 0,7 % der Komponente B im dritten Permeatstrom (11). Das gewählte Flächenverhältnis dem Membranen in den Membrantrennstufen war wie folgt: Stufe 1: Stufe 2: Stufe 3= 2:2:3. Es sind drei Kurven dargestellt für unterschiedliche Konzentrationen der Komponente B (in diesem Fall CH_4) von 45, 55 und 65% im Rohgasstrom (17), die ineinander übergehen.

Abb. 4: Abhängigkeit des Permeatdruckes der Retentattrennstufe (2) von der Feedgasmenge der Retentattrennstufe (2) zur Konstanthaltung der Produktgasqualität

Abb. 5: Abhängigkeit des Retentatdruckes der Permeattrennstufe (3) von der Feedgasmenge der Permeattrennstufe (3) zur Konstanthaltung der Offgasqualität

Abb. 6: Abhängigkeit der Methankonzentration im Offgas (11) vom Retentatdruck der Permeattrennstufe (3)

Abb. 7: Abhängigkeit der Recyclingrate vom Methangehalt im Permeat (11) der Permeattrennstufe (3)

Abb. 8: Abhängigkeit der Methankonzentration im Produktgas (8) vom Permeatdruck der Retentattrennstufe (2)

Bezugszeichenliste:

1: Feedstromtrennstufe
2: Retentattrennstufe
3: Permeattrennstufe
4: einstufiger oder mehrstufiger Kompressor
5: Feedstrom
6: erster Permeatstrom
7: erster Retentatstrom
8: zweiter Retentatstrom
9: zweiter Permeatstrom bestehend aus den Teilströmen 9a, zwischen der Steuereinrichtung 18 und der Retentattrennstufe 2, und 9b stromabwärts der Steuereinrichtung 18
10: dritter Retentatstrom bestehend aus den Teilströmen 10a, zwischen der Steuereinrichtung 19 und der Permeattrennstufe 3, und 10b stromabwärts der Steuereinrichtung 19
11: dritter Permeatstrom
12: Optionales Druckminderventil im ersten Retentatstrom 7 (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
13: Optionales Druckminderventil im zweiten Retentatstrom 8 (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
14: Optionales Druckminderventil im dritten Retentatstrom 10 (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
15: Vakuumpumpe (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
16: Mischkammer (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
17: Rohgasstrom

18: Permeatsteuereinrichtung im 2. Permeatstrom (in der Beschreibung auch einfach als Steuereinrichtung 18 bezeichnet)
19: Retentatsteuereinrichtung im 3. Retentatstrom (in der Beschreibung auch einfach als Steuereinrichtung 19 bezeichnet)
20a: 1. Retentatmesseinrichtung zur Analyse des 1. Retentatstroms (in der Beschreibung auch einfach als Messeinrichtung 20a bezeichnet)
20b: 2. Retentatmesseinrichtung zur Analyse des 2. Retentatstroms (in der Beschreibung auch einfach als Messeinrichtung 20b bezeichnet)
21a: 1. Permeatmesseinrichtung zur Analyse des 1. Permeatstroms (in der Beschreibung auch einfach als Messeinrichtung 21a bezeichnet)

21b: 2. Permeatmesseinrichtung zur Analyse des 3. Permeatstroms (in der Beschreibung auch einfach als Messeinrichtung 21b bezeichnet)

22: 3. Permeatmesseinrichtung zur Analyse des 2. Permeatstroms (in der Beschreibung auch einfach als Messeinrichtung 22 bezeichnet)

23: 3. Retentatmesseinrichtung zur Analyse des 3. Retentatstroms (in der Beschreibung auch einfach als Messeinrichtung 23 bezeichnet)

24: Kontrolleinrichtung des Kompressors (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)

25: Rohgassteuereinrichtung zur Steuerung des Rohgasstroms (17) in den Abbildungen nicht wiedergegeben)

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Trennung von Gasen umfassend als Membrantrennstufen zumindest die Feedstromtrennstufe (1), die Retentattrennstufe (2) und die Permeattrennstufe (3) sowie zumindest einen auf der Feedseite der Feedstromtrennstufe (1) angeordneten Kompressor (4) und/oder zumindest eine, bevorzugt eine oder zwei, nach der Feedstromtrennstufe (1), bevorzugt auf der Permeatseite der Retentattrennstufe (2) im zweiten Permeatstrom (9a + 9b) und/oder auf der Permeatseite Permeattrennstufe (3) in dritten Permeatstrom (11), angeordnete, Vakuumpumpe(n),
wobei

die Feedstromtrennstufe (1) einen Feedstrom (5), bestehend aus mindestens zwei Komponenten, in einen ersten Permeatstrom (6) und einen ersten Retentatstrom (7) auftrennt,

die Retentattrennstufe (2) den ersten Retentatstrom (7) in einen zweiten Permeatstrom (9a + 9b), wobei (9a) der Teilstrom vor der Permeatsteuereinrichtung (18) und nach der Retentattrennstufe (2) und (9b) den Teilstrom nach der Permeatsteuereinrichtung (18) kennzeichnet, und der Teilstrom (9b) dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen zweiten Retentatstrom (8), der als Produkt entnommen oder weiterverarbeitet wird, aufteilt,

die Permeattrennstufe (3) den ersten Permeatstrom (6), in einen dritten Retentatstrom (10a + 10b), wobei (10a) der Teilstrom vor der Retentatsteuereinrichtung (19)und nach der Permeattrennstufe (3) und (10b) den Teilstrom nach der Retentatsteuereinrichtung (19) kennzeichnet, und der Teilstrom (10b) dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen dritten Permeatstrom (11), der als Produkt entnommen oder weiterverarbeitet oder verworfen wird,
dadurch gekennzeichnet, dass

- der zweite Permeatstrom (9a + 9b) mindestens eine Permeatsteuereinrichtung (18) umfasst mit der der Permeatdruck der Retentattrennstufe (2) erhöht oder erniedrigt werden kann und welche anhand von Messwerten eines oder mehrerer Messeinrichtungen (20a) im ersten Retentatstrom (7) und/oder eines oder mehrerer Messeinrichtungen (20b) im zweiten Retentatstrom (8), wobei die Messeinrichtungen bevorzugt verschieden sind, gesteuert wird

und/oder

- der dritte Retentatstrom (10a + 10b) mindestens eine Retentatsteuereinrichtung (19) umfasst mit der der Retentatdruck der Permeattrennstufe (3) erhöht oder erniedrigt werden kann und welche anhand von Messwerten eines oder mehrerer Messeinrichtungen (21a) im ersten Permeatstrom (6) und/oder eines oder mehrerer Messeinrichtungen (21b) im dritten Permeatstrom (11), wobei die Messeinrichtungen bevorzugt verschieden sind, gesteuert wird.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
dass

der erste Permeatstrom (6) keiner Rekompression unterworfen wird

und/oder

zumindest in der Feedstromtrennstufe (1), bevorzugt jedoch in allen drei Membrantrennstufen (1) bis (3), Gasseparationsmembranmodule mit einer Gemischtgasselektivität CO_2/CH_4 von mindestens 30, bevorzugt mindestens 35, besonders bevorzugt mindestens 40 und ganz besonders bevorzugt mindestens 45 verwendet werden.

und/oder

mindestens eine der Membrantrennstufen (1) bis (3) mehr als ein Gasseparationsmembranmodul umfasst, welche parallel und/oder seriell verschaltet sind.

und/oder

das/die Gasseparationsmembranmodul(e) aus Hohlfasermembranen und/oder Flachmembranen bestehen

und/oder

die Vorrichtung derart ausgestaltet ist, dass das im zweiten Permeatstrom (9b) und im dritten Retentatstrom (10b) rückgeführtem Gasvolumen in Summe weniger als 60 Vol. % des Volumens des Rohgasstroms (17) beträgt

und/oder

die Vorrichtung derart ausgestaltet ist, dass sie Konzentration mindestens eines Permeatgases der Feedstromtrennstufe (1), nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9b) und des dritten Retentatstroms (10b), im Feedstrom (5) erhöht wird, bevorzugt um mindestens 2%, besonders bevorzugt um mindestens 3% und besonders bevorzugt um 3 bis 40%, jeweils im Vergleich zur Konzentration im Rohgasstrom (17).

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet,

dass der zweite Permeatstrom (9b) und der dritte Retentatstrom (10b) auf die Saugseite des Kompressors (4) geleitet werden
und/oder

dass ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird, wobei bevorzugt der zweite Permeatstrom (9b) und /oder der dritte Retentatstrom (10b) zwischen zwei Verdichtungsstufen in den Kompressor (4) eingeführt wird/werden
und/oder dass der Kompressor (4) in der Vorrichtung derart angeordnet ist, dass er ein Druckgefälle in der Feedstromtrennstufe (1) erzeugt.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3,
dadurch gekennzeichnet,

dass die Vorrichtung eine Kontrolleinrichtung (24) umfasst, welche die Leistung des Kompressors (4), bevorzugt dessen Drehzahl, an Veränderungen des zweiten Permeatstroms (9b)und/oder des dritten Retentatstroms (10b) und/oder des Rohgasstroms (17) anpasst
und/oder

dass die Vorrichtung derart ausgestaltet ist, dass sich ändernde Mengen an rückgeführtem Gas aus dem zweiten Permeatstrom (9b) und/oder dem dritten Retentatstrom (10b), bevorzugt automatisch, mit einer Regelung der zugeführten Menge an Rohgas, bevorzugt über die Rohgassteuereinrichtung (25), ausgeglichen werden, bevorzugt ohne die Drehzahl des Kompressors (4) zu ändern.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,

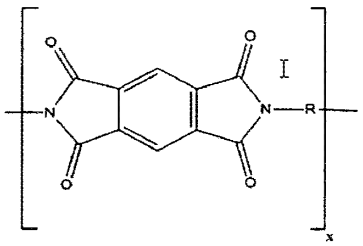
dass im ersten Retentatstrom (7) und/oder im ersten Permeatstrom (6) Durchflussmesser als Messeinrichtung (20a) und/oder (21a) verwendet werden
oder

dass im zweiten Retentatstrom (8) und/oder im dritten Permeatstrom (11) eine online oder offline Messeinrichtung (20b) und/oder (21b) zur Bestimmung der Zusammensetzung des jeweiligen Gasgemisches verwendet wird.

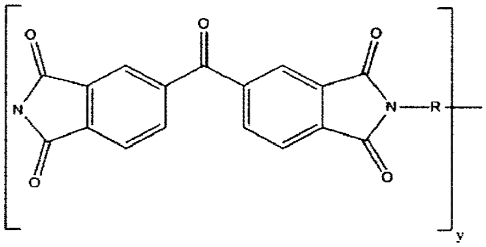
6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,

dass als Materialien für die trennaktive Schicht der Membranen amorphe oder teilkristalline Kunststoffe verwendet werden wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Polyimide, Polyamide, Polysulfone, Celluloseacetate und Derivate, Polyphenylenoxide, Polysiloxane, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Mixed Matrix Membranen, Facilitated Transport Membranen, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide oder Mischungen daraus.

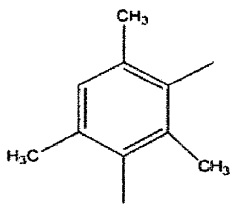
7. Vorrichtung nach Anspruch 6,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Material für die trennaktive Schicht der Membranen ein Polyimid der allgemeinen Formel



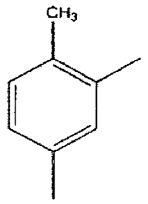
(A)



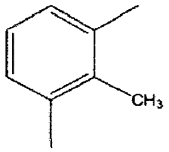
(B)



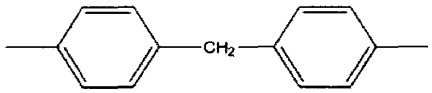
(LI)



(L2)



(L3)



(L4)

mit $0 \leq x \leq 0,5$ und $1 \geq y \geq 0,5$ und R entspricht einem oder mehreren, gleichen oder unterschiedlichen Resten R, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Resten L1, L2, L3 und L4, verwendet wird, bevorzugt ein Polyimid mit der CAS-Nr. 9046-51-9 und/oder ein Polyimid mit der CAS-Nr. 134119-41-8.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,

dass mindestens 95%, bevorzugt mindestens 97%, besonders bevorzugt mindestens 99% und ganz besonders bevorzugt mindestens 99,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17)in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den zweiten Retentatstrom (8) ausgeschleust werden und/oder

dass maximal 5%, bevorzugt maximal 3%, besonders bevorzugt maximal 1% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17)in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den dritten Permeatstrom (11) ausgeschleust werden.

9. Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,

dass

i. wenn die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des zweiten Retentatstroms (8) unter einen vorgegebenen Sollwert fällt, der Druck des zweiten Permeatstroms (9a) mittels der Permeatsteuereinrichtung (18) erniedrigt wird, bis besagte Konzentration bzw. Parameter wieder im Sollbereich liegt,

ii. wenn die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des zweiten Retentatstroms (8) über einen vorgegebenen Sollwert steigt, der Druck des zweiten Permeatstroms (9a) mittels der Permeatsteuereinrichtung (18) erhöht wird, bis besagte Konzentration bzw. Parameter wieder im Sollbereich liegt,

und/oder dass

iii. wenn die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des dritten Permeatstroms (11) unter einen vorgegebenen Sollwert fällt, der Druck des dritten Retentatstroms (10a) mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) erhöht wird, bis besagte Konzentration bzw. Parameter wieder im Sollbereich liegt,

iv. wenn die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des dritten Permeatstroms (11) über einen vorgegebenen Sollwert steigt, der Druck des dritten Retentatstroms (10a) mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) erniedrigt wird, bis besagte Konzentration bzw. Parameter wieder im Sollbereich liegt.

10. Verfahren nach Anspruch 9,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Ermittlung der Konzentration online und/oder offline erfolgt.

11. Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass

v. wenn der Volumenstrom des ersten Retentatstroms (7) steigt, der Druck des zweiten Permeatstroms (9a) mittels der Permeatsteuereinrichtung (18) erniedrigt wird, bis eine, anhand einer Kalibrierkurve mit dem Volumenstrom des ersten Retentatstroms (7) korrelierte, Eigenschaft des zweiten Retentatstroms (8), bevorzugt die Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

vi. wenn der Volumenstromdes ersten Retentatstroms (7) sinkt, der Druck des zweiten Permeatstroms (9a) mittels der Permeatsteuereinrichtung (18) erhöht wird, bis eine, anhand einer Kalibrierkurve mit dem Volumenstrom des ersten Retentatstroms (7) korrelierte, Eigenschaft des zweiten Retentatstroms (8), bevorzugt die Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

und/oder

vii. wenn der Volumenstrom des ersten Permeatstroms (6) steigt, der Druck des dritten Retentatstroms (10a) mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) erhöht wird, bis eine, anhand einer Kalibrierkurve mit dem Volumenstrom des ersten Permeatstroms (6) korrelierte, Eigenschaft des dritten Permeatstroms (11), bevorzugt die Zusammensetzung des dritten Permeatstroms (11), wieder im Sollbereich liegt,

viii. wenn der Volumenstrom des ersten Permeatstroms (6) sinkt, der Druck des dritten Retentatstroms (10a) mittels der Retentatsteuereinrichtung (19) erniedrigt wird, bis eine, anhand einer Kalibrierkurve mit dem Volumenstrom des ersten Permeatstroms (6) korrelierte, Eigenschaft des dritten Permeatstroms (11), bevorzugt die Zusammensetzung des dritten Permeatstroms (11), wieder im Sollbereich liegt.

12. Verfahren nach Anspruch 11,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Regelung nach einer Kalibrierkurve erfolgt, die eine Korrelation zwischen Fluss und Druck enthält zur Aufrechterhaltung einer Konzentration in einem anderen Gasstrom.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) auf 1 bis 30 bar, vorzugsweise auf 2 bis 20 bar und besonders vorzugsweise auf 3 und 10 bar eingestellt wird
und/oder
dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) und die Retentattrennstufe (2) auf 1 bis 100 bar, vorzugsweise auf 5 bis 80 bar und besonders vorzugsweise auf 10 bis 70 bar eingestellt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Triebkraft für die Trennaufgabe eine Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite in den jeweiligen Membrantrennstufen zum Einsatz kommt, wobei die Partialdruckdifferenz mittels eines Kompressors (4), welcher auf der Feedseite der Feedstromtrennstufe (1) angeordnet ist, und gegebenenfalls mittels zumindest einer, bevorzugt einer oder zwei Vakuumpumpe(n) im zweiten und/oder dritten Permeatstrom (9a + 9b) und / oder (11) und/oder durch einen permeatseitigen Spülgasstrom erzeugt wird
und/oder
dass der Druck des Permeats der Feedstromtrennstufe (1) gleich oder erhöht ist gegenüber dem Umgebungsdruck, sodass noch eine Partialdruckdifferenz zwischen Retentat und Permeat der Permeattrennstufe (3) besteht und damit eine treibende Kraft gegeben ist für den Fall, dass das Permeat der Permeattrennstufe (3) auf Umgebungsdruck ist oder Unterdruck angelegt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass mittels einer Kontrolleinrichtung (24) die Leistung des Kompressors (4), bevorzugt dessen Drehzahl, an Veränderungen des zweiten Permeatstroms (9b) und/oder des dritten Retentatstroms (10b) und/oder des Rohgasstroms (17) anpasst wird
oder
dass sich ändernde Mengen an rückgeführtem Gas aus dem zweiten Permeatstrom (9b) und/oder dem dritten Retentatstrom (10b), bevorzugt automatisch,

mit einer Regelung der zugeführten Menge an Rohgas, bevorzugt über die Rohgassteuereinrichtung (25), ausgeglichen werden, bevorzugt ohne die Drehzahl des Kompressors zu ändern
oder

dass die Anlagenleistung der erfindungsgemäßen Anlage durch eine Änderung des Fördervolumens des Kompressors (4) erhöht oder erniedrigt wird, wobei

einer dadurch verursachten Änderung der Konzentration der schwerer permeierenden Komponente B im zweiten Retentatstrom (8) gemäß den Verfahrensalternativen i bzw. ii
und/oder

einer dadurch verursachten Änderung der Konzentration der schwerer permeierenden Komponente B im dritten Permeatstrom (11) gemäß den Verfahrensalternativen iii bzw. iv
und/oder

einer dadurch verursachten Änderung des Flusses des ersten Retentatstroms (7) gemäß den Verfahrensalternativen v bzw. vi
und/oder

einer dadurch verursachten Änderung des Flusses des ersten Permeatstroms (6) gemäß den Verfahrensalternativen vii bzw. viii
entgegengewirkt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 15, dadurch gekennzeichnet,

dass es im Rahmen des Betriebs einer Biogasanlage durchgeführt wird und dass je nach Füllstand der Biogasanlage, bevorzugt ermittelt über Druck des Fermenters oder den Füllstand eines Zwischenspeichers, die Drehzahl des Kompressors und damit das Fördervolumen des Kompressors (4) gesteuert wird, um den Füllstand im Fermenter und/oder Zwischenspeicher zu verändern oder konstant zu halten
und/oder

dass als Gasgemisch eine Mischung von vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlendioxid und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Wasserstoff und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlenmonooxid und Wasserstoff oder Rohbiogas oder Roherdgas verwendet wird.

17. Biogasanlage umfassend eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

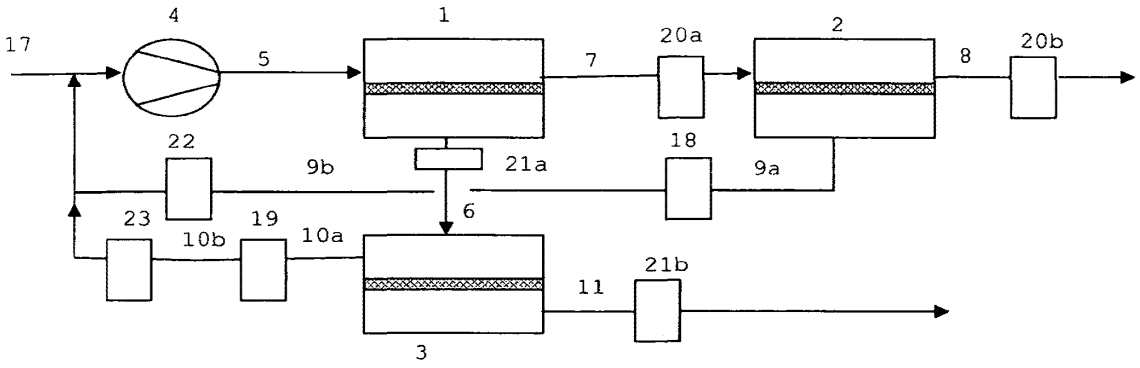


Abbildung 1

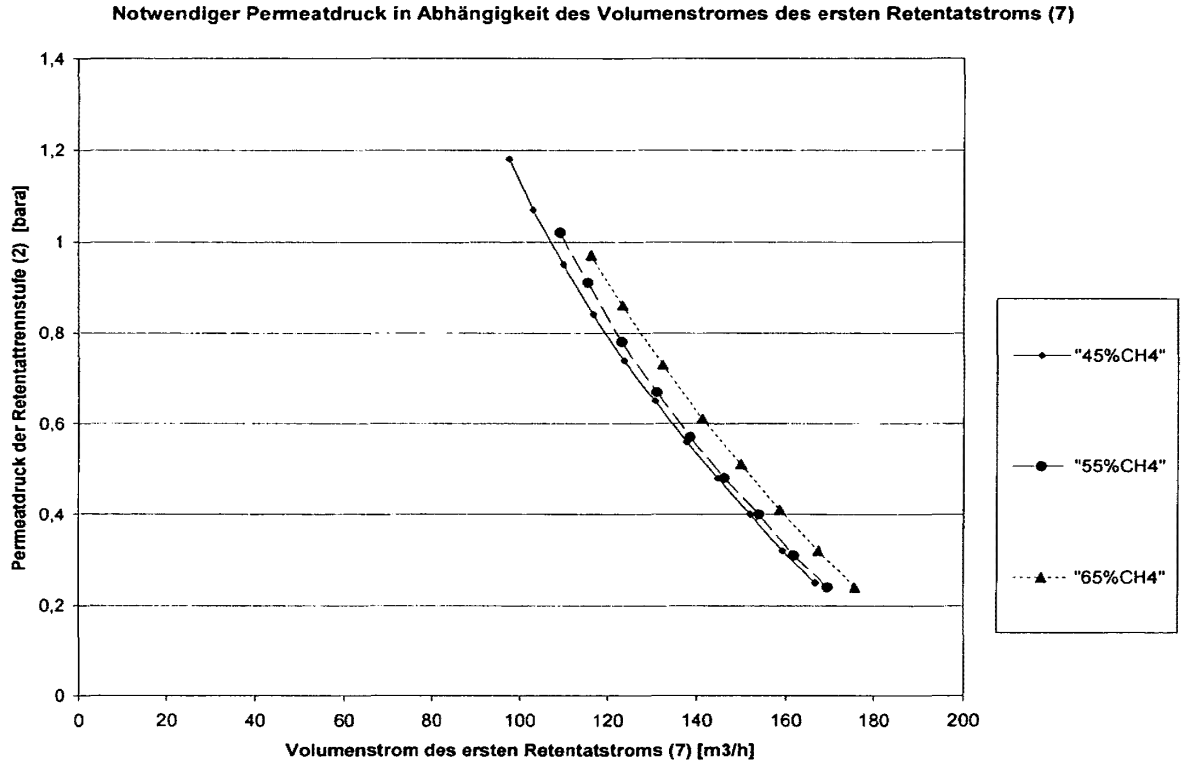


Abbildung 2

BNSDOCID: <WO_____2014075850A1_I_>

BNSDOCID: <WO_____2014075850A1_I_>

ERSATZBLATT (REGEL 26)

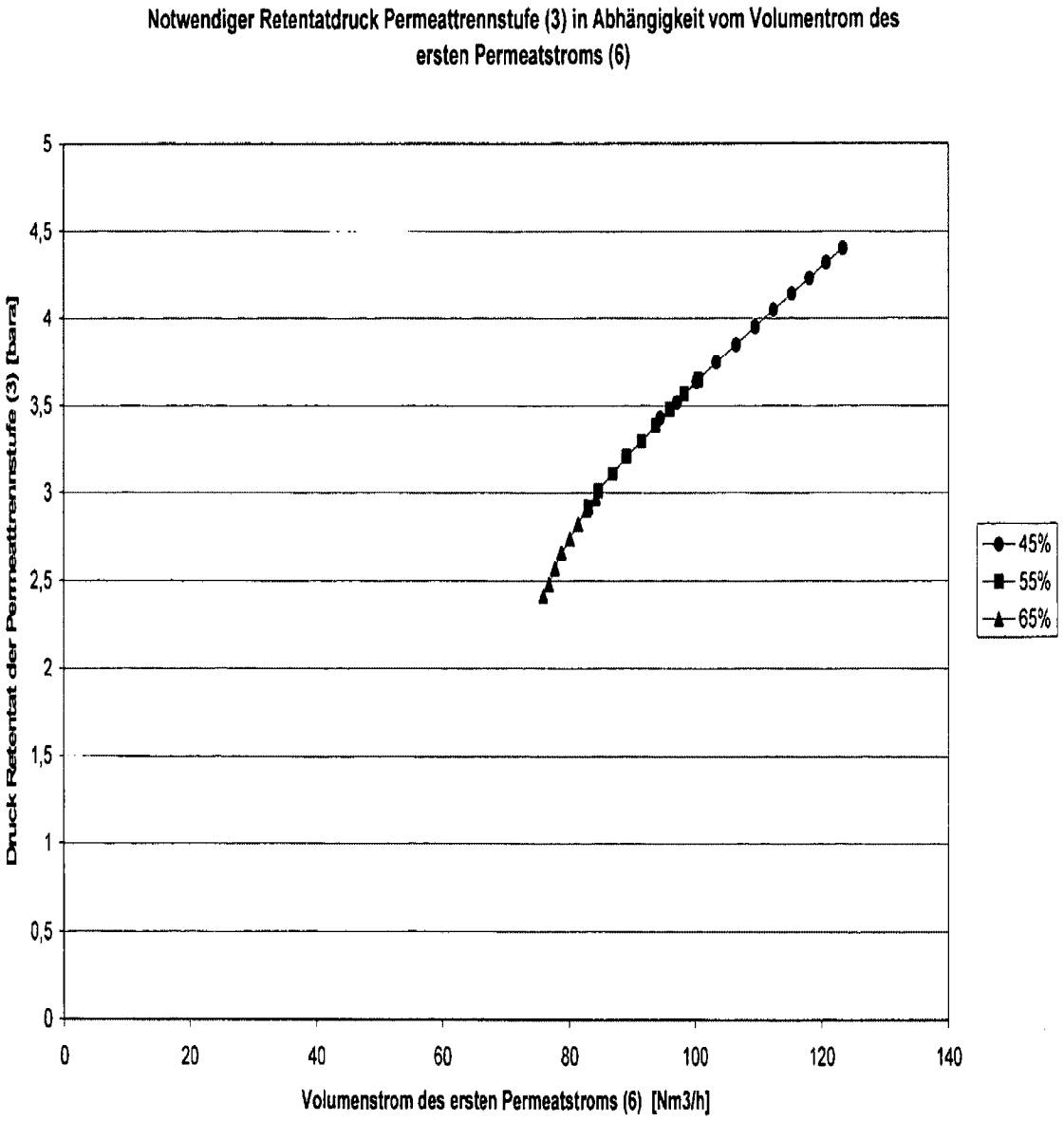


Abbildung 3

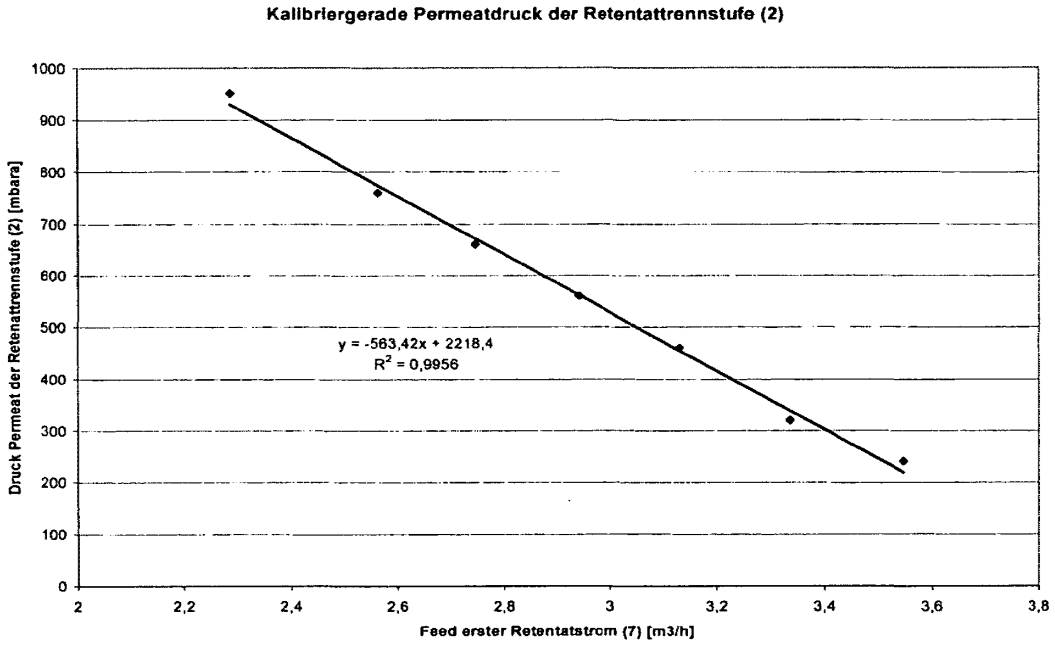


Abbildung 4

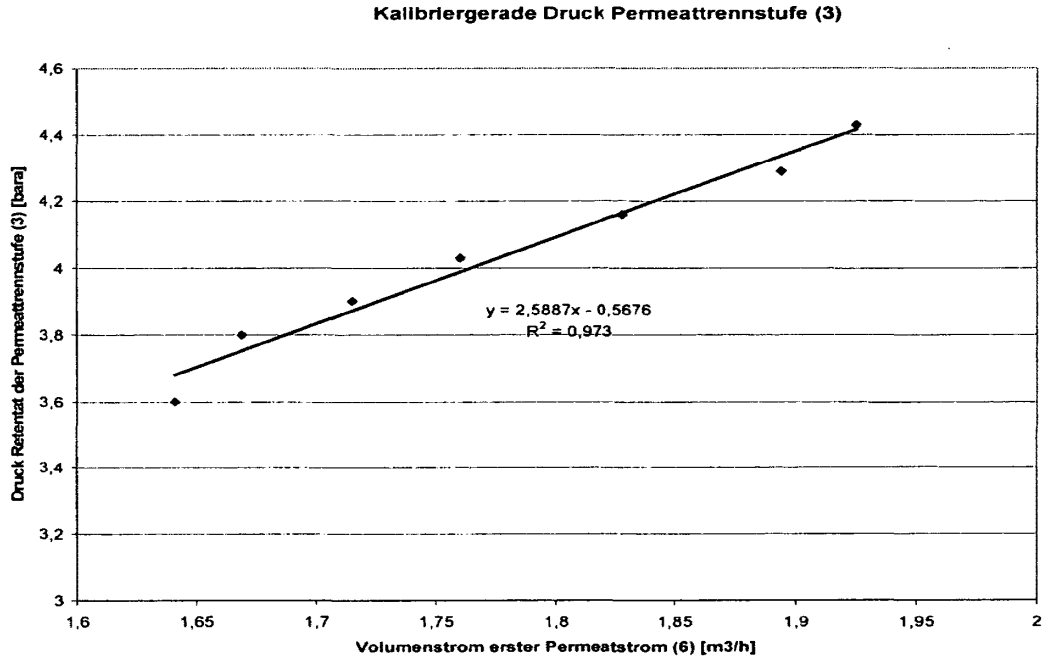


Abbildung 5

ERSATZBLATT (REGEL 26)

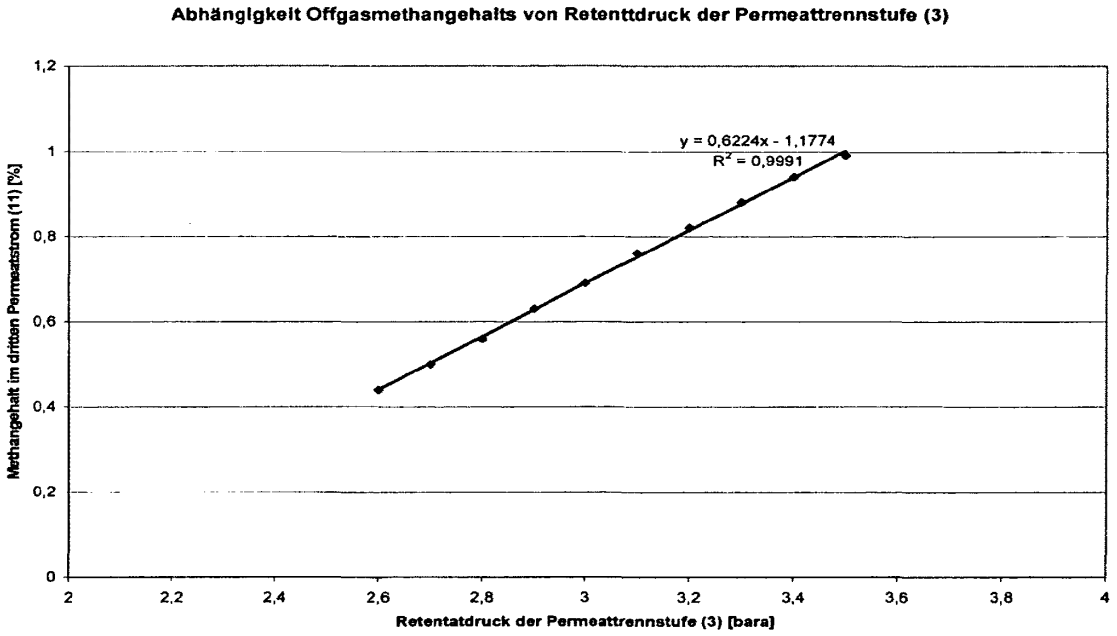


Abbildung 6

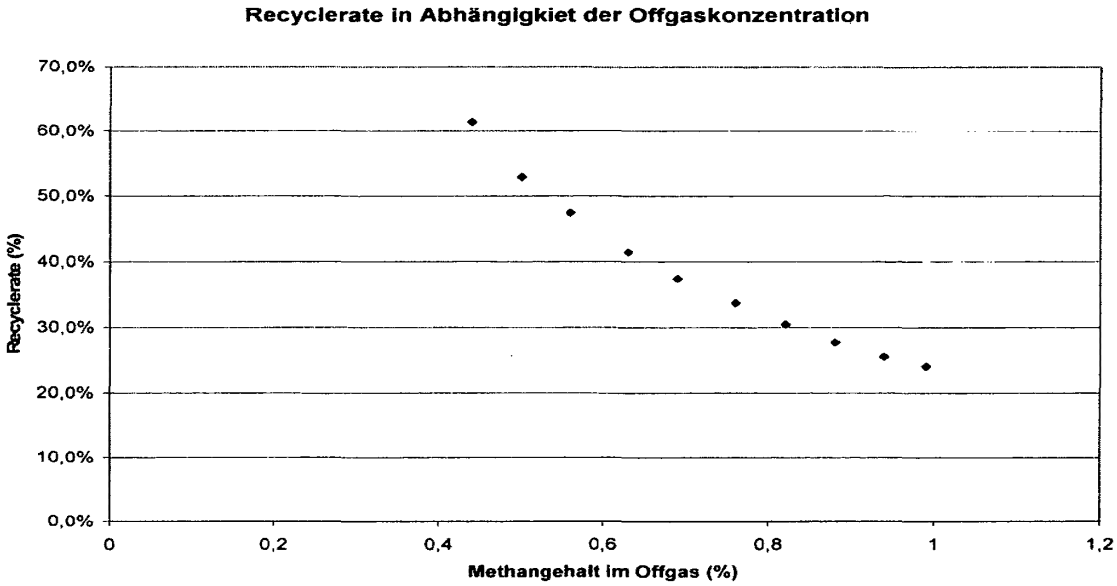


Abbildung 7

ERSATZBLATT (REGEL 26)

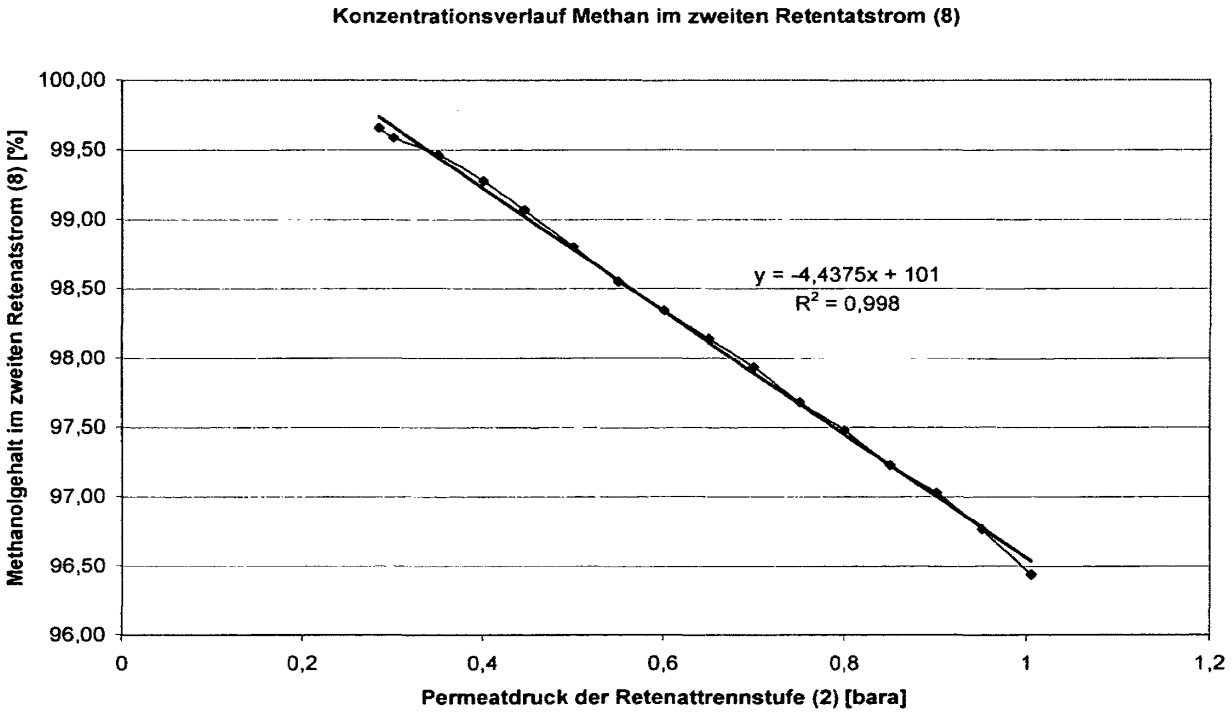


Abbildung 8

5

BNSDOCID: <WO_____2014075850A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/071039

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/22 C10L3/10
ADD.

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 C10L

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 281 253 A (THOMPSON DAVID R [US]) 25 January 1994 (1994-01-25) cited in the application figure 3 column 2, line 42 - line 46 -----	1-17
A	WO 2012/000727 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; BAUMGARTEN GOETZ [DE];) 5 January 2012 (2012-01-05) cited in the application page 16, line 25 - page 17, line 10; figure 11 -----	1-17
A	US 4 806 132 A (CAMPBELL MICHAEL J [US]) 21 February 1989 (1989-02-21) cited in the application column 2, line 51 - line 61 page 7, line 9 - line 45 ----- -/--	1-17

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
15 January 2014	22/01/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Burkhardt, Thorsten

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2014075850A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/071039

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 051 469 A1 (MONSANTO CO [US]) 12 May 1982 (1982-05-12) page 3, line 7 - line 34; figure 1 -----	1-17
A	US 5 053 058 A (MITARITEN MICHAEL J [US]) 1 October 1991 (1991-10-01) figure 1 -----	1-17

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2014075850A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2013/071039

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5281253 A	25-01-1994	BR 9305060 A	26-07-1994
		CA 2111554 A1	07-07-1994
		CN 1089882 A	27-07-1994
		EP 0605819 A2	13-07-1994
		JP 2789548 B2	20-08-1998
		JP H06205925 A	26-07-1994
		US 5281253 A	25-01-1994
WO 2012000727 A1	05-01-2012	AU 2011273795 A1	21-02-2013
		CA 2804233 A1	05-01-2012
		CN 103068466 A	24-04-2013
		CO 6670542 A2	15-05-2013
		EA 201390039 A1	30-05-2013
		EP 2588217 A1	08-05-2013
		JP 2013534863 A	09-09-2013
		SG 186357 A1	30-01-2013
		US 2013098242 A1	25-04-2013
		WO 2012000727 A1	05-01-2012
US 4806132 A	21-02-1989	CA 1322966 C	12-10-1993
		EP 0354258 A1	14-02-1990
		ES 2049230 T3	16-04-1994
		US 4806132 A	21-02-1989
EP 0051469 A1	12-05-1982	AU 7702581 A	13-05-1982
		BR 8107040 A	20-07-1982
		EP 0051469 A1	12-05-1982
		JP S57107227 A	03-07-1982
US 5053058 A	01-10-1991	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/071039

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/22 C10L3/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C10L

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 281 253 A (THOMPSON DAVID R [US]) 25. Januar 1994 (1994-01-25) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 3 Spalte 2, Zeile 42 - Zeile 46	1-17
A	WO 2012/000727 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; BAUMGARTEN GOETZ [DE];) 5. Januar 2012 (2012-01-05) in der Anmeldung erwähnt Seite 16, Zeile 25 - Seite 17, Zeile 10; Abbildung 11	1-17
A	US 4 806 132 A (CAMPBELL MICHAEL J [US]) 21. Februar 1989 (1989-02-21) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 51 - Zeile 61 Seite 7, Zeile 9 - Zeile 45	1-17

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
15. Januar 2014	22/01/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Burkhardt, Thorsten

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2014075850A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/071039

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 051 469 A1 (MONSANTO CO [US]) 12. Mai 1982 (1982-05-12) Seite 3, Zeile 7 - Zeile 34; Abbildung 1 -----	1-17
A	US 5 053 058 A (MITARITEN MICHAEL J [US]) 1. Oktober 1991 (1991-10-01) Abbildung 1 -----	1-17

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Fortsetzung von Blatt 2) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2014075850A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2013/071039

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5281253 A	25-01-1994	BR 9305060 A	26-07-1994
		CA 2111554 A1	07-07-1994
		CN 1089882 A	27-07-1994
		EP 0605819 A2	13-07-1994
		JP 2789548 B2	20-08-1998
		JP H06205925 A	26-07-1994
		US 5281253 A	25-01-1994
WO 2012000727 A1	05-01-2012	AU 2011273795 A1	21-02-2013
		CA 2804233 A1	05-01-2012
		CN 103068466 A	24-04-2013
		CO 6670542 A2	15-05-2013
		EA 201390039 A1	30-05-2013
		EP 2588217 A1	08-05-2013
		JP 2013534863 A	09-09-2013
		SG 186357 A1	30-01-2013
		US 2013098242 A1	25-04-2013
		WO 2012000727 A1	05-01-2012
US 4806132 A	21-02-1989	CA 1322966 C	12-10-1993
		EP 0354258 A1	14-02-1990
		ES 2049230 T3	16-04-1994
		US 4806132 A	21-02-1989
EP 0051469 A1	12-05-1982	AU 7702581 A	13-05-1982
		BR 8107040 A	20-07-1982
		EP 0051469 A1	12-05-1982
		JP S57107227 A	03-07-1982
US 5053058 A	01-10-1991	KEINE	

(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) EP 2 735 355 A1

(12) EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
28.05.2014 Patentblatt 2014/22

(51) Int Cl.:
B01D 53/22 *(2006.01)*

(21) Anmeldenummer: **13194642.8**

(22) Anmeldetag: **27.11.2013**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME

(30) Priorität: **27.11.2012 AT 12482012**

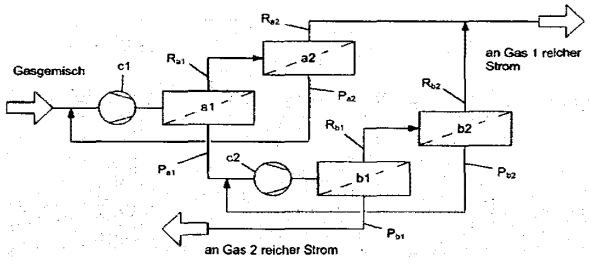
(71) Anmelder:
- **Technische Universität Wien**
  1040 Wien (AT)
- **Bioenergy 2020+ GmbH**
  8010 Graz (AT)

(72) Erfinder:
- **HARASEK, Michael**
  1060 Wien (AT)
- **MAKARUK, Aleksander**
  1150 Wien (AT)

(74) Vertreter: **Ellmeyer, Wolfgang**
Häupl & Ellmeyer KG
Mariahilfer Strasse 50
1070 Wien (AT)

(54) Permeatorsystem zur Trennung von Gasgemischen

(57) Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Trennung von im Wesentlichen drucklosen Gasgemischen unter Verwendung von Membran-Gaspermeation, umfassend zumindest zwei Trennstufen, die parallel oder in Serie geschaltet sein können, einen Kompressor zur Beaufschlagung des in einer Feedleitung zugeführten Gasgemischs mit Druck, gegebenenfalls einen zweiten Kompressor zur Beaufschlagung eines Permeats aus einer Trennstufe mit Druck, sowie zumindest eine Rückführungsleitung für zumindest ein Retentat und/oder Permeat einer Trennstufe, gekennzeichnet durch
- zwei Paare von Trennstufen (a1, a2; b1, b2), die über je eine Leitung (R_{a1}; R_{b1}) zur Weiterleitung des Retentats aus der jeweils ersten Trennstufe (a1; b1) eines Paares in die zweite (a2; b2) in Serie geschaltet sind;
- zwei Kompressoren (c1, c2) zur Beaufschlagung des Feeds der jeweils ersten Trennstufe (a1; b1) eines Paares mit Druck;
- eine Leitung (P_{a1}) zur Weiterleitung des Permeats der ersten Trennstufe (a1) eines ersten Paares (a1, a2) zu dem das zweite Trennstufenpaar (b1, b2) mit Druck beaufschlagenden Kompressor (c2);
- je eine Leitung (R_{a2}; R_{b2}) zum Abziehen des Retentats der jeweils zweiten Trennstufe (a2; b2) der Paare;
- je eine Leitung (P_{a2}; P_{b2}) zur Rezyklierung des Permeats der jeweils zweiten Trennstufe (a2; b2) der Paare; und
- eine Leitung (P_{b1}) zum Abziehen des Permeats der ersten Trennstufe (b1) des zweiten Trennstufenpaares (b1, b2).



Figur 5

Printed by Jouve, 75001 PARIS (FR)

EP 2 735 355 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren und ein Permeatorsystem zur Trennung von Gasgemischen, insbesondere zur Trennung von Gemischen aus Methan und Kohlendioxid, wie sie bei der Biomassevergärung in Biogasanlagen anfallen.

[0002] Die Vergärung von Biomasse hat in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung erlangt, da auf diese Weise erneuerbares Methan erzeugt werden kann, das als Ersatz für den schwindenden Rohstoff Erdgas eingesetzt wird. In diesen Verfahren fallen typischerweise Gemische an, die - neben Bestandteilen der Luft, Schwefelwasserstoff und gasförmigen organischen Verbindungen - hauptsächlich aus Methan (CH_4) und Kohlendioxid (CO_2) bestehen, woraus das Methan mittels Gastrennverfahren in möglichst reiner Form zu gewinnen ist. Zu diesem Zweck wird als Trennverfahren vorwiegend Membran-Gaspermeation, meist unter Verwendung von Polymerfilm-Membranen, eingesetzt, wobei verschiedene Kombinationen unterschiedlicher Anzahlen an Kompressoren und Permeatoren, d.h. Membranen, zum Einsatz kommen.

[0003] In der Literatur sind einige solche Permeatorsysteme ausführlich beschrieben. So beschreiben die Literaturstellen [1] bis [5] allesamt eine einstufige Ausführungsform mit nur einer Trennmembran oder Trennstufe. Diese Ausführungsform erfordert natürlich die geringsten Investitionen, bringt aber sehr hohe Methanverluste mit sich. Folglich wurden auch Mehrpermeator-Systeme zur Trennung von CH_4 und CO_2 ausführlich untersucht, allerdings hauptsächlich in Bezug auf die Erdgasgewinnung. Bhide und Stern [6] stellten fest, dass für einen weiten Bereich von CO_2-Konzentrationen im Erdgas die wirtschaftlichste Konfiguration ein dreistufiges Permeatorsystem mit zwei Kompressoren wäre. Ähnliches haben Spillman [7] und Qi und Henson [8] festgestellt, zur Verringerung der Erdgaskosten empfehlen sie allerdings eine einfachere zweistufige Konfiguration. Datta und Sen [9] haben hingegen festgestellt, dass es schwierig sei, ein optimales System für weite Konzentrationsbereiche von CO_2 im Erdgas zu entwickeln, und Xu und Agrawal [10], [11] haben vorgeschlagen, dass die optimale Konfiguration durch minimale Energieverluste aufgrund von Vermischung charakterisiert sei.

[0004] Nur wenige Forscher haben sich jedoch speziell mit der Bewertung von Pemeatorsystemen für die Biogasaufbereitung bzw. die Aufbereitung von Gasgemischen aus Biomassevergasungsprozessen beschäftigt. So haben etwa Schell und Houston [3] neben der einstufigen Ausführungsform auch zweistufige Systeme mit einem oder zwei Kompressoren und wahlweise unter Permeat- oder Retentat-Rezyklierung untersucht. Ihre Schlussfolgerungen sind jedoch nur beschränkt aussagekräftig, zumal nur wenige konkrete Konzeptionsdetails miteinander verglichen werden.

[0005] Ganz allgemein besteht ein Hauptunterschied zwischen Erdgas und Biogas freilich darin, dass das bei der Biomassevergärung in Biogasanlagen anfallende, rohe Produktgas in der Regel nahezu drucklos ist, während Erdgas typischerweise unter einem hohen Druck von 30 bis 150 bar steht, was völlig unterschiedliche Anforderungen an die Auslegung der Trennsysteme stellt.

[0006] In den Fig. 1 bis 3 sind mehrere Konfigurationen K1 bis K8 mehrstufiger Permeatorsysteme nach dem Stand der Technik am Beispiel der Trennung eines CH_4 und CO_2 enthaltenden Gasgemischs schematisch dargestellt.

[0007] K1 aus Fig. 1 wird in Lit. [1], [3] und [13] unter Bezugnahme auf Biogas und in Lit. [6], [9] und [12] in Bezug auf Erdgas beschrieben und umfasst zwei Trennstufen a1 und a2 unter Rezyklierung des Permeats aus der zweiten in den Feed der ersten Stufe. Lit. [13] zeigt, dass bei mittleren Werten für das Flächenverhältnis A_{a2}/A_{a1} der beiden Membranen von a1 und a2 die Methanausbeute nahezu ohne Zunahme des Energiebedarfs erhöht werden kann. K1 erfordert jedoch ganz allgemein enorme Energiemengen, wenn sich die Methanausbeute 100 % annähert, da große Mengen an Permeat aus a2 rezykliert werden müssen.

[0008] K2 aus Fig. 1 umfasst zwei Trennstufen a1 und b1 mit je einem Kompressor, wobei in b1 das Permeat aus a1 aufgetrennt und der dabei als Retentat erhaltene CH_4-reiche Strom ebenfalls gewonnen wird. K2 wird in Lit. [6] und [12] in Bezug auf Erdgas beschrieben.

[0009] K3 aus Fig. 1 ähnelt K2, allerdings wird hier das Retentat aus b1 in den Feed von a1 rezykliert. Diese Konfiguration wurde sowohl in Bezug auf Erdgas als auch auf Biogas diskutiert; siehe Lit. [1], [6], [7], [9] und [12]. Während Lit. [1] und [7] sie als zu teuer bezeichnen, werden die hohen Kosten in Lit. [9] als unter Umständen vertretbar angesehen.

[0010] K4 aus Fig. 1 ist eine dreistufige Kombination aus einer einzelnen Trennstufe a1 mit der Konfiguration K1, hier mit zwei Trennstufen b1 und b2 dargestellt, wobei das Permeat aus a1 den Feed der Trennstufe b1 darstellt. Deren Retentat wird im Permeator b2 weiter aufgetrennt, dessen Retentat zusammen mit dem Retentat aus a1 gewonnen wird, während das Permeat von b2 in den Feed von b1 rezykliert wird. Abgezogen wird CO_2-reiches Gas nur in Form des Permeats aus b1. Diese Konfiguration wurde bisher kaum beschrieben; siehe Lit. [9].

[0011] K5 und K6 aus Fig. 2 sind ebenfalls dreistufige Ausführungsformen, die als Kombination aus K1 mit den Trennstufen a1 und a2 und einem weiteren Permeator b1 mit eigenem Kompressor angesehen werden können. In beiden Fällen wird der Feed in den zwei Stufen a1 und a2 zu einem CH_4-reichen Strom gereinigt, wobei das Retentat der dritten Stufe b1 entweder in den Feed zu a1 (K5) oder zu a2 (K6) rezykliert wird. Derartige Konfigurationen wurden ebenfalls nur selten beschrieben; siehe z.B. Lit. [8] und [9] sowie in der Patentliteratur US 6.168.649 B1 (K5 in Fig. 2 dargestellt) und WO 2012/000727 A1 (K5 in Abb. 8 dargestellt). In den Abb. 5 und 6 von WO 2012/000727 A1 werden zwei weitere

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

Ausführungsformen dreistufiger Permeatorsysteme gezeigt, bei denen - zum Unterschied zu K5 - jeweils das Permeat aus Stufe a2 (anstelle jenes aus a1) weiter gereingt wird, wofür mitunter ein dritter Kompressor zum Einsatz kommt.

[0012] K7 aus Fig. 3 hierin wird in Abb. 11 von WO 2012/000727 A1 (als System gemäß der dortigen Erfindung) gezeigt und stellt ein weiteres zu K5 ähnliches System mit drei Trennmembranen dar, umfasst jedoch keinen eigenen (zweiten) Kompressor vor dem Permeator z1. Wie auch dem Recherchenbericht zu WO 2012/000727 A1 entnehmen ist, war ein solches System K7 allerdings bereits aus US 6.565.626 B1 bekannt (siehe die dortige Fig. 2). In beiden Fällen wird jedenfalls das Permat aus der ersten Trennstufe a1 ohne weitere Druckbeaufschlagung dem Permeator z1 zugeführt, während das Retentat der Trennstufe a1 wiederum in der Stufe a2 weiter gereinigt wird. Deren Retentat wird schließlich als CH_4-reiches Gas gewonnen, während ihr (nahezu druckloses) Permeat rezykliert, mit dem Feed zu a1 vereinigt und dem ersten Kompressor zugeführt wird.

[0013] Eine solche Reinigung des Permeats einer Trennstufe ohne Druckbeaufschlagung durch eine weitere Membran wird auch als "Zwischenexpansionsschritt" bezeichnet, da der ohnehin schon unter einem verhältnismäßig geringen Druck stehende Permeat-Gasstrom durch eine weitere Trennmembran hindurch expandieren gelassen wird. Da in den Zwischenexpansionsstufen im Vergleich zu einem mittels eines Kompressors mit Druck beaufschlagten Permeator deutlich niedrigere Druckverhältnisse zwischen der Feed/Retentat-Seite und der Permeat-Seite erreicht werden, werden beträchtlich größere Membranflächen benötigt um die gewünschte Menge an Gas passieren zu lassen, d.h. zu trennen. Um weiters durch die Einführung einer Zwischenexpansionsstufe in ein Permeatorsystem überhaupt einen sichtbaren Effekt, d.h. eine höhere Gasreinheit im Permeat, erzielen zu können, ist es üblicherweise erforderlich, Membranen mit höherer Selektivitäten einzusetzen. Diese sind allerdings weniger permeabel/durchlässig, was einen noch höheren Bedarf an Membranfläche zu Folge hat. Aus diesem Grund ist es auf dem Fachgebiet üblich geworden, derartige Zwischenexpansionsstufen nicht als eigene Trennstufen anzusehen, was hierin zur besseren Übersicht auch durch die unterschiedliche Bezeichnung der Membran ("z" statt "a") ausgedrückt wird.

[0014] Für die Zwecke hierin werden daher nur solche Membranen als Trennstufe bezeichnet und gezählt, die einen direkt vorgeschalteten Kompressor aufweisen oder die ausschließlich mit dem Retentat einer vorhergehenden Trennstufe gespeist werden, das im Verhältnis zum entsprechenden Permeat unter einem deutlich höheren Druck steht. Übliche Verhältnisse zwischen retentat- und permeatseitigem Druck betragen zwischen etwa 5:1 und 50:1.

[0015] K8 aus Fig. 3 ist ein weiteres, aus US 6.565.626 B1 bekanntes Trennsystem mit Zwischenexpansionsschritt, wo das Permeat von Trennstufe a1 ohne Druckbeaufschlagung durch einen zusätzlichen Kompressor eine weitere Trennmembran z1 passieren gelassen wird. Deren Retentat wird wiederum rezykliert und mit dem Feed zu dem der ersten Trennstufe a1 vorgeschalteten Kompressor vermischt, während ihr Permeat in einem Permeator b1 weiter gereinigt wird, der von einem zweiten Kompressor gespeist wird. Dessen Permeat fällt als CO_2-reiches Gas an, während das Retentat rezykliert wird und gemeinsam mit dem Permeat von a1 den Feed für Membran z1 bildet.

[0016] Dieser Feed setzt sich daher aus einem relativ drucklosen Permeatstrom und einem Retentatstrom mit relativ höherem Druck zusammen. Die Membran z1 ist somit gemäß der gängigen und hierin zuvor erläuterten Definition nicht als "echte" eigene Trennstufe, sondern lediglich als Zwischenexpansionsstufe anzusehen. Es zeigt sich, dass für Systeme mit drei oder mehr Trennmembranen und ein, zwei oder mehr Kompressoren verschiedenste Möglichkeiten zur Trennung von Gasgemischen existieren, speziell, wenn zusätzlich noch Zwischenexpansionsstufen eingesetzt werden.

[0017] K9 in Fig. 13 stellt ein weiteres System nach dem Stand der Technik dar, das aus AT 507.891 A4 der Fa. Axiom bekannt ist (siehe die dortige Fig. 1) und bei dessen Entwicklung einer der vorliegenden Erfinder maßgeblich beteiligt war. Dieses Permeatorsystem K9 umfasst zwar vier Trennstufen (Bezugszeichen 5, 4, 1, 2), die als Paare 5+4 und 1+2 verschaltet sind, sowie zwei Kompressoren, allerdings handelt es sich dabei gewissermaßen um zwei hintereinander geschaltete Systeme K1, wobei das Permeat 4c der zweiten Trennstufe 4 eines aus den Trennstufen 5 und 4 bestehenden "ersten K1-Systems" zu einem aus den Trennstufen 1 und 2 bestehenden "zweiten K1-System" weitergeleitet wird. Die Permeate der jeweils ersten Trennstufen 5 bzw. 1 der beiden Paare 5/4 und 1/2 werden keiner weiteren Trennung unterzogen, sondern als "Offgas" ausgeleitet. Als Vorteil eines solchen Systems K9 gegenüber einem einfachen System K1 (siehe die dortige Fig. 4 und die Ausführungen auf Seite 7) wird in AT 507.891 A4 die Möglichkeit der kleineren Dimensionierung der Anlage genannt. Eine gegenüber K1 erhöhte Reinheit der Gasströme wird hingegen weder angestrebt noch überhaupt erwähnt.

[0018] Die bekannten Permeatorsysteme K1 bis K9 haben freilich allesamt den Nachteil, dass der Energieverbrauch nahezu exponentiell ansteigt, wenn Methanausbeuten über 95 % oder gar nahe 100 % erzielt werden sollen. Für K1 und K9 ist dies in Fig. 14 grafisch dargestellt. Für K5, K6 und K9 gibt es in der Literatur außerdem keinerlei Hinweise darauf, dass mit diesen Systemen Wertstoff- (d.h. CH_4-) Konzentrationen von < 1 % (v/v) im zu verwerfenden Permeat überhaupt erzielbar sind, was aber erforderlich wäre, um den Gasstrom als Abgas ("Offgas") an die Umgebung abgeben zu können, ohne ihn aufwändig reinigen zu müssen.

[0019] Für System K7, das nur einen einzigen Kompressor für zwei echte Trennstufen und eine Zwischenexpansionsstufe umfasst, beschreibt WO 2012/000727 A1 zwar in den dortigen Rechenbeispielen Trennungen von CH_4 und CO_2, bei denen Methangehalte im CO_2-reichen Gas von 0,5 % (v/v) oder weniger erreichbar sein sollen. Allerdings werden hierfür Membranen mit einer Selektivität von 45 herangezogen, und in der Beschreibung wird erwähnt, dass die Selektivität am besten sogar zwischen 45 und 80 liegen sollte. Konkrete Angaben zum Energieverbrauch fehlen gänzlich. Als Vergleichsbeispiel dient dasselbe Permeatorsystem K7, allerdings unter Verwendung von Membranen mit einer Selektivität von nur 20, was nachvollziehbarerweise ein deutlich schlechteres Resultat liefert.

[0020] In Bezug auf System K8 werden in den zahlreichen Ausführungsbeispielen von US 6.565.626 B1 im Wesentlichen Methan/Kohlendioxid-Trennungen (gegebenenfalls in Gegenwart weiterer Gase, vor allem Stickstoff) berechnet, wobei jedoch in allen Fällen von einer angestrebten Reinheit des Wertstoffs CH_4 von nur rund 96 % ausgegangen wird und mit Membranen einer Selektivität CO_2/CH_4 von 20 gerechnet wird. Im CO_2-reichen Gas finden sich dabei zwischen 12,6 % (Beispiel 41; System K7: zweistufig + Zwischenexpansion) bzw. 20,0 % (Beispiel 13; System K8: dreistufig + Zwischenexpansion) und 62,7 % (Beispiel 1; System K1: zweistufig) Methan wieder. Die Methanausbeuten sind mit bestenfalls 92% (in Beispiel 13) relativ gering, und die Verbesserung von Beispiel 13 gegenüber Beispiel 10, in dem ebenfalls System K8 zum Einsatz kommt, wobei jedoch sogar 35 % Methan im CO_2-reichen Gas enthalten sind, wird, wie in Beispiel 13 festgestellt wird, durch eine Vergrößerung der Membranflächen um etwa 23 % und eine Erhöhung der Kompressorleistung um mehr als 50 % teuer erkauft. Das System K8 wäre somit für derzeitige Anforderungen an Gasreinheit und Wirtschaftlichkeit ungeeignet.

[0021] Das vierstufige System K9 aus Fig. 13 schließlich benötigt zum Erreichen derselben Methanausbeuten bei Zielvorgaben von über 90 % sogar noch mehr Energie als das zweistufige System K1, wie ein Vergleich der Erfinder ergeben hat, der in Fig. 14 grafisch dargestellt ist. Dies ist anzunehmenderweise auf die Gegenwart des zweiten Kompressors sowie auf den Umstand zurückzuführen, dass die Permeate der jeweils ersten Trennstufen der beiden Paare nach nur einem Trennvorgang ohne weitere Reinigung abgelassen werden, so dass der überwiegende Hauptteil des anfänglich zugeführten Feedstroms wiederholt das zweite Trennstufenpaar durchlaufen muss.

[0022] Die obigen Nachteile der bekannten Permeatorsysteme zu überwinden, insbesondere den Energieverbrauch bei gleichzeitig hoher Trennleistung zu senken, war daher das Ziel der vorliegenden Erfindung.

OFFENBARUNG DER ERFINDUNG

[0023] Dieses Ziel erreicht die Erfindung durch Bereitstellung eines Permeatorsystems in Form einer Vorrichtung zur Trennung von im Wesentlichen drucklosen Gasgemischen unter Verwendung von Membran-Gaspermeation, umfassend zumindest zwei Trennstufen, die parallel oder in Serie geschaltet sein können, einen Kompressor zur Beaufschlagung des in einer Feedleitung zugeführten Gasgemischs mit Druck, gegebenenfalls einen zweiten Kompressor zur Beaufschlagung eines Permeats aus einer Trennstufe mit Druck, sowie zumindest eine Rückführungsleitung für zumindest ein Retentat und/oder Permeat einer Trennstufe, wobei die erfindungsgemäße Vorrichtung gekennzeichnet ist durch:

- zwei Paare von Trennstufen, die über je eine Leitung zur Weiterleitung des Retentats aus der jeweils ersten Trennstufe eines Paares in die zweite in Serie geschaltet sind;
- zwei Kompressoren zur Beaufschlagung des Feeds der jeweils ersten Trennstufe eines Paares mit Druck;
- eine Leitung zur Weiterleitung des Permeats der ersten Trennstufe eines ersten Paares zu dem das zweite Trennstufenpaar mit Druck beaufschlagenden Kompressor;
- je eine Leitung zum Abziehen des Retentats der jeweils zweiten Trennstufe der Paare;
- je eine Leitung zur Rezyklierung des Permeats der jeweils zweiten Trennstufe der Paare; und
- eine Leitung zum Abziehen des Permeats der ersten Trennstufe des zweiten Trennstufenpaares.

[0024] Mittels einer solchen Anordnung zweier Trennstufenpaare, deren Retentate jeweils an einer Komponente des Gasgemischs - hierin allgemein als Gas 1 bezeichnet-angereichert sind, ist es bei geeigneter Wahl der Membranen und Membranflächen nicht nur möglich, diese Komponente des Gemischs, sondern auch eine zweite Komponente - hierin als Gas 2 bezeichnet - in im Wesentlichen reiner Form zu erhalten, die im Permeat der ersten Trennstufe des zweiten Paares enthalten ist. Ist das zu trennende Gasgemisch beispielsweise ein grob vorgereinigtes Biomasse-Rohgas, mit Methan als Gas 1 und Kohlendioxid als Gas 2, wovon natürlich vor allem Methan als Wertstoff gereinigt werden soll, kann der so genannte "Methanschlupf', also der Methangehalt in dem als "Offgas" bezeichneten, kohlendioxidreichen Gas 2, stark reduziert werden, d.h. auf Werte unter 1 % (v/v) und sogar unter 0,5 % (v/v). Dies ermöglicht unter anderem ein einfaches Ablassen des Offgases in die Umgebung, und das ohne kostspielige Nachreinigung.

[0025] Dies wird dadurch ermöglicht, dass das Retentat der ersten Trennstufe des ersten Paares einer weiteren und ihr Permeat sogar zwei weiteren Trennstufen zugeführt werden, wobei zwei Permeate dieser Trennstufen rezykliert werden (und das dritte als Gas 2 abge-

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

lassen bzw. gewonnen wird). Auf diese Weise findet sich ein ganz besonders niedriger Anteil an Gas 1, nämlich durchwegs unter 1 % (v/v) und mitunter sogar unter 0,5 % (v/v), in Gas 2 wieder, während Gas 1 weiterhin in im Wesentlichen reiner Form erhalten werden kann. Im Vergleich zu Systemen nach dem Stand der Technik wird dabei der Energieverbrauch der Kompressoren signifikant gesenkt, wie die späteren Beispiele belegen.

[0026] Generell wird nämlich dem Permeatorsystem durch die gegenüber den meisten Systemen nach dem Stand der Technik zusätzlich vorgesehene, echte vierte Trennstufe der Permeate ein weiterer Freiheitsgrad hinzugefügt, durch den das Trennverfahren einfacher bezüglich des Energieverbrauchs optimiert werden kann. Gegenüber dem ebenfalls vierstufigen System K9 unterscheidet sich die vorliegende Erfindung dadurch ganz entscheidend, dass die Pemeate der jeweils ersten Trennstufen der beiden Paare zumindest einem weiteren Trennschritt unterzogen werden, so dass die Mengen an zu rezyklierendem Gas erheblich geringer gewählt werden können, was den Energieverbrauch enorm senkt. Wesentlich ist natürlich auch gemäß vorliegender Erfindung die geeignete Auswahl der Membranen und dabei vor allem der Membranflächen und der Flächenverhältnisse sowie der Selektivität der Membranen für die zu trennenden Gase. Dies wird in den späteren Beispielen näher ausgeführt.

[0027] Unter "im Wesentlichen drucklos" ist hierin ein Ausgangsdruck des zu trennenden Gasgemischs von typischerweise Atmosphärendruck, d.h. 0 bar (g), zu verstehen, wie er beispielsweise bei der Biomassevergärung in Biogasanlagen herrscht. In besonderen Fällen, z.B. bei Biomassevergasungsprozessen, kann das Gasgemisch mit Drücken von bis zu maximal 3-5 bar (g) anfallen. Speziell im Vergleich zu Erdgas, das typischerweise unter einem Druck von etwa 30 bis 150 bar steht, sind auch letztere (Bio-)Gasgemische, vom einem verfahrenstechnischen Gesichtspunkt aus gesehen, als (nahezu) drucklos zu bezeichnen.

[0028] In bevorzugten Ausführungsformen der Vorrichtung führt die Leitung zur Rezyklierung des Permeats der zweiten Trennstufe des ersten Paares zu dem das erste Paar mit Druck beaufschlagenden Kompressor zurück, so dass die in diesem Permeat enthaltenen Gase den vollständigen Trennprozess erneut durchlaufen können.

[0029] Dabei mündet die Leitung zur Rezyklierung des Permeats der zweiten Trennstufe des ersten Paares vorzugsweise vor dem das erste Paar mit Druck beaufschlagenden Kompressor in die Feedleitung für das zu trennende, drucklose Gasgemisch ein. Das heißt, dass der Feed und das rezyklierte Permeat, die beide im Wesentlichen drucklos sind, gemeinsam mit Druck beaufschlagt und in die erste Trennstufe des ersten Paares eingeleitet werden, wofür nur ein Kompressor erforderlich ist. Alternativ dazu kann das rezyklierte Permeat aber auch mittels eines zusätzlichen Kompressors mit Druck beaufschlagt und mit dem ebenfalls bereits mit Druck beaufschlagten Feed vermischt werden, was vorteilhaft ist, wenn der Feed des zu trennenden Gasgemischs bereits unter einem - wenn auch geringen - Druck stehend anfällt, z.B. bei Biomassevergasungsprozessen, und dieser Druck nicht durch das Vermischen mit dem praktisch drucklosen Rezyklat gesenkt werden soll. In diesen Fällen können Feed und Rezyklat gesondert voneinander mit Druck beaufschlagt und anschließend vermischt werden. Dabei sind die Drücke und Mengenströme natürlich so aufeinander abzustimmen, dass das Gemisch den für die erste Trennstufe erforderlichen Druck aufweist.

[0030] Die Leitung zur Rezyklierung des Permeats der zweiten Trennstufe des zweiten Paares führt gemäß vorliegender Erfindung entweder zu dem das zweite Paar mit Druck beaufschlagenden Kompressor, d.h. zur ersten Trennstufe des zweiten Paares, oder zu dem das erste Paar mit Druck beaufschlagenden Kompressor, d.h. zur ersten Trennstufe des ersten Paares zurück, oder kann auch in einem bestimmten Verhältnis geteilt werden und zu beiden Trennstufen zurückgeführt werden. Dies ermöglicht eine flexible Wahl der Membranen und der Flächenverhältnisse, da dieses Permeat der zweiten Trennstufe des zweiten Paares -je nach Verhältnis zwischen Gas 1 und Gas 2 darin - das gesamte Permeatorsystem oder nur das zweite Trennstufenpaar, oder auch anteilsmäßig beide, erneut passieren gelassen wird.

[0031] Wiederum werden die Rückführungsleitungen der rezyklierten Permeate vorzugsweise vor den jeweiligen Kompressoren mit den Feedleitungen zu den ersten Trennstufen der Paare kombiniert. In speziellen Fällen können jedoch auch zusätzliche Kompressoren für die rezyklierten Permeate vorgesehen sein, um diese mit dem notwendigen Druck zu beaufschlagen, bevor sie mit dem ebenfalls bereits unter Druck stehenden Feed der ersten Trennstufe des jeweiligen Paares vermischt werden.

[0032] In einem zweiten Aspekt betrifft die Erfindung ein entsprechendes Verfahren zur Trennung von im Wesentlichen drucklosen Gasgemischen mittels Membran-Gaspermeation unter Verwendung einer Vorrichtung gemäß dem ersten Aspekt der Erfindung wie oben beschrieben, wobei das Verfahren - in Analogie zu den Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung - Folgendes umfasst:

- das Leiten des Gasgemischs durch zwei Paare von Trennstufen, wovon jeweils die erste Trennstufe durch je einen Kompressor mit Druck beaufschlagt wird und die Retentate dieser ersten Trennstufen in die jeweils zweite Trennstufe weitergeleitet werden; wobei das Permeat der ersten Trennstufe des ersten Paares in den Feed der ersten Trennstufe des zweiten Paares eingeleitet wird oder diesen darstellt;
- das Rezyklieren der Permeate der jeweiligen zweiten Trennstufen der Paare;
- das Abziehen der an einer Komponente des Gasgemischs angereicherten Retentate der jeweiligen

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

zweiten Trennstufen; und

- das Abziehen des an einer anderen Komponente des Gasgemischs angereicherten Permeats der ersten Trennstufe des zweiten Paares. Die Vorteile sind dieselben wie oben für die erfindungsgemäße Vorrichtung beschrieben, insbesondere eine besonders hohe Reinheit der aufgetrennten Ströme der Gase 1 und 2 bei deutlich niedrigerem Energieverbrauch.

[0033] Das Permeat der zweiten Trennstufe des ersten Paares wird vorzugsweise zur ersten Trennstufe des ersten Paares rezykliert, wobei es besonders bevorzugt mit dem zu trennenden, im Wesentlichen drucklosen Gasgemisch vermischt wird, bevor das so erhaltene Gemisch mit Druck beaufschlagt wird, was nur einen Kompressor erfordert. Das Permeat der zweiten Trennstufe des zweiten Paares kann wiederum entweder zur ersten Trennstufe des zweiten Paares oder zur ersten Trennstufe des ersten Paares oder auch zu beiden rezykliert werden, um so das Verfahren je nach Beschaffenheit des zu trennenden Gases und apparativen Bedingungen des Systems zu optimieren.

[0034] Die Membranen der einzelnen Trennstufen sind dabei vorzugsweise aus Polymerfilm- und Keramikmembranen ausgewählt, da diese auf dem Gebiet der Gastrennung die besten Ergebnisse liefern. So sind etwa dichte Polymerschichten typischerweise für CO_2 durchlässiger als für CH_4 und werden daher häufig zur Trennung dieser beiden Gase eingesetzt. Zur Trennung korrosiver Gasgemische werden hingegen oft diesbezüglich widerstandsfähigere Membranen aus Keramik eingesetzt.

[0035] Die Anwendungsgebiete der Vorrichtung und des Verfahrens der Erfindung sind freilich nicht speziell eingeschränkt. Als bevorzugte Beispiele seien Biomassevergasung, gegebenenfalls unter Methanisierung, anaerobe Vergärung sowie Kombinationen aus Wasserelektrolyse und Methanisierung genannt.

[0036] Ein wesentliches Kriterium ist die Selektivität der Membranen für die damit zu trennenden Gase. Diese wird durch das Verhältnis der Durchtrittsgeschwindigkeiten zweier verschiedener Gase ausgedrückt und beträgt typischerweise zwischen 10 und 50, zumeist etwa 20, um brauchbare Ergebnisse in Bezug auf Trenneffizienz und Energiebedarf zu liefern, ohne den Energieverbrauch und die Kosten allzu stark ansteigen zu lassen. In den späteren Beispielen werden Membranen mit unterschiedlichen Selektivitäten berücksichtigt.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0037] Nachstehend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen näher beschrieben, in denen Folgendes dargestellt ist.

Die Fig. 1 bis 3 zeigen, wie zuvor erwähnt, Permeatorsysteme nach dem Stand der Technik mit zwei oder drei Trennstufen, wobei die Permeatorsysteme aus Fig. 3 zusätzlich eine Zwischenexpansionsstufe umfassen.

Fig. 4 zeigt einen Vergleich mehrerer Membranen unterschiedlicher Selektivitäten in einem einfachen Permeatorsystem nach dem Stand der Technik.

Die Fig. 5 und 6 zeigen zwei Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Permeatorsystems mit vier Trennstufen.

Die Fig. 7 bis 12 zeigen Vergleiche von erfindungsgemäßen Permeatorsystemen der Beispiele 1 bis 3 mit Systemen nach dem Stand der Technik.

Fig. 13 zeigt ein weiteres Permeatorsystem nach dem Stand der Technik.

Fig. 14 zeigt einen Vergleich der Systeme K1 und K9 nach dem Stand der Technik.

[0038] Es sei angemerkt, dass in den Fig. 5 und 6, die Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Vorrichtung zeigen und damit gleichzeitig das erfindungsgemäße Verfahren illustrieren, mit "P" und "R" sowohl die Leitungen, in denen die jeweiligen Permeate bzw. Retentate geführt werden, als auch die Gasströme selbst bezeichnet werden.

DETALLIERTE BESCHREIBUNG DER ERFINDUNG

[0039] In den Fig. 1 bis 3 sind, wie eingangs beschrieben, verschiedene Permeatorsysteme nach dem Stand der Technik mit 2 oder 3 Trennstufen und gegebenenfalls einer Zwischenexpansionsstufe dargestellt, wobei zur Veranschaulichung, wie auf dem Gebiet üblich, eine Trennung von CH_4 und CO_2 angenommen wurde, wie sie etwa bei einer Biogasaufbereitung vorzunehmen ist, um Methan als möglichst reines Produktgas zu gewinnen. Zum Zwecke des Vergleichs mit der vorliegenden Erfindung sind für diese bekannten Konfigurationen vor dem Eintritt in die erste Trennstufe Kompressoren vorgesehen, um einen drucklosen Feed verarbeiten zu können. Allerdings sind, wie ebenfalls eingangs erwähnt wurde, gar nicht alle diese Permeatorsysteme unter Bezug auf Biogas oder andere drucklose Gasfeeds beschrieben worden.

[0040] Der augenfälligste Unterschied der erfindungsgemäßen Permeatorsysteme, wie in den Fig. 5 und 6 dargestellt, zu den meisten bekannten Systemen besteht in der zusätzlichen, vierten Trennstufe, die gemäß obiger Definition und im Gegensatz zum bekannten System K8 eine "echte" vierte Trennstufe bildet, da sie ausschließlich mit unter einem relativ hohen Druck stehendem Retentat bzw. von einem direkt vorgeschalteten Kompressor gespeist wird. Formal könnte die erfindungsgemäße Ausführungsform aus Fig. 5 - wie auch die ebenfalls bereits bekannte Konfiguration K9 aus Fig.

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

13 - als Kombination zweier bekannter Systeme K1 angesehen werden, bei der das Permeat der ersten Trennstufe eines ersten Systems K1 in einem weiteren solchen System aufgetrennt wird. Jene aus Fig. 6 lässt sich hingegen nicht aus den in den Fig. 1 bis 3 dargestellten zwei- und dreistufigen Permeatorsystemen kombinieren, da kein einziges dieser Systeme eine Rezyklierung des Permeats einer dritten bzw. vierten Trennstufe zurück zur allerersten vorsieht. Auch lassen sich beide Ausführungsformen der Erfindung nicht als bloße Kombination bekannter Systeme K1 betreiben, da mit der echten vierten Trennstufe gegenüber dreistufigen Lösungen ein zusätzlicher Freiheitsgrad in das System eingeführt wird. Dies ermöglicht zwar einerseits eine bessere Optimierung und den Erhalt reinerer Produktgasströme bei gleichzeitig geringerem Energieverbrauch, erfordert aber andererseits auch eine exaktere Feinabstimmung der Druck- und Membranflächen-Verhältnisse, um den zusätzlichen apparativen und verfahrenstechnischen Aufwand zu rechtfertigen.

[0041] Der Hauptunterschied gegenüber dem System K9 aus Fig. 13 besteht darin, dass nicht das Permeat der zweiten Trennstufe des ersten Paares in einem zweiten Trennstufenpaar weiter aufgetrennt wird, sondern dieses Permeat vielmehr innerhalb des ersten Paares rezykliert wird und stattdessen das Permeat der allerersten Trennstufe dem zweiten Paar zugeführt wird. Dadurch durchläuft gemäß vorliegender Erfindung jeder Gasstrom zumindest zwei Trennstufen, während im System K9 das Permeat der allerersten Trennstufe gleich aus dem System ausgeschleust wird. Dies bedingt, dass dieses nicht weiter gereinigte allererste Permeat nur einen äußerst geringen Anteil des Feeds ausmachen darf, während der überwiegende Anteil des Feeds dem zweiten Trennstufenpaar zugeführt und innerhalb dessen oftmalig rezykliert werden muss, um überhaupt Reinheiten beider aus dem System abgezogener Gasströme von über 90 % erzielen zu können. Dies verschlingt im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung enorme Mengen an Energie, was durch einen Vergleich zwischen K1 und K9 in Fig. 14 belegt wird.

[0042] Wie die nun folgenden Beispiele zeigen, ist die Leistungsfähigkeit beider in den Zeichnungen dargestellten Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Permeatorsystems um ein Vielfaches besser als jene der bekannten Systeme.

Vergleichsbeispiel 1

[0043] In Fig. 4 sind mittels validierter Computermodellierung erhaltene Ergebnisse für das bekannte Permeatorsystem K1 aus Fig. 1 unter Verwendung von vier verschiedenen Membran-Paaren mit unterschiedlichen Selektivitäten für die Trennung von CH_4 und CO_2 grafisch dargestellt (vgl. Lit. [13] der vorliegenden Erfinder). Auf der x-Achse ist die Methanausbeute in Prozent des im zu trennenden Gasgemisch enthaltenen Methans aufgetragen. Auf der y-Achse ist auf der linken Seite die spezifische Kompressionsenergie in kWh/m^3 Gas und rechts der Gehalt an "Methan im Permeat", d.h. im CO_2-reichen Offgas, in % (v/v) angegeben, der sich entlang der eingezeichneten Diagonalen ändert.

[0044] Das Ziel jeder solcher Trennung ist eine hohe Methanausbeute bei niedrigem Energieverbrauch und gleichzeitig geringem Methangehalt im Offgas, vorzugsweise einem Methangehalt von maximal 1 % (v/v), um das Offgas möglichst ohne Nachreinigung in die Umgebung ablassen zu können. Dieses erwünschte Ergebnis wird durch die senkrechte "Ziellinie" dargestellt, die die Methangehalt-Diagonale bei 1 % (v/v) schneidet, was im vorliegenden Fall einer Methanausbeute von 99,5 % entspräche. Die Kurven in Fig. 4 zeigen die Werte für das Permeatorsystem K1 mit unterschiedlichen Selektivitäten der Membran-Paare von 10, 20, 35 und 50. Diese Werte bedeuten, dass Kohlendioxid 10-, 20-, 35- bzw. 50-mal schneller die Membran passiert als Methan. Für die Modellberechnung wurden jeweils zwei identische Membranen und für den vom einzigen Kompressor erzeugten Druck 10 bar angenommen. Die Größen- und Flächenverhältnisse der Membranen wurden bei der Berechnung variiert, woraus sich unterschiedliche Verhältnisse der Retentat- und Permeatströme ergaben. Dies bedeutet, dass in Abhängigkeit von den Membrandaten jeweils unterschiedliche Mengen an Gas rezykliert werden, was sich im Energieverbrauch niederschlägt. Zur Erzielung höherer Ausbeuten und Reinheiten ist es selbstverständlich notwendig, größere Gasmengen zu rezyklieren und erneut zu reinigen, wodurch der Energieverbrauch steigt.

[0045] Es zeigt sich, dass in diesem Vergleichsbeispiel mit dem Permeatorsystem K1 aus Fig. 1 die gewünschten Werte - bei einigermaßen realistischem Energieverbrauch-erst ab einer Membranselektivität von 20 erreichbar sind, wofür aber eine Energie von ca. 1,7 kWh/m^3 Gas erforderlich ist, da sehr große Mengen an Permeat rezykliert werden müssen. Selbst unter Verwendung von Membranen mit Selektivitäten von 35 und 50 sind immer noch 0,7 bzw. 0,5 kWh/m^3 erforderlich. Diese Werte entsprechen rund dem 6fachen, 3fachen bzw. 2,5fachen jener Energieverbrauchswerte, die für eine jeweils 95%ige Gewinnung des Methans notwendig sind, was durch die Anfangspunkte der Kurven auf der y-Achse gegeben ist. Unter diesen Anfangsbedingungen einer Membranselektivität von 20 wären allerdings noch knapp 9 % (v/v) Methan im Offgas enthalten, so dass in der Praxis sehr viel Energie für die Nachreinigung desselben erforderlich wäre.

[0046] Man erkennt also, dass in diesem System K1 zumindest Membranen mit Selektivität 35, besser mit Selektivität 50, eingesetzt werden müssen, um bei einigermaßen akzeptablem Gesamtenergieverbauch, d.h. unter Rezyklierung relativ geringer Gasvolumina, eine Methanausbeute von 99 % oder mehr erzielen zu können.

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

Beispiel 1 & Vergleichsbeispiele 2 bis 4

[0047] Eine erste Modellierung eines erfindungsgemäßen Permeatorsystems unter Verwendung zweier Paare von Trennstufen wie in Fig. 5 dargestellt (Beispiel 1; kurz B1) sowie dreier Vergleiche mit den herkömmlichen Permeatorsystemen K1 (Vergleichsbeispiel 2; V2), K3 (V3) und K4 (V4) aus Fig. 1 wurde mit folgenden Parametern durchgeführt:

Membranselektivität: 20; Kompressordruck: 10 bar (a); Rohgasdruck, permeatseitiger Druck: 1 bar (a)

[0048] Ziel war erneut ein Methangehalt im Offgas von maximal 1 % (v/v), was in diesem Fall einer Methanausbeute von knapp unter 99,4 % entspricht.

[0049] In Fig. 7 sind die computerberechneten Ergebnisse auf dieselbe Weise wie in Fig. 4 grafisch dargestellt. Beginnend mit einem für alle vier Permeatorsysteme praktisch gleichen Energieverbrauch von ca. 0,24 kWh/m^3 für eine Methanausbeute von 95 % steigt die erforderliche Energie für das System K1 in Vergleichsbeispiel 2 erneut rasch an und erreicht bei der gewünschten Ausbeute einen Wert von etwa 1 kWh/m^3.

[0050] Das System K3 besteht zwar ebenfalls nur aus zwei Trennstufen, allerdings wird hier nicht das Retentat der ersten Stufe a1, sondern deren Permeat in der zweiten Stufe b1 gereinigt, wofür ein zweiter Kompressor erforderlich ist. Das Retentat der zweiten Stufe b1 wird in den Feed von a1 zurückgeleitet und durchläuft das System somit erneut. Methan wird in diesem Fall nur als Retentat von a1 gewonnen.

[0051] K4 stellt ein dreistufiges System dar, in dem eine erste Trennstufe a1 zur Gewinnung des Methans im Retentat dient, während das Permeat von a1 in einem zweistufigen System gereinigt wird. K4 ist sozusagen ein System K1, dem eine Trennstufe vorgeschaltet ist. Methan wird hier im Retentat der ersten und der dritten Trennstufe gewonnen. Natürlich ist auch in diesem Fall ein zweiter Kompressor erforderlich.

[0052] Aus Fig. 7 ist zu erkennen, dass kaum Unterschiede zwischen K3 und K4 bestehen, d.h. die Vergleichsbeispiele 3 und 4 zeigen gegenüber Vergleichsbeispiel 2 eine erheblich bessere Trennleistung bei etwa gleichem Energieverbrauch, der bis ca. 97 % Methanausbeute nahezu gleich bleibt und sich bei den gewünschtenen knapp 99,4 % gegenüber den Ausgangswerten nicht wie in V2 verfünffacht, sondern nur etwa verdoppelt. Überraschend ist vor allem, dass der Unterschied zwischen V3 und V4 nur rund 10 % beträgt, obwohl System K4 eine zusätzliche, dritte Trennstufe umfasst.

[0053] Das erfindungsgemäße Permeatorsystem von Beispiel 1 zeigt beginnend bei etwa 97,5 % Methanausbeute einen erkennbar geringeren Energieverbrauch als die Vergleichsbeispiele 3 und 4 und ab etwa 98-98,5 % einen deutlich geringeren. Beim Zielpunkt hat der Energiebedarf gegenüber dem Ausgangswert lediglich um etwa ein Sechstel von 0,24 auf etwa 0,28 kWh/m^3 zugenommen. Die Permeatorsysteme der beiden Vergleichsbeispiele 3 und 4 liegen hier um etwa ein Drittel höher, nämlich bei etwa 0,44 bzw. knapp 0,40 kWh/m^3, was bedeutet, dass in Beispiel 1 gegenüber V2 und V3 zumindest 30 % der Energie eingespart werden können.

[0054] Dieses Resultat ist angesichts des geringen Unterschieds zwischen V3 und V4 überraschend, da nicht zu erwarten war, dass durch das Vorsehen einer vierten Trennstufe eine viel stärkere Verbesserung erzielbar ist als beim Übergang von zwei zu drei Trennstufen.

[0055] Fig. 8 zeigt den Fall, dass bei gleichbleibenden Modellierungsdaten dieser ersten Beispielsgruppe das Ziel von 1 % (v/v) Methan im Permeat zu 99 % Methanausbeute verändert wird. Dabei verschiebt sich gegenüber Fig. 7 die senkrechte "Ziellinie" um den entsprechenden Betrag nach links. Wie anhand der Lage des Schnittpunkts mit der Diagonalen zu erkennen ist, entspricht diese Vorgabe einem Restgehalt von etwa 1,4 % (v/v) Methan im Permeat. Die Unterschiede zu den drei Systemen nach dem Stand der Technik (wie auch jener zwischen den Systemen K3 und K4) fallen hier zwar etwas geringer aus, sind aber immer noch erheblich: Auch bei diesen "reduzierten" Ausbeute- und Reinheitsanforderungen können gegenüber V3 und V4 ca. 20 % der Energie eingespart werden.

[0056] Fig. 9 zeigt den umgekehrten Fall zu Fig. 8, nämlich gegenüber Fig. 7 leicht "verschärfte" Zielvorgaben, d.h. eine Methanausbeute von 99,5 %, was einem Methangehalt im Permeat von nur knapp 0,8 % (v/v) entspricht. Dieses Ziel ist mit System K1 in V2 nicht bzw. nur mit einem exorbitanten Energieverbrauch unter Rezyklierung des größten Teils des Gasfeeds zu erreichen. Die Systeme K3 und K4 der Vergleichsbeispiele 3 und 4 erreichen die Vorgabe zwar, benötigen hierfür aber Energien von etwa 0,55 bzw. 0,50 kWh/m^3 Gas, während das erfindungsgemäße System aus Fig. 5 mit knapp 0,3 kWh/m^3 auskommt. Dies stellt eine Energieersparnis von 45 % bzw. 40 % gegenüber dem Stand der Technik dar.

Beispiel 2 & Vergleichsbeispiele 5 bis 7

[0057] Analog zu Beispiel 1 wurde eine Trennung unter Verwendung der Permeatorsysteme K1, K3 und K4 nach dem Stand der Technik als V5, V6 und V7 sowie des erfindungsgemäßen Systems aus Fig. 5 (B2) computermodelliert, wobei allerdings Membranen mit einer Selektivität von 50 anstelle von 20 eingesetzt wurden und die Zielkonzentration von Methan im Offgas bei 0,5 % (v/v) angesetzt wurde. Die Ergebnisse sind in Fig. 10 grafisch dargestellt.

[0058] In dieser Beispielsgruppe startet das System von V5, d.h. Permeatorsystem K1, auf der y-Achse (bei 95 % Methanausbeute) mit einem etwas geringeren Energieverbrauch als die anderen drei Systeme. Bei etwa 98 % liegen alle vier Systeme gleichauf, darüber steigt der Energiebedarf von V5 allerdings erneut stark an und

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

beträgt beim Zielpunkt etwa das 3,5fache des Ausgangswerts.

[0059] Beispiel 2 und die Vergleichsbeispiele 6 und 7 liegen vom Startpunkt weg bis etwa 99,2 % Methanausbeute gleichauf, darüber treten aber erneut merkliche Vorteile für das Permeatorsystem der Erfindung zutage, was am Endpunkt eine Energieersparnis von rund 15-20 % gegenüber V6 und V7 ergibt. Zwischen diesen beiden Permeatorsystemen nach dem Stand der Technik, also den Systemen K3 und K4, existieren erneut kaum Unterschiede, hier sogar nur ca. 5 % Differenz im Energieverbrauch.

[0060] Erhöht man die Zielvorgaben analog zu Beispiel 1, d.h. verschiebt man die senkrechte "Ziellinie" zu höheren Methan-Ausbeuten und -Restgehalten hin nach rechts, treten die Vorteile der Erfindung erneut noch viel deutlicher zutage.

Beispiel 3 & Vergleichsbeispiele 8 bis 10

[0061] Die Modellierung aus Beispiel 1 mit Membranen der Selektivität 20 und einer Zielkonzentration von maximal 1 % (v/v) Methan im Offgas, was wiederum knapp 99,4 % Methanausbeute entspricht, wurde wiederholt, wobei in diesem Fall nicht der Energieverbrauch, sondern die Membranfläche die Messgröße von Interesse war. Die Ergebnisse sind in Fig. 11 grafisch dargestellt.

[0062] Der Kurvenverlauf ähnelt logischerweise jenem in Fig. 7 und zeigt erneut die Unzulänglichkeit von System K1 in V8 für die gesetzten Ziele. Allerdings tritt in dieser Beispielsgruppe der Unterschied zwischen den Permeatorsystemen K3 und K4 in V9 und V10 ein wenig deutlicher zutage als zuvor beim Energieverbrauch. Dennoch ist die durch die Vorrichtung und Verfahrensführung gemäß vorliegender Erfindung in Beispiel 3 erzielbare Verbesserung gegenüber K3 und K4 weiterhin deutlich zu erkennen. So erfordert im vorliegenden Beispiel 3 ein Permeatorsystem der vorliegenden Erfindung wie in Fig. 4 dargestellt um rund 500 bzw. 700 m^2 kleinere Membranflächen als die Vergleichsbeispiele 9 und 10, was erneut eine Ersparnis von etwa 15-20 % gegenüber den Systemen K3 und K4 darstellt.

[0063] In Fig. 12 ist schließlich jener Fall dargestellt, bei dem für die Systeme von Beispiel 3 und die Vergleichsbeispiele 8 bis 10 die Zielvorgabe auf 99,5 % Methanausbeute, d.h. einem Methan-Restgehalt im Offgas von ca. 0,7 % (v/v) eingestellt wurde. Die für das erfindungsgemäßen System von Beispiel 3 benötigte Membranfläche ändert sich dabei kaum, nämlich nur von ca. 2550 zu ca. 2600 m^2, die Ersparnis gegenüber K4 steigt dabei jedoch von rund 500 auf etwa 700 m^2 und gegenüber K3 sogar von rund 700 auf knapp 1100 m^2. Die beiden Systeme der Vergleichsbeispiele 9 und 10 erfordern somit für die gleiche Trennleistung wie das erfindungsgemäße System aus Fig. 5 um 42 % bzw. 27 % größere Membranflächen.

Beispiel 4

[0064] Die Ergebnisse mehrerer Vergleiche der beiden Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Permeatorsystems gemäß Fig. 5 und Fig. 6 zeigten, dass diese Systeme bei analog zu oben durchgeführten Simulationen kaum unterschiedliche Simulationsdaten produzierten. Die Unterschiede waren tatsächlich so gering, dass sie in ähnlichen Diagrammen wie oben beschrieben nicht grafisch darstellbar sind. Offenbar bewirkt der durch die vierte Trennstufe eingeführte zusätzliche Freiheitsgrad und die daraus resultierende erhöhte Trennleistung, dass es keine signifikante Rolle spielt, ob das Permeat der vierten Trennstufe b2 nur das zweite oder auch das erste Paar Trennstufen erneut passiert.

[0065] Zusammenfassend stellt die vorliegende Erfindung somit ein Permeatorsystem und ein damit durchzuführendes Verfahren zur Trennung von im Wesentlichen drucklosen Gasgemischen bereit, die gegenüber dem Stand der Technik einen viel geringeren Energieverbrauch bewirken und deutlich kleinere Membranflächen bzw. -selektivitäten erfordern.

LITERATURVERWEISE

[0066]

[1] W. J. Schell, C. D. Houston, "Use of Membranes for Biogas Treatment", Energy Progress 3, 96-100 (1983).

[2] R. Rautenbach, W. Dahm, "Oxygen and methane enrichment - a comparison of module arrangements in gas permeation", Chemical Engineering & Technology 10(1), 256-261 (1987).

[3] R. Rautenbach, K. Welsch, "Treatment of landfill gas by gas permeation - pilot plant results and comparison to alternatives", Desalination 90(1-3), 193-207 (1993), ISSN 0011-9164.

[4] S. A. Stern, B. Krishnakumar, S. G. Charati, W. S. Amato, A. A. Friedman, D. J. Fuess, "Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant", Journal of Membrane Science 151(1), 63-74 (1998), ISSN 0376-7388.

[5] M. Miltner, A. Makaruk, H. Bala, M. Harasek, "Biogas Upgrading for Transportation Purposes - Operational Experiences with Austria's first Bio-CNG Fuelling Station", Chemical Engineering Transactions 18, 617-622 (2009).

[6] B. D. Bhide, S. A. Stern, "Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. II. Effects of operating conditions, economic parameters, and membrane properties", Journal of Membrane Science 81 (3), 239-252 (1993), ISSN 0376-7388.

[7] R. W. Spillman, "Economics of gas separation membranes", Chemical Engineering Progress 85, 41-62 (1989).

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

[8] R. Qi, M. A. Henson, "Optimization-based design of spiralwound membrane systems for CO2/CH4 separations", Separation and Purification Technology 13(3), 209-225 (1998), ISSN 1383-5866.
[9] A. K. Datta, P. K. Sen, "Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas", Journal of Membrane Science 283(1-2), 291-300 (2006), ISSN 0376-7388.
[10] J. Xu, R. Agrawal, "Gas separation membrane cascades. I. One-compressor cascades with minimal exergy losses due to mixing", Journal of Membrane Science 112, 115-128 (1996), ISSN 0376-7388.
[11] R. Agrawal, J. Xu, "Gas separation membrane cascades. II. Two-compressor cascades", Journal of Membrane Science 112(2), 129-146 (1996), ISSN 0376-7388.
[12] B. D. Bhide, S. A. Stern, "Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions", Journal of Membrane Science 81(3), 209-237 (1993), ISSN 0376-7388.
[13] A. Makaruk, M. Miltner, M. Harasek, "Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute", Separation and Purification Technology 74(1), 83-92 (2010), ISSN 1383-5866.

Patentansprüche

1. Vorrichtung zur Trennung von im Wesentlichen drucklosen Gasgemischen unter Verwendung von Membran-Gaspermeation, umfassend zumindest zwei Trennstufen, die parallel oder in Serie geschaltet sein können, einen Kompressor zur Beaufschlagung des in einer Feedleitung zugeführten Gasgemischs mit Druck, gegebenenfalls einen zweiten Kompressor zur Beaufschlagung eines Permeats aus einer Trennstufe mit Druck, sowie zumindest eine Rückführungsleitung für zumindest ein Retentat und/oder Permeat einer Trennstufe,
gekennzeichnet durch

   - zwei Paare von Trennstufen (a1, a2; b1, b2), die über je eine Leitung (R_{a1}; R_{b1}) zur Weiterleitung des Retentats aus der jeweils ersten Trennstufe (a1; b1) eines Paares in die zweite (a2; b2) in Serie geschaltet sind;
   - zwei Kompressoren (c1, c2) zur Beaufschlagung des Feeds der jeweils ersten Trennstufe (a1; b1) eines Paares mit Druck;
   - eine Leitung (P_{a1}) zur Weiterleitung des Permeats der ersten Trennstufe (a1) eines ersten Paares (a1, a2) zu dem das zweite Trennstufenpaar (b1, b2) mit Druck beaufschlagenden Kompressor (c2);
   - je eine Leitung (R_{a2}; R_{b2}) zum Abziehen des Retentats der jeweils zweiten Trennstufe (a2; b2) der Paare;
   - je eine Leitung (P_{a2}; P_{b2}) zur Rezyklierung des Permeats der jeweils zweiten Trennstufe (a2; b2) der Paare; und
   - eine Leitung (P_{b1}) zum Abziehen des Permeats der ersten Trennstufe (b1) des zweiten Trennstufenpaares (b1, b2).

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leitung (P_{a2}) zur Rezyklierung des Permeats der zweiten Trennstufe (a2) des ersten Paares zu dem das erste Paar (a1, a2) mit Druck beaufschlagenden Kompressor (c1) zurückführt.

3. Vorrichtung nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leitung (P_{a2}) zur Rezyklierung des Permeats der zweiten Trennstufe (a2) des ersten Paares vor dem das erste Paar (a1, a2) mit Druck beaufschlagenden Kompressor (c1) in die Feedleitung des zu trennenden Gasgemischs einmündet.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Leitung (P_{b2}) zur Rezyklierung des Permeats der zweiten Trennstufe (b2) des zweiten Paares zu dem das zweite Paar (b1, b2) mit Druck beaufschlagenden Kompressor (c2) und/oder zu dem das erste Paar (a1, a2) mit Druck beaufschlagenden Kompressor (c1) zurückführt.

5. Verfahren zur Trennung von im Wesentlichen drucklosen Gasgemischen mittels Membran-Gaspermeation unter Verwendung einer Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, Folgendes umfassend:

   - das Leiten des Gasgemischs durch zwei Paare von Trennstufen (a1, a2; b1, b2), wovon jeweils die erste Trennstufe (a1; b1) durch je einen Kompressor (c1; c2) mit Druck beaufschlagt wird und die Retentate dieser ersten Trennstufen (a1; b1) in die jeweils zweite Trennstufe (a2; b2) weitergeleitet werden; wobei das Permeat der ersten Trennstufe (a1) des ersten Paares (a1, a2) in den Feed der ersten Trennstufe (b1) des zweiten Paares (b1, b2) eingeleitet wird oder diesen darstellt;
   - das Rezyklieren der Permeate (P_{a2}, P_{b2}) der jeweiligen zweiten Trennstufen (a2, b2) der Paare;
   - das Abziehen der an einer Komponente des Gasgemischs angereicherten Retentate (R_{a2}, R_{b2}) der jeweiligen zweiten Trennstufen (a2, b2); und
   - das Abziehen des an einer anderen Komponente des Gasgemischs angereicherten Permeats (P_{b1}) der ersten Trennstufe (b1) des zweiten Paares (b1, b2).

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

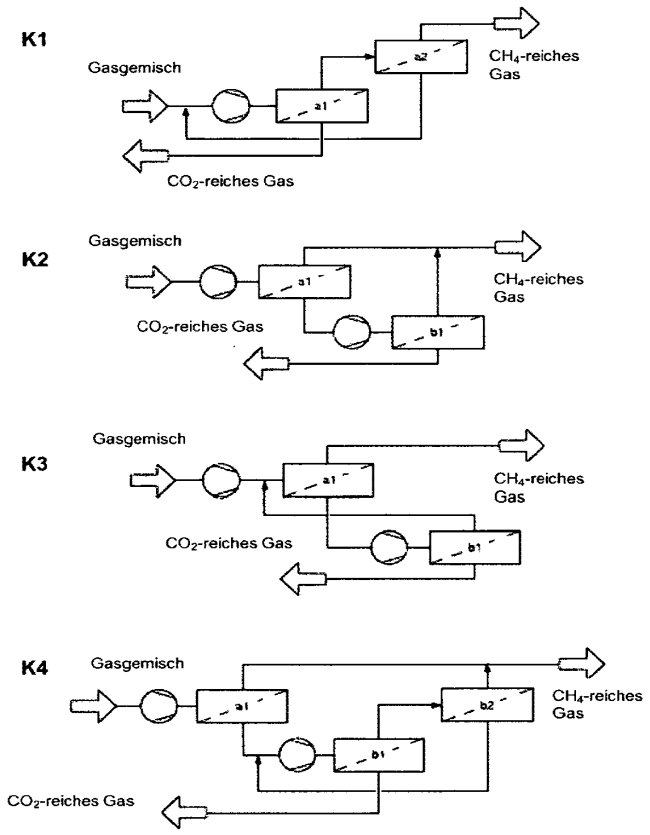
6. Verfahren nach Anspruch 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Permeat (P_{a2}) der zweiten Trennstufe (a2) des ersten Paares (a1, a2) zur ersten Trennstufe (a1) des ersten Paares rezykliert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Permeat (P_{a2}) der zweiten Trennstufe (a2) des ersten Paares (a1, a2) mit dem zu trennenden, im Wesentlichen drucklosen Gasgemisch vermischt wird, wonach das so erhaltene Gemisch mit Druck beaufschlagt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** das Permeat (P_{b2}) der zweiten Trennstufe (b2) des zweiten Paares (b1, b2) zur ersten Trennstufe (b1) des zweiten Paares (b1, b2) rezykliert wird und/oder zur ersten Trennstufe (a1) des ersten Paares (a1, a2) rezykliert wird.

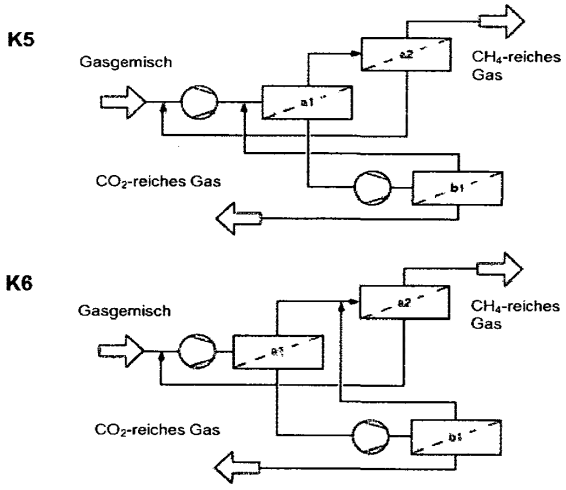
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4 oder Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Membranen der einzelnen Trennstufen aus Polymerfilm- und Keramikmembranen ausgewählt sind.

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



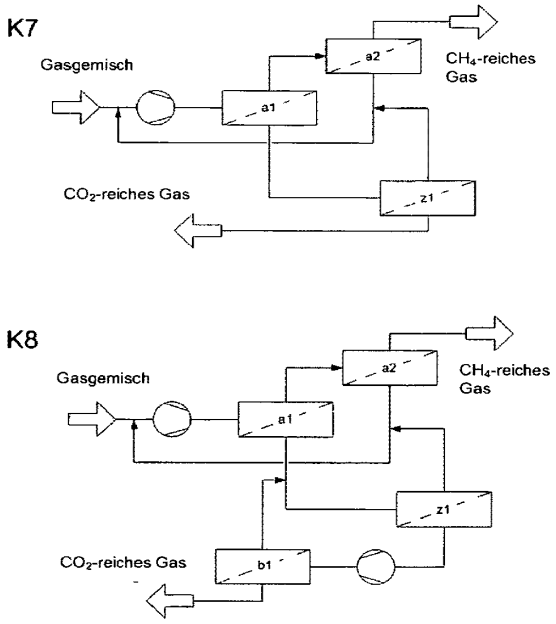
Figur 1

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



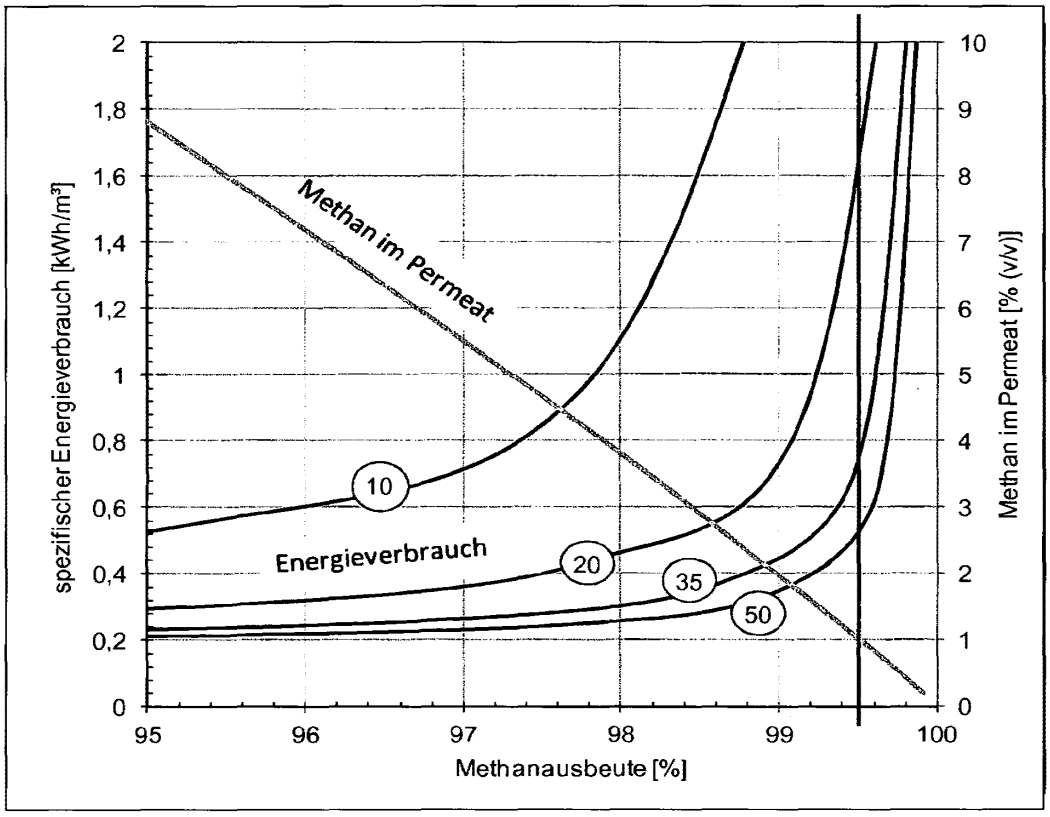
Figur 2

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



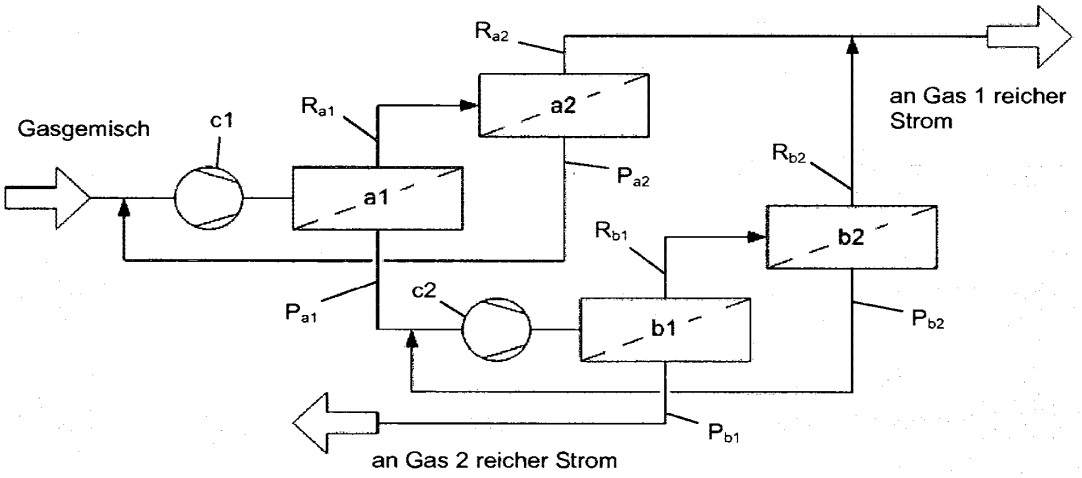
Figur 3

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



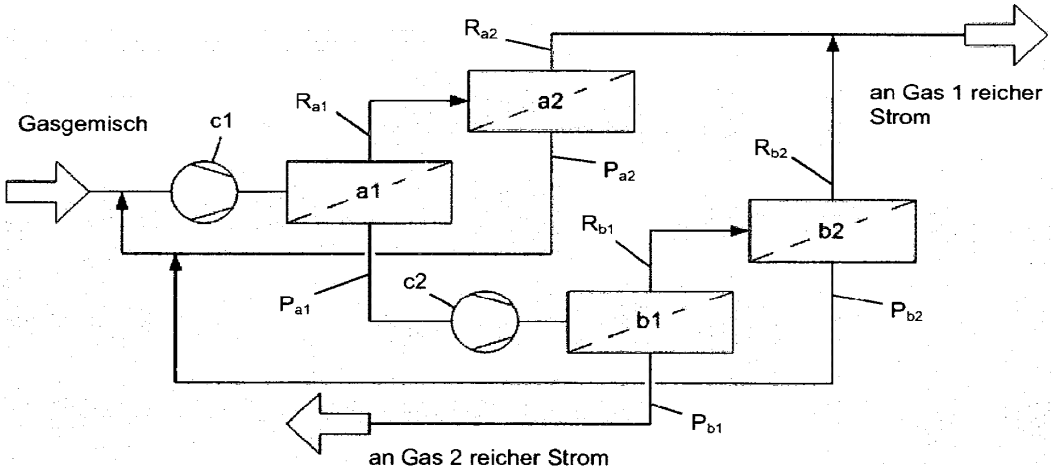
Figur 4

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



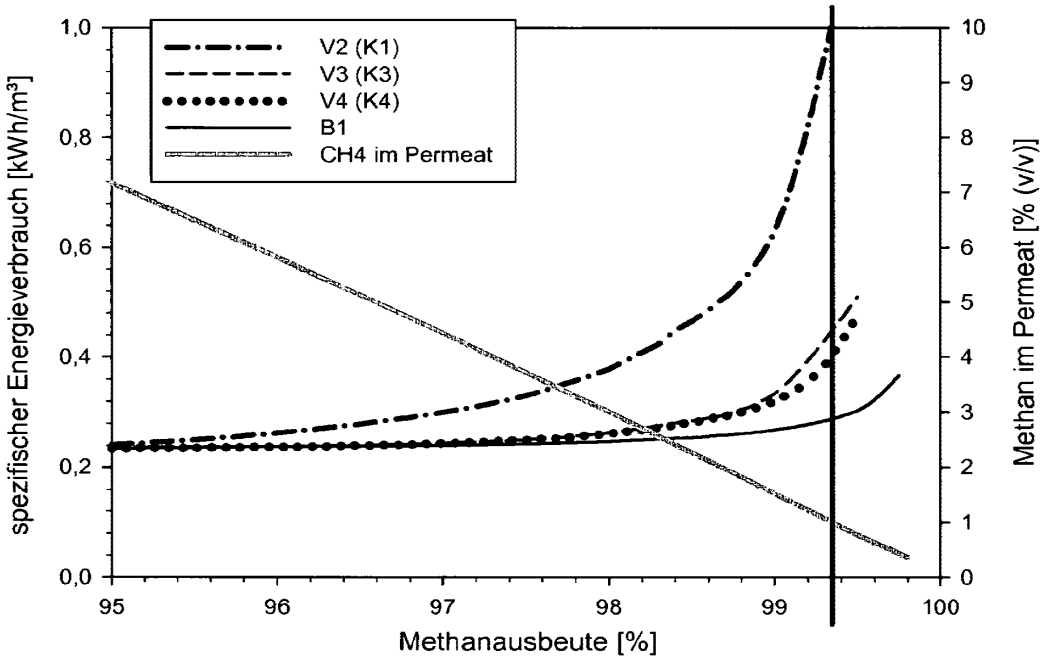
Figur 5

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



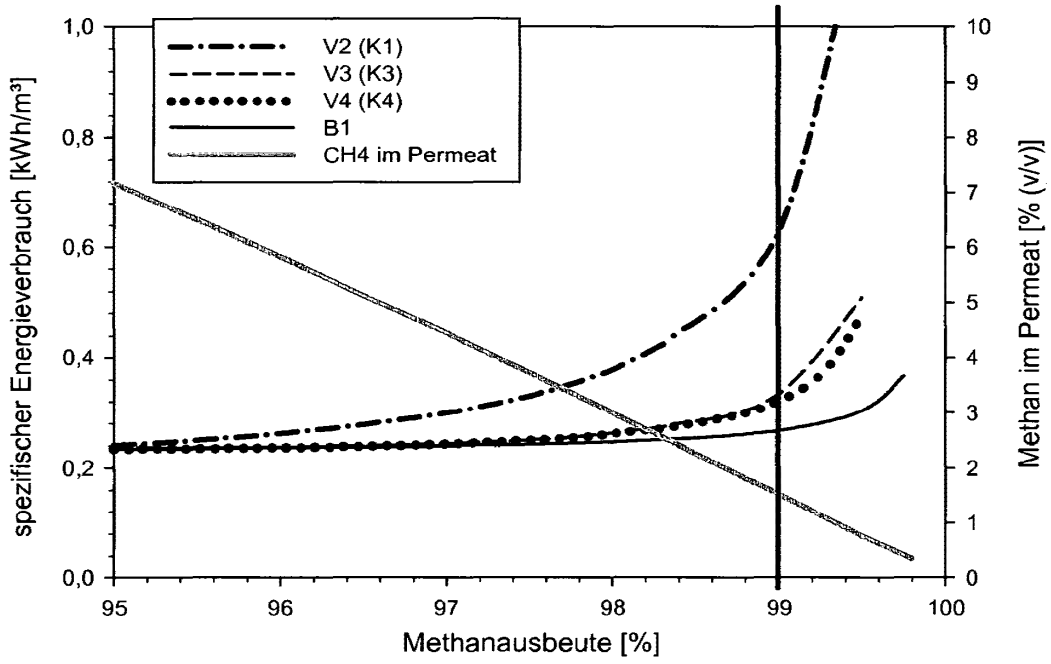
Figur 6

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



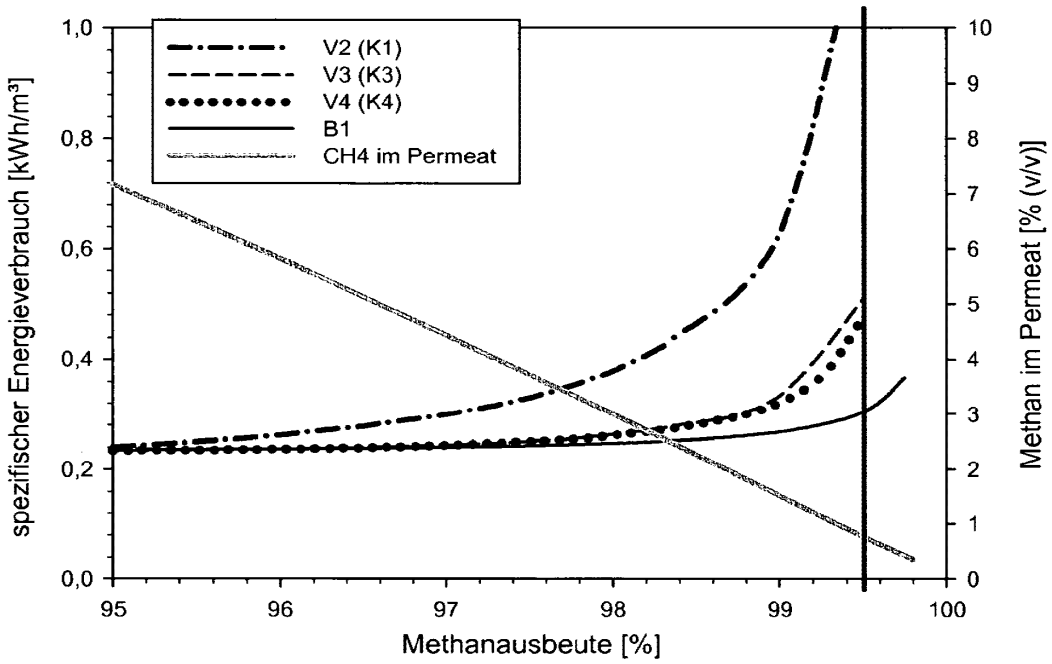
Figur 7

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



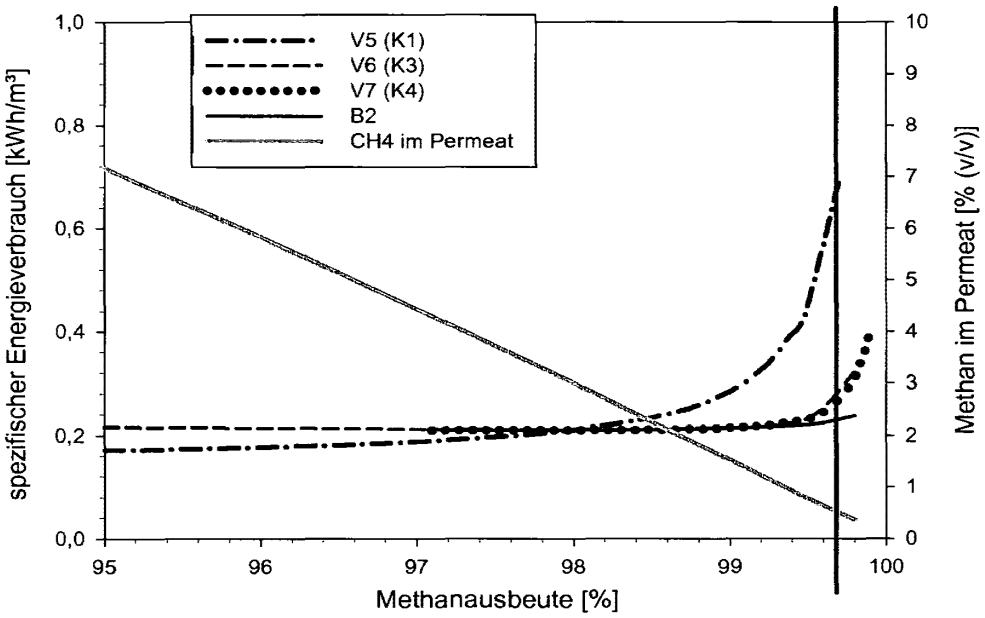
Figur 8

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



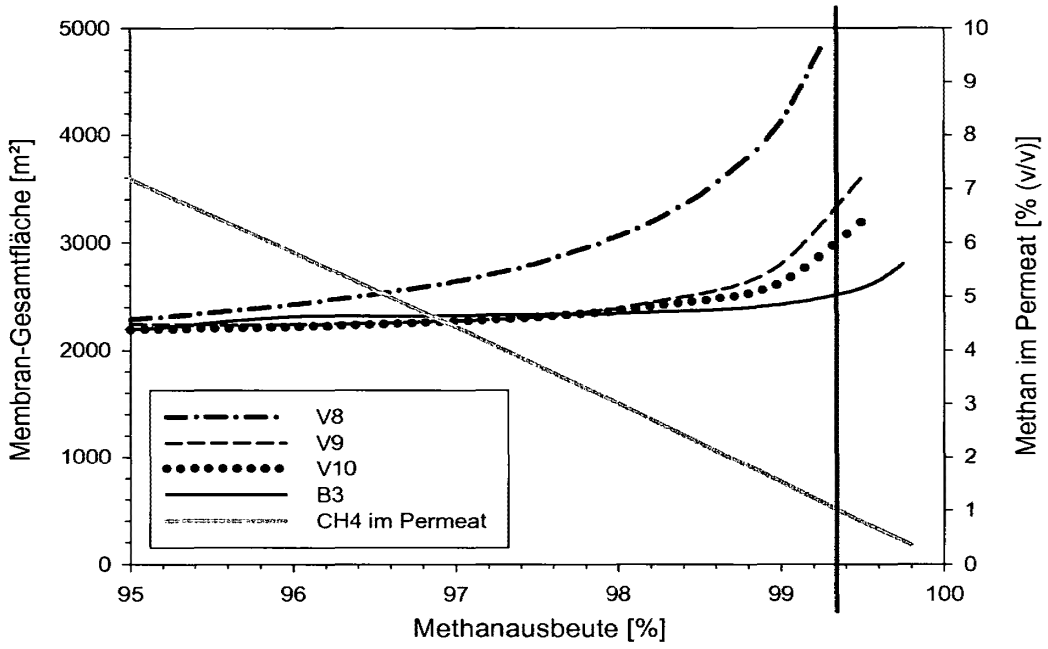
Figur 9

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



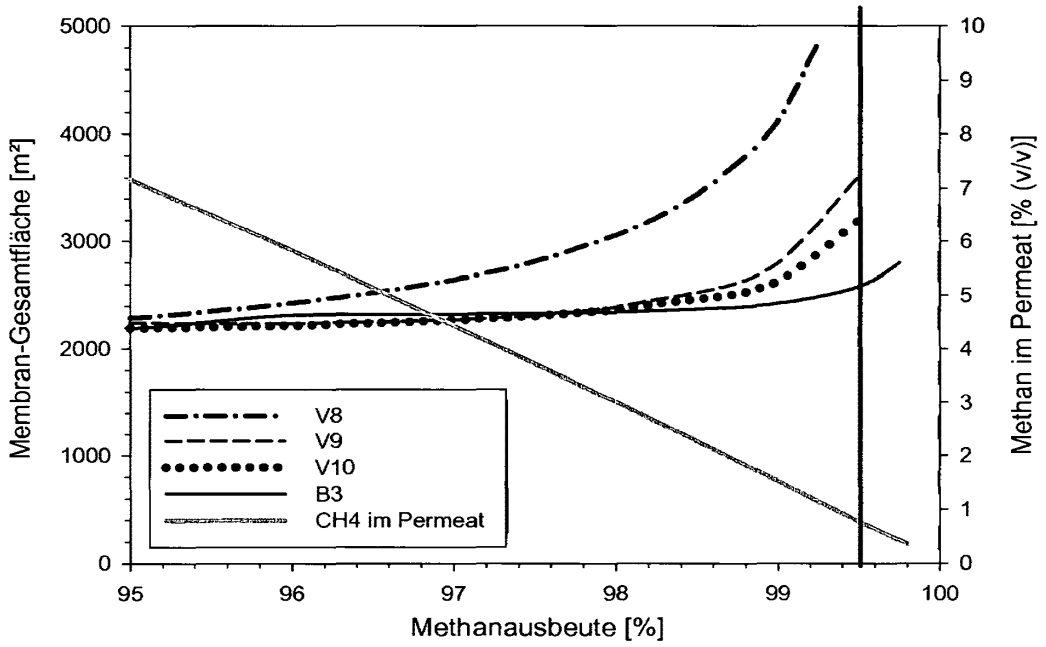
Figur 10

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



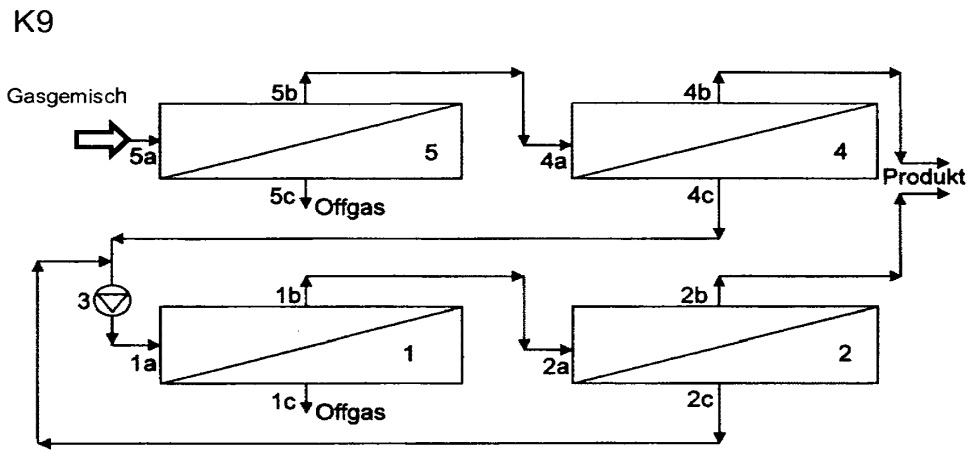
Figur 11

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



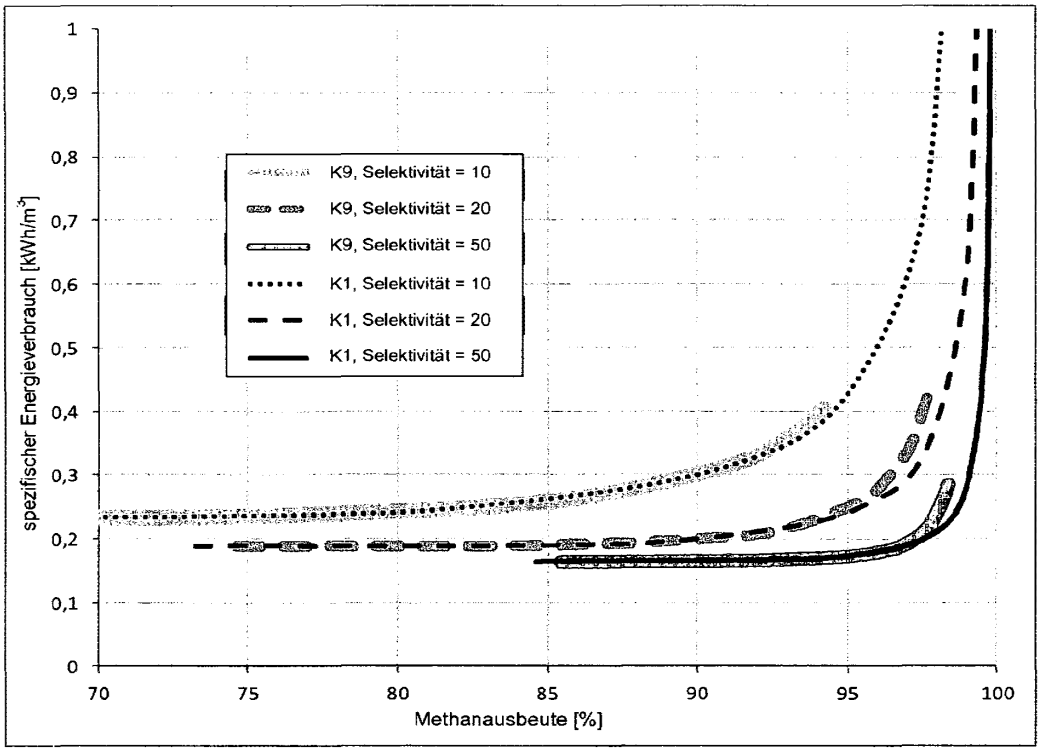
Figur 12

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



Figur 13

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>



Figur 14

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 13 19 4642

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2007/125537 A1 (LOKHANDWALA KAAEID A [US] ET AL) 7. Juni 2007 (2007-06-07) * Absätze [0077], [0083], [0104] - [0141]; Abbildungen 2,3 *	1-9	INV. B01D53/22
A	US 2004/004040 A1 (COLLING CRAIG W [US] ET AL) 8. Januar 2004 (2004-01-08) * Absätze [0044] - [0051]; Abbildungen 1,2 *	1-9	
A	US 2011/041687 A1 (DIAZ ZAIDA [US] ET AL) 24. Februar 2011 (2011-02-24) * Absatz [0039]; Abbildung 2 *	1-9	

RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)

B01D

Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt

Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer
München	19. Februar 2014	Persichini, Carlo

KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE

X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet
Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie
A : technologischer Hintergrund
O : nichtschriftliche Offenbarung
P : Zwischenliteratur

T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze
E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
D : in der Anmeldung angeführtes Dokument
L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument

& : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR. EP 13 19 4642

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

19-02-2014

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2007125537 A1	07-06-2007	KEINE	
US 2004004040 A1	08-01-2004	AU 2003247716 A1	19-01-2004
		EP 1515790 A2	23-03-2005
		ES 2388918 T3	19-10-2012
		US 2004000513 A1	01-01-2004
		US 2004004040 A1	08-01-2004
		WO 2004002609 A2	08-01-2004
		ZA 200410341 A	22-02-2006
US 2011041687 A1	24-02-2011	AU 2009203714 A1	16-07-2009
		CA 2711478 A1	16-07-2009
		EA 201001114 A1	30-12-2010
		US 2011041687 A1	24-02-2011
		WO 2009087156 A1	16-07-2009

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- US 6168649 B1 **[0011]**
- WO 2012000727 A1 **[0011] [0012] [0019]**
- US 6565626 B1 **[0012] [0015] [0020]**
- AT 507891 A4 **[0017]**

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- **W. J. SCHELL ; C. D. HOUSTON.** Use of Membranes for Biogas Treatment. *Energy Progress,* 1983, vol. 3, 96-100 **[0066]**
- **R. RAUTENBACH ; W. DAHM.** Oxygen and methane enrichment - a comparison of module arrangements in gas permeation. *Chemical Engineering & Technology,* 1987, vol. 10 (1), 256-261 **[0066]**
- **R. RAUTENBACH ; K. WELSCH.** Treatment of landfill gas by gas permeation - pilot plant results and comparison to alternatives. *Desalination,* 1993, vol. 90 (1-3), ISSN 0011-9164, 193-207 **[0066]**
- **S. A. STERN ; B. KRISHNAKUMAR ; S. G. CHARATI ; W. S. AMATO ; A. A. FRIEDMAN ; D. J. FUESS.** Performance of a bench-scale membrane pilot plant for the upgrading of biogas in a wastewater treatment plant. *Journal of Membrane Science,* 1998, vol. 151 (1), ISBN 0376-7388, 63-74 **[0066]**
- **M. MILTNER ; A. MAKARUK ; H. BALA ; M. HARASEK.** Biogas Upgrading for Transportation Purposes - Operational Experiences with Austria's first Bio-CNG Fuelling Station. *Chemical Engineering Transactions,* 2009, vol. 18, 617-622 **[0066]**
- **B. D. BHIDE ; S. A. STERN.** Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. II. Effects of operating conditions, economic parameters, and membrane properties. *Journal of Membrane Science,* 1993, vol. 81 (3), ISSN 0376-7388, 239-252 **[0066]**
- **R. W. SPILLMAN.** Economics of gas separation membranes. *Chemical Engineering Progress,* 1989, vol. 85, 41-62 **[0066]**
- **R. QI ; M. A. HENSON.** Optimization-based design of spiralwound membrane systems for CO2/CH4 separations. *Separation and Purification Technology,* 1998, vol. 13 (3), ISSN 1383-5866, 209-225 **[0066]**
- **A. K. DATTA ; P. K. SEN.** Optimization of membrane unit for removing carbon dioxide from natural gas. *Journal of Membrane Science,* 2006, vol. 283 (1-2), ISSN 0376-7388, 291-300 **[0066]**
- **J. XU ; R. AGRAWAL.** Gas separation membrane cascades. I. One-compressor cascades with minimal exergy losses due to mixing. *Journal of Membrane Science,* 1996, vol. 112, ISSN 0376-7388, 115-128 **[0066]**
- **R. AGRAWAL ; J. XU.** Gas separation membrane cascades. II. Two-compressor cascades. *Journal of Membrane Science,* vol. 112 (2), ISSN 0376-7388, 129-146 **[0066]**
- **B. D. BHIDE ; S. A. STERN.** Membrane processes for the removal of acid gases from natural gas. I. Process configurations and optimization of operating conditions. *Journal of Membrane Science,* 1993, vol. 81 (3), ISSN 0376-7388, 209-237 **[0066]**
- **A. MAKARUK ; M. MILTNER ; M. HARASEK.** Membrane biogas upgrading processes for the production of natural gas substitute. *Separation and Purification Technology,* 2010, vol. 74 (1), ISSN 1383-5866, 83-92 **[0066]**

BNSDOCID: <EP_____2735355A1_I_>

(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
5. Januar 2012 (05.01.2012)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/000727 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/22 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/058636

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. Mai 2011 (26.05.2011)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10168121.1 1. Juli 2010 (01.07.2010) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK FIBRES GMBH** [AT/AT]; Werkstrasse 3, A-4860 Lenzing (AT).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **UNGERANK, Markus** [AT/AT]; Münzbacherstraße 22, A-4320 Perg (AT). **BAUMGARTEN, Goetz** [DE/DE]; Reinhard-Freericks-Str. 20, 45721 Haltern am See (DE). **PRISKE, Markus** [DE/DE]; Brassertstraße 129, 45768 Marl (DE). **ROEGL, Harald** [AT/AT]; Mühlbachgasse 20, A-4702 Wallern an der Trattnach (AT).

(74) Anwalt: **WOLF, Oliver**; Evonik Degussa GmbH, DG-IPM-PAT, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (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, CL, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) Title: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR TRENNUNG VON GASEN

(57) Abstract: The invention relates to a specific apparatus, more particularly a chain of gas separation membrane modules, for separation of gas mixtures into two fractions each of elevated purity.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft eine spezielle Vorrichtung, insbesondere Verkettung von Gasseparationsmembranmodulen, zur Auftrennung von Gasgemischen in zwei Fraktionen von jeweils erhöhter Reinheit.

WO 2012/000727 A1

BNSDOCID: <WO____2012000727A1_I_>

Verfahren zur Trennung von Gasen

Die Erfindung betrifft eine spezielle Vorrichtung, insbesondere Verkettung von Gasseparationsmembranmodulen, zur Auftrennung von Gasgemischen in zwei Fraktionen von jeweils erhöhter Reinheit.

Mittels einer Gasseparationsmembran können Gasgemische aufgrund unterschiedlicher Permeabilitäten (= Stoffstrom pro Zeiteinheit, Fläche, Differenzdruck und Schichtdicke) der Einzelgase in einem Kunststoff getrennt werden. Die Kunststoffe werden im Allgemeinen zu Hohlfasern oder Flachmembranen verarbeitet. Die Membrane zeichnen sich durch eine sehr dünne Trennschicht an der Oberfläche der Membran aus, sodass die Permeanz (= Stoffstrom pro Zeiteinheit, Fläche und Differenzdruck) der Membran möglichst groß ist.

Das mit einer Membran im einfachen Durchtritt erreichbare Trennergebnis ist neben der Selektivität der Membran vom Druckverhältnis zwischen Hochdruck- und Niederdruckseite der Membran abhängig. Je größer das Druckverhältnis ist, desto besser ist das maximal erzielbare Trennergebnis.

Im Bereich geringer Druckverhältnisse verlaufen die Kurven für die verschiedenen Selektivitäten dicht beieinander (siehe Abbildung 1). Das Trennergebnis wird in diesem Bereich durch das Druckverhältnis bestimmt. Dieser Bereich wird daher als „drucklimitiert" bezeichnet. Im Bereich hoher Druckverhältnisse ist das Trennergebnis kaum noch durch das

Druckverhältnis beeinflussbar. Dieser Bereich wird als „selektivitätslimitiert" bezeichnet.

Literaturbekannt sind eine Reihe von Membranverschaltungen für die Trennung von Gasen. In Baker, IndEngChemRes, Natural Gas Processing with Membranes, 47 (2008) findet sich eine ausführliche Auflistung verschiedener bekannter Verschaltungen. So lassen sich am Beispiel der Trennung von Methan (Retentatgas) und CO_2 (Permeatgas) mit einem einfachen einstufigen Membrantrennschritt gemäß Abb. 2 zwar hohe Reinheiten im Produktstrom (98% CH_4) erreichen. Die Qualität des permeatseitigen Abgasstroms ist dabei jedoch nicht beeinflussbar und von geringer Reinheit (44% CO_2). Entsprechend groß ist der Schlupf bzw. Verlust von Methan.

Bei einer einstufigen Verschaltung mit Rückführung (Abb. 3) lassen sich die Reinheiten leicht erhöhen. Das grundsätzliche Problem der geringen Retentatgasausbeute und der Permeatgasqualität lässt sich damit jedoch nicht lösen.

Für höhere Permeatreinheiten und höheren Ausbeuten der zurückgehaltenen Komponente sind eine Reihe mehrstufiger Verschaltungen bekannt. In einer einfach permeatgestuften Verschaltung mit Rekompression und Rückführung des ersten Permeats (Abb. 4) können Permeatreinheit (86%) und Methanausbeute verbessert werden.

Tritt die besser permeierende Komponente in erhöhten Konzentrationen (30%) auf so kann literaturgemäß eine Verschaltung nach Abb. 5 vorteilhaft sein. Es werden zwei

permeatgasreiche Ströme (82% CO2, 93% CO2) und ein retentatgasreicher Strom (82% CH4) erzeugt.

Bhide (MemSci, Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas, 1998) zeigt einen dreistufigen Prozess für die Entfernung von Sauergasen aus Erdgas (Abb. 6). Der zu behandelnde Gasstrom wird in einer vorgeschalteten Membran einer Grobreinigung unterzogen. Das druckseitig verbleibende vorgereinigte Erdgas wird über eine weitere Membran geführt. Retentatseitig entsteht der Zielproduktstrom, das um die Sauergase abgereicherte Erdgas. Der permeatseitige, sauergasangereicherte Strom wird komprimiert und einer weiteren Membranstufe zugeführt. Das Retentat dieser Stufe wird auf das Druckniveau der vorgeschalteten Stufe verdichtet und vor diese rezirkuliert. Mit diesem zusätzlichen energetischen und finanziellen Aufwand soll die Ausbeute von Methan erhöht werden. Nachteilig an dieser Verschaltung sind die Aufwendungen für die Kompressoren sowie die unzureichenden Reinheiten des sauergasangereicherten Stroms.

Chenar (MemSci Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow, 2008) beschreibt einen permeatgestuften Prozess mit Rekompression (Abb. 7). Nachteilig an dieser Verschaltung sind die stark begrenzten Reinheiten des Retentatgases sowie der zusätzliche Aufwand für die Rekompression.

Die EP0 799 634 offenbart eine Verschaltung gemäß Abb. 8. Nachteilig ist jedoch ein zusätzlicher potentieller Eintrag

von Öl oder Wasser als Dicht- und Schmiermittel, zusätzliche hohe Investmentkosten, erhöhter Energieverbrauch durch zusätzliche Kompression sowie erhöhte Ausfallwahrscheinlichkeit durch die beweglichen Teile.

Nachteilig an den oben genannten Verfahren sind die zusätzliche Rekompression und die weiterhin deutlich zu geringen Reinheiten von Retentatgas im Gesamtretentatstrom sowie die unzureichenden Ausbeuten des Retentatgases im Retentatstrom.

Abb. 9 zeigt eine, insbesondere für die Aufbereitung von Biogas häufig vorgeschlagene und auch umgesetzte Technologie (Air Liquide und Harasek). Offenbart ist eine retentatgestufte Verschaltung mit Permeatrückführung aus der zweiten Stufe.

Die TU Eindhoven entwickelte eine intern gestufte Verschaltung, welche Methanreinheiten von mehr als 90% ermöglicht (siehe Abb. 10). Nachteilig an dieser Verschaltung ist die ungenügende Reinheit des Retentatgases.

In der EP 0 603 798 ist eine mehrstufige Verschaltung zur Erzeugung von Stickstoff offenbart. Der Nachteil an diesem Verfahren ist die unzureichende Reinheit der permeierenden Komponente sowie der Einsatz von mindestens zwei Kompressoren.

EP0695574 offenbart eine Verschaltung mit teilweiser Nutzung eines Permeatstroms als Sweepstrom für die Erzeugung eines möglichst reinen Retentats. Nachteilig an diesem Verfahren ist die unzureichende Qualität des Gesamtpermeats.

In US5753011 wird ein Verfahren offenbart bei der durch Kombination von permeatgestuften Membrantrennschritten und Druckwechseladsorption PSA hohe Reinheiten für zwei Produktströme erreicht werden. Nachteilig an diesem Verfahren ist der Einsatz einer aufwendigen PSA.

In EP1634946 ist ein Verfahren zur Aufbereitung von Biogas offenbart. Darin ist eine thermische Verwertung des Methans aus dem Methan abgereicherten Stroms beschrieben. Nachteilig sind die hohen Kosten und der Verlust des Gases.

In EP0596268 sind schließlich verschiedene Verschaltungen zur Erzeugung von drei verschiedenen Gaszusammensetzungen offenbart.

In der US 6,565,626 B1 und der US 6,168,649 B1 werden jeweils Membrantrennverfahren mit drei Membrantrennstufen offenbart, wobei ein Retentat- und ein Permeatstrom der Stufen 2 bzw. 3 zum Rohgasstrom zurückgeführt wird.

Nachteilig an den aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren ist, dass entweder eine hohe Reinheit des Permeatgases oder eine hohe Reinheit des Retentatgases erzielt werden kann. Für das gleichzeitige Erzielen von hohen Reinheiten von Permeatgas und Retentatgas, wie es zum

Beispiel bei der Aufbereitung und Einspeisung von Biogas in das Erdgasnetz durch die hohen Anforderungen an die Methanreinheit und durch die Begrenzung des Methanschlupfs notwendig ist, gibt es keine Verfahren, die ohne eine Rekompressionseinheit oder ohne eine weitere Aufreinigung des Permeat- oder Retentatstromes (z.B. thermische Nachverbrennung des Permeatstroms oder Druckwechseladsorption für den Retentatstrom) auskommen.

Ausgehend von diesem Stand der Technik bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin Vorrichtungen sowie Verfahren zur Trennung und Aufreinigung von Gasgemischen bereitzustellen, welche die Nachteile der Verfahren und Vorrichtungen des Standes der Technik nicht oder nur in verringertem Maße aufweisen. Insbesondere sollen Verfahren und Vorrichtungen bereitgestellt werden, welche gleichzeitig Permeatgas und Retentatgas in hohen Reinheiten liefern. In einer weiteren speziellen Aufgabe soll dieses Verfahren und diese Vorrichtung von den Invest- und Betriebskosten vorteilhaft sein und / oder eine einfachere Verfahrensführung ermöglichen.

In einer nächsten speziellen Aufgabe soll ein möglichst universell einsetzbares/-bare Verfahren/Vorrichtung für beliebige Gasgemische bereitgestellt werden. Insbesondere soll es möglich sein, Gasströme aufzutrennen, die bei der Herstellung von Biogas und Erdgas anfallen bzw. die Kohlendioxid und Methan in Gegenwart anderer Gase wie Wasser, Wasserstoff, Schwefelwasserstoff enthalten.

Eine weitere spezielle Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es ein Verfahren bzw. eine Vorrichtung bereitzustellen, die es ermöglicht Methan-enthaltende Rohgasströme aufzureinigen, mit einer - im Vergleich zu den Verfahren des Standes der Technik, bei gleichem Durchsatz - verringerten Methanemission und somit einer verringerten Umweltbelastung durch dieses starke Treibhausgas.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Ansprüche, Beschreibung, Beispiele und Abbildungen.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die Vorrichtung gemäß Anspruch 1 bzw. einem der davon abhängigen Ansprüche reine Ströme von Permeat und Retentat liefern kann, ohne dass mehr als ein Kompressor benötigt wird oder der Permeat- oder Retentatstrom weiter durch andere Methoden aufgereinigt werden muss. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglicht somit gleichzeitig Permeat- und Retentartströme in hoher Reinheit zu erzielen. Die Investitionskosten für die Anlage sind niedrig, sie kommt ohne zusätzliche nachgeschaltete Aufreinigungsverfahren aus. Es gelang somit mit einem reinen Membrantrennverfahren die gestellten Aufgaben zu lösen.

Gegenstand der vorliegenden Ansprüche sind daher die/das in den Ansprüchen 1 bis 12 bzw. 13 bis 18 beanspruchte und in der nachfolgenden Beschreibung, den Beispielen und Abbildungen 11 bis 13 näher definierte Vorrichtung bzw. Verfahren.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Detail beschrieben. Zuvor werden einige wichtige Begriffe definiert.

Der Quotient der Permeanzen der Einzelgase ergibt die **Selektivität** der Membran zur Trennung bezüglich der zwei Gase und gibt somit an wie gut die Membran ein Gasgemisch bezüglich der beiden Komponenten auftrennen kann. Als **Permeat** wird der gesamte auf der Niederdruckseite der Membran, Membranmodule oder Membrantrennschritts anfallende Strom bezeichnet.

Als **Permeatgas** wird/werden die jeweils an der Membran, an dem Membranmodul, oder im Membrantrennschritt im **Permeatstrom** gegenüber den jeweiligen Eintrittsstrom angereicherten Komponente/Komponenten bezeichnet.

Als **Retentat** wird der Gesamte auf der Hochdruckseite der Membran, Membranmodule oder Membrantrennschritts anfallende Strom bezeichnet, der nicht durch die Membran hindurch tritt.

Als **Retentatgas** wird/werden die jeweils an der Membran, an dem Membranmodul, oder im Membrantrennschritt im **Retentatstrom** gegenüber den jeweiligen Eintrittsstrom angereicherten Komponente/Komponenten bezeichnet.

Rohgas bzw. **Rohgasgemisch** bzw. **Rohgasstrom (17)** bezeichnet ein Gasgemisch aus mindestens zwei Gasen bzw. einen Strom dieses Gasgemisches, das/der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung aufgetrennt werden soll.

Feedstrom (5) bezeichnet einen Gasstrom, der der Feedstromtrennstufe (1) zugeführt wird. Dieser Strom kann zu

der Durchführung des Verfahrens dem Rohgasstrom (17) bzw. dem durch einen Kompressor komprimierten Rohgasstrom entsprechen. Nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) bzw. des dritten Retentatstroms (10) setzt sich der Feedstrom (5) aus den Gasen des Rohgasstrom (17), des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10) zusammen. Der Feedstrom (5) kann dabei erzeugt werden in dem die Ströme (9) und (10) entweder beide mit dem unkomprimierten Rohgasstrom (17) oder beide mit dem komprimierten Rohgasstrom oder einer mit dem unkomprimierten und einer mit dem komprimierten Rohgasstrom vermischt werden oder in dem die Ströme (9) und/oder (10) im Kompressor mit dem Rohgasstrom (17) vermischt werden. Kombinationen der zuvor beschriebenen Varianten sind von der vorliegenden Erfindung mit umfasst.

Feedstromtrennstufe (1) bezeichnet eine Membrantrennstufe zur Auftrennung des Feedstroms (5) in einen ersten Permeat- und einen ersten Retentatstrom (6) bzw. (7).

Retentattrennstufe (2) bezeichnet eine Membrantrennstufe die gleich oder unterschiedlich zur Feedstromtrennstufe (1) aufgebaut sein kann, zur Auftrennung des ersten Retentatstroms (7) in einen zweiten Permeat- und einen zweiten Retentatstrom (9) bzw. (8).

Permeattrennstufe (3) bezeichnet eine Membrantrennstufe die gleich oder unterschiedlich zur Feedstromtrennstufe (1) bzw. Retentattrennstufe (2) aufgebaut sein kann, zur Auftrennung des ersten Permeatstroms (6) in einen dritten Permeat- und einen dritten Retentatstrom (11) bzw. (10).

Anhand der nachfolgend beschriebenen bevorzugten und speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der bevorzugten und besonders geeigneten Ausführungen sowie der Zeichnungen und Beschreibungen der Zeichnungen wird die Erfindung lediglich exemplarisch näher erläutert, d. h. sie ist nicht auf diese Ausführungs- und Anwendungsbeispiele oder auf die jeweiligen Merkmalskombinationen innerhalb einzelner Ausführungsbeispiele beschränkt.

Einzelne Merkmale, die im Zusammenhang mit konkreten Ausführungsbeispielen angeben und/oder dargestellt sind, sind nicht auf diese Ausführungsbeispiele oder die Kombination mit den übrigen Merkmalen dieser Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern können im Rahmen der technischen Möglichkeiten, mit jeglichen anderen Varianten, auch wenn sie in den vorliegenden Unterlagen nicht gesondert behandelt sind, kombiniert werden.

Gleiche Bezugszeichen in den einzelnen Figuren und Abbildungen der Zeichnungen bezeichnen gleiche oder ähnliche oder gleich oder ähnlich wirkende Komponenten. Anhand der Darstellungen in der Zeichnung werden auch solche Merkmale deutlich, die nicht mit Bezugszeichen versehen sind, unabhängig davon, ob solche Merkmale nachfolgend beschrieben sind oder nicht. Andererseits sind auch Merkmale, die in der vorliegenden Beschreibung enthalten, aber nicht in der Zeichnung sichtbar oder dargestellt sind, ohne weiteres für einen Fachmann verständlich.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung, siehe beispielhaft Abbildungen 11 bis 13, beinhaltet eine Verkettung von drei Membrantrennstufen. Jede Stufe besteht aus einem oder mehreren physikalischen Gasseparationsmodulen, die innerhalb einer Stufe parallel und/oder seriell verschaltet sind. Als Triebkraft für die Gasauftrennung in den Modulen wird eine Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite in den jeweiligen Membrantrennstufen erzeugt. Die Partialdruckdifferenz kann entweder mittels eines Kompressors (4), welcher auf der Feedseite der Feedstromtrennstufe (1) angeordnet ist und/ oder mittels zumindest einer, bevorzugt einer oder zwei Vakuumpumpe(n)(in den Abb. 11 bis 13 nicht dargestellt)bevorzugt auf der Permeatseite der Retentattrennstufe (2) im zweiten Permeatstrom (9) und/oder auf der Permeatseite Permeattrennstufe (3) in dritten Permeatstrom (11), erzeugt werden. Ggf. kann es vorteilhaft sein in einer oder mehrerer der Membrantrennstufen die Partialdruckdifferenz durch einen permeatseitigen Spülgasstrom zu erzeugen bzw. zu verstärken.

In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung bringt ein Kompressor (4) das Rohgasgemisch bzw. das Gasgemisch aus dem Rohgasstrom (17) und dem zweiten Permeatstroms (9) und/oder dem dritten Retentatstroms (10), auf den gewünschten Druck im Bereich von 5 bis 100 bar, vorzugsweise jedoch auf einen Druck von 9 bis 75 bar. Der erhaltene Feedstroms (5) wird in die Feedstromtrennstufe (1) eingeleitet. In der Feedstromtrennstufe (1) wird eine Vortrennung des Rohgasgemisches in leichter permeierende Komponenten (Permeatgas), die zu einem großen Teil ins

Permeat der ersten Stufe gelangen und weniger schnell permeierende Komponenten (Retentatgas), die von der Membran vorwiegend zurückgehalten und sich im Retentat anreichern, erhalten.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet ist, dass die Konzentration mindestens eines Permeatgases der Feedstromtrennstufe (1), nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10), im Feedstrom (5)erhöht wird, bevorzugt um mindestens 2%, besonders bevorzugt um mindestens 3% und ganz besonders bevorzugt um 3 bis 40%, jeweils im Vergleich zur Konzentration im Rohgasstrom (17). Die Erhöhung kann von der Zusammensetzung des Rohgasstromes (17)abhängen und ist besonders ausgeprägt bei niedrigen Konzentrationen eines Permeatgases (10 bis 20%). In der Regel beträgt die Konzentrationserhöhung eines der Permeatgase zwischen 2 und 15% besonders bevorzugt zwischen 3 und 8 %, wenn der Gehalt des Permeatgases im Rohgasstrom (17) zwischen 30 und 70% beträgt. Die Erfinder haben nämlich herausgefunden, dass die Ausbeute des gesamten Prozesses an Retentatgas zunimmt und damit der Verlust an Retenatgas abnimmt, wenn die Konzentration des Permeatgases in der Feedstromtrennstufe (1) erhöht wird. Bei gleichem Stufentrennschnitt (=Verhältnis Permeatstrom zu Feedstrom der betrachteten Stufe) gelangt deutlich weniger Permeatgas ins Permeat der Feedstromtrennstufe (1), wenn die Konzentration mindestens einer in der Feedstromtrennstufe (1) leichter permeierenden Komponente A oder eines Permeatgases A im Feedstrom (5)

erhöht wird. Analog wurde eine Erniedrigung festgestellt, wenn die Konzentration der Komponente A oder eines Permeatgases A im aufzureinigenden Feedstrom (5) sich verringert. So beträgt der Stufentrennschnitt für eine Konzentration von 50% einer Komponente A oder eines Permeatgases A im aufzureinigenden Feedstrom (5) zwischen 10 und 60%, vorzugsweise zwischen 15 und 55% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 50 %. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung daher derart ausgestaltet, dass der Gehalt an Permeatgas(en) der Feedstromtrennstufe (1) im Feedstrom (5) bei größer gleich 40 Vol. %, bevorzugt mehr als 50 Vol.% und ganz besonders bei mehr als 55 Vol. % bezogen auf das Volumen des Feedstroms (5), nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10), liegt.

Durch diese Konzentrationserhöhung der Permeatgase im Feedstrom (5) wird wie bereits erläutert die Effizienz der Feedstromtrennstufe (1) erhöht, was wiederum zur Folge hat, dass weniger Retentatgas B in den ersten Permeatstrom (6) gelangt. Dies erhöht wiederum die Effizienz der Permeattrennstufe (3) und sorgt dafür, dass auch hier weniger unerwünschtes Retentatgas in den dritten Permeatstrom (10) gelangt. Insbesondere bei der Trennung von methanhaltigen Rohgasen führt dies zu dem Vorteil, dass die unerwünschten Emissionen des klimaschädlichen Methans deutlich reduziert werden konnten.

Allgemein kann man sagen, dass in der Feedstromtrennstufe (1) bevorzugt 20 bis 100%, besonders bevorzugt 40 bis 70 % der Komponente A oder eines Permeatgases A vom Feedstrom (5) in das Permeat übergehen.

Das Retentat der Feedstromtrennstufe (1) wird, optional mit Druckminderung durch ein optional vorhandenes Druckminderventil (12) oder mit Druckerhöhung, mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt, in der die Feinreinigung erfolgt. Auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2), d.h. im zweiten Retentatstrom (8), befindet sich bevorzugt ein Druckminderventil (13), mittels dessen der Druck im System aufrecht und konstant gehalten werden kann. Der Gehalt der schwerer permeierenden Komponenten oder eines Retentatgases B wird in der Retentattrennstufe (2) weiter erhöht, sodass der Gehalt an Komponente B oder eines Retentatgases B im zweiten Retentatstrom (8) mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95% und besonders bevorzugt mehr als 97% beträgt. In einer besonders bevorzugten Variante zeichnet sich dass erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung somit dadurch aus, dass mindestens 95%, bevorzugt mindestens 97%, besonders bevorzugt mindestens 99% und ganz besonders bevorzugt mindestens 99,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17)in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den zweiten Retentatstrom (8) ausgeschleust werden.

Der Stufentrennschnitt der Retentattrennstufe (2) beträgt bei einer Konzentration der Komponente A oder eines

Permeatgases A von 50% im ersten Retentatstrom (7) zwischen 10 und 60%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 %.

Das Permeat der Retentattrennstufe (2) wird mittels des zweiten Permeatstroms (9) rückgeführt, dem Feedstrom (5) zugeführt und wiederaufbereitet. Dies kann - wie zuvor bei der Definition des Begriffes „Feedstrom" bereits erläutert - je nachdem ob ein Kompressor (4) oder gar ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Bei einem einstufigen Kompressor (4) wird der zweite Permeatstrom (9) bevorzugt der Saugseite des Kompressors (4)(siehe Abb. 11) zugeführt. Wird ein mehrstufiger Kompressor verwendet, so ist es bevorzugt, dass der zweite Permeatstrom (9) zwischen zwei Verdichtungsstufen in den Kompressor eingeführt wird (siehe Abb. 12 und 13).

Das mit der Komponente A oder einem Permeatgas A stark angereicherte Permeat der Feedstromtrennstufe (1) wird mittels des ersten Permeatstroms (6) der Permeattrennstufe (3) zugeführt. Falls notwendig kann mittels eines Druckminderventils (14) im Retentatstrom der Permeattrennstufe (3), d.h. dem dritten Retentatstrom (10), verhindert werden, dass der Druck des Permeats der Feedstromtrennstufe (1) auf Umgebungsdruck abfällt (siehe Abb. 11). Auf diese Weise kann die treibende Kraft für die Permeattrennstufe (3) erhalten bleiben. Die Permeattrennstufe (3) produziert ein Permeat mit einem Gehalt an Komponente B oder eines Retentatgases B größer als 95%, vorzugsweise größer als 97% und besonders vorzugsweise größer als 99%, welches über den dritten Permeatstrom (11) aus der

Vorrichtung ausgeschleust wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung derart ausgestaltet, dass maximal 5%, bevorzugt maximal 3%, besonders bevorzugt maximal 1% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17) in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den dritten Permeatstrom (11) ausgeschleust werden.

Der Stufentrennschnitt der Permeattrennstufe (3) beträgt zwischen 50 und 95%, vorzugsweise zwischen 70 und 93%.

Der dritte Retentatstrom (10) wird rückgeführt, dem Feedstrom (5) zugeführt und wiederaufbereitet. Dies kann, wie oben bereits erläutert, auf unterschiedliche Weise erfolgen und kann z. B. davon abhängen, ob ein Kompressor (4) oder gar ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird. Bei einem einstufigen Kompressor (4) wird der dritte Retentatstrom (10) bevorzugt der Saugseite des Kompressors (4)(siehe Abb. 11) zugeführt. Wird ein mehrstufiger Kompressor verwendet, so ist es bevorzugt, dass der dritte Retentatstrom (10) zwischen zwei Verdichtungsstufen in den Kompressor eingeführt wird (siehe Abb. 12 und 13).

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich besonders dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet ist, dass das im zweiten Permeatstrom (9) und im dritten Retentatstrom (10) zurückgeführte Gasvolumen in Summe weniger als 60 Vol. %, bevorzugt 10 bis 50 Vol. %, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Vol. % des Volumens des

Rohgasstroms (17) beträgt. Die Steuerung der Menge der rückzuführenden Retentatgasströme kann z. B. durch Auswahl der jeweiligen Membranmodule in den Membrantrennstufen (1) bis (3) oder durch die Drücke im System oder durch die Flüsse gesteuert werden. Somit zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Vorrichtung dadurch aus, dass trotz sehr geringer Rückströme die oben näher erläuterte Erhöhung der Konzentration der Permeatkomponente im Feedstrom (5) sichergestellt wird. Dies erhöht deutlich die Effizienz des gesamten Verfahrens.

Der erste Permeatstrom (6) wird bevorzugt so geführt, dass der Feeddruck der Permeattrennstufe (3), bevorzugt mittels eines Druckminderventils (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3), zwischen 1 und 30 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 20 bar und besonders bevorzugt 3 und 10 bar beträt.

Wie bereits erläutert ist es besonders vorteilhaft wenn ein mehrstufiger Kompressor (4) eingesetzt wird. In diesem Fall kann nämlich auf eine komplette Entspannung des Retentats der Permeattrennstufe (3) verzichtet werden kann, da das Retentat der Permeattrennstufe (3) zwischen zwei Verdichterstufen des Kompressors (4) eingespeist werden kann (siehe Abb. 12 und 13).

Da die Retentattrennstufe (2) bei Entspannung auf Feeddruck im Regelfall im selektivitätslimitierten Bereich betrieben werden würde, kann es sinnvoll sein den zweiten Permeatstrom (9) lediglich auf ein höheres Druckniveau einer mehrstufigen

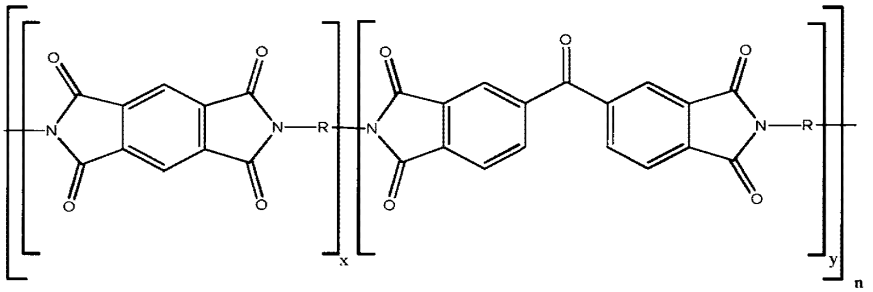
Druckerhöhungseinheit, d.h. eines mehrstufigen Kompressors (4) zu entspannen da sich somit die Betriebskosten der Kompressionseinheit reduzieren ohne das Trennergebnis deutlich zu verschlechtern. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet und die Gasströme (9) und (10) diesem Kompressor jeweils zwischen zwei Kompressionsstufen zugeführt. Eine solche Verschaltung zeigt Abb. 12.

Wie bereits erwähnt kann die erfindungsgemäße Vorrichtung ein oder mehrere Druckminderventile (12), (13) oder (14) umfassen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird, bevorzugt mittels eines Druckminderventils (14), sichergestellt, dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1), auf 1 und 30 bar, vorzugsweise zwischen 2 und 20 bar und besonders vorzugsweise zwischen 3 und 10 bar beschränkt wird. Gleichzeitig oder alternativ wird, bevorzugt mittels eines Druckminderventils (13), sichergestellt, dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) und die Retentattrennstufe (2), auf 1 und 100 bar, vorzugsweise zwischen 5 und 80 bar und besonders vorzugsweise zwischen 10 und 70 bar beschränkt wird.

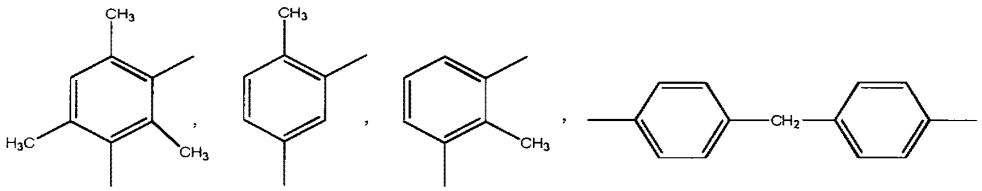
Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren kann im Prinzip mit allen Membranen realisiert werden, die in der Lage sind binäre Gasgemische oder Multigasgemische zu trennen. Als Membranmaterialien kommen bevorzugt aber nicht ausschließlich Kunststoffe zum Einsatz. Als Kunststoffe in der trennaktiven Schicht kommen besonders

bevorzugt Polyimide, Polyamide, Polysulfone, Celluloseacetate und Derivate, Polyphenylenoxide, Polysiloxane, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Mixed Matrix Membranen, Facilitated Transport Membranen, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Kohlenstoffmembranen oder Zeolithe oder Mischungen daraus in Frage.

Besonders bevorzugte Membranen weisen als Materialien für die trennaktive Schicht bzw. als Material für die komplette Membran ein Polyimid der allgemeinen Formel



R ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



x,y: Molenbruch mit $0 < x < 0,5$ und $1 > y > 0,5$

auf. Derlei Membranen sind von der Firma Evonik Fibres GmbH unter dem Namen Polyimid P84 und Polyimid P84 HT erhältlich. Ein Verfahren zur Herstellung dieser bevorzugten Membranen wird in der WO 2011/009919 A1 offenbart. Sämtliche in dieser Offenlegungsschrift offenbarten Membranen können im

erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden. Zur Vermeidung reiner Wiederholungen wird auf den Inhalt dieser Patentanmeldung hiermit vollumfänglich Bezug genommen. Es wurde gefunden, dass mit diesen Membranen die besten Trennergebnisse erzielt werden können.

Die Membranen werden bevorzugt in Form von Hohlfasermembranen und / oder Flachmembranen verwendet. Die Membranen werden zu Modulen verbaut, die dann in der Trennaufgabe zum Einsatz kommen. Als Module können alle in der Technik bekannten Gasseparationsmodule wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Hohlfasergasseparationsmodule, Spiralwickelgasseparationsmodule, Kissengasseparationsmodule oder Rohrbündelgasseparationsmodule zum Einsatz kommen.

Die Gasseparationsmembranmodule haben erfindungsgemäß eine Gemischtgasselektivität der Komponenten A und B (= Verhältnis des Stoffstromes A zum Stoffstrom B über die Membran) von mindestens 30, bevorzugt mindestens 35, besonders bevorzugt mindestens 40, ganz besonders bevorzugt von mindestens 45 und speziell bevorzugt von mindestens 45 bis 80. Höher selektive Membranen haben den Vorteil, dass die Trennung effektiver wird und weniger Permeat aus Retentattrennstufe (2) bzw. weniger Retentat aus der Permeattrennstufe (3) rückgeführt werden muss. Damit muss insbesondere bei Verwendung eines einstufigen Kompressors (4) weniger Gas doppelt komprimiert werden, was wirtschaftliche Vorteile beim Betrieb der Anlage mit sich bringt. Bei sehr selektiven Membranmodulen mit einer Selektivität von 45 müssen nur ca. 35% des als Rohgas in die Feedstromtrennstufe

(1) eingebrachten Gases doppelt komprimiert werden, mit einem Membranmodul mit einer Selektivität von nur 10 kann es sein, dass die Doppelkomprimierung bis zu 300% beträgt. Die Angaben 35% bzw. 300% beziehen sich auf Versuche, bei denen ein Gasgemisches mit äquimolaren Mengen an Komponente A und B (= Feed) aufgegeben wurden, wobei 98,5% Komponente B im Retentatgas der Stufe(2) und 99% an Komponente B im Permeatstrom der Stufe (3) enthalten waren.

Es ist augenscheinlich, dass der erfindungsgemäße Prozess mit selektiveren Membranen wesentlich wirtschaftlicher geführt werden kann und die notwendigen Größe des Kompressors und die benötigten Energie reduziert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren / die erfindungsgemäße Vorrichtung hat insbesondere die Vorteile, dass es ein reines Membranverfahren ist und ohne zusätzliche Aufreinigung der Permeat- und/oder Retentatströme (11) bzw. (8) für viele Anwendungen auskommt. Man braucht zum Bespiel bei der Aufreinigung von Biogas oder Erdgas (= Abtrennung von Kohlendioxid aus Methan) keine Druckwechseladsorption oder Aminwäsche mehr zur Feinreinigung des Retentates, sodass dieses ins Erdgasnetz eingespeist werden kann.

Weiterhin kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren / der erfindungsgemäßen Vorrichtung gleichzeitig ein reiner Retentatstrom (8) und ein reiner Permeatstrom (11) bei der Bio- und Erdgasaufreinigung hergestellt werden. Es kann daher ohne große Verluste an Methan und ohne große Beeinträchtigung der Umwelt in die Atmosphäre entlassen werden, ohne dass das

Gas noch weiter behandelt werden muss durch eine katalytische Nachverbrennung oder eine Nutzung in einem Blockheizkraftwerk. Es entfällt daher die Investition in weitere Anlagenteile, was zu einem wirtschaftlicheren Aufreinigungsprozess für Bio- und Erdgas führt.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass das erfindungsgemäße Verfahren / die erfindungsgemäße Vorrichtung mit deutlich geringerem apparativem und energetischen Aufwand auskommt wie die bekannten Verfahren des Standes der Technik.

Insbesondere durch die Kombination der erfindungsgemäßen Merkmale Gemischtgasselektivität, Steuerung der Menge der rückgeführten Retentatströme und Erhöhung der Permeatkomponente im Feedstrom (5) kann eine Vorrichtung bzw. ein Verfahren zur Verfügung gestellt werden, welches den Verfahren des Standes der Technik deutlich überlegen ist.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Auftrennung von Gasgemischen mit mindestens zwei Gasen eingesetzt werden, wobei ganz besonders bevorzugt als Gasgemisch eine Mischung von vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlendioxid und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Wasserstoff und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlenmonooxid und Wasserstoff oder Rohbiogas oder Roherdgas aufgetrennt wird.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern und beschreiben, schränken diese jedoch in keiner Weise ein.

In den nachfolgenden Beispielen konnte gezeigt werden, dass nach erfindungsgemäßer Verschaltung der Module und Anwendung bestimmter Drücke gleichzeitig Methan mit einer Reinheit von mehr als 96% und Kohlendioxid mit einer Reinheit von mehr als 97% aus einer Mischung von Kohlendioxid und Methan im Verhältnis 50 zu 50 hergestellt werden konnte.

Vergleichsbeispiel 1: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer mäßig selektiven Polyimidmembran

Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung wurde verwendet. Jede Stufe bestand aus einem Hohlfasermembranmodul bestehend aus Polyimid Hohlfasern der Firma UBE (Type NM B01 A). 1,78 m^3/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer (in Abb. 11 nicht gezeigt) eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat der Feedstromtrennstufe (1) wird anschließend über den ersten Retentatstrom (7) zur Retentattrennstufe (2) geleitet. Ein Reduzierventil (13) auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 18,2 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat

der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 98,5% Methan und 1,5% Kohlendioxid. Es verlassen 0,895 m^3/h dieser Mischung die Retentattrennstufe (2) Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Volumenstrom von 0,743 m^3/h mit einem Methangehalt von 34,5% und einem Kohlendioxidgehalt von 65,5 % und wird über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 1,67 m^3/h mit einem Kohlendioxidgehalt von 91,0 % und einem Methangehalt von 9,0 % und wird über den ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 4,2 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von 0,885 m^3/h mit einer Zusammensetzung von 99,0 % Kohlendioxid und nur 1,0 % Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt 0,801 m^3/h mit einer Zusammensetzung von 17,9 % Methan und 82,1 % Kohlendioxid und wird in die Mischkammer rückgeführt und wieder komprimiert. Die Summe an rückgeführten Gasströmen (9) und (10) beträgt daher 1,544 m^3/h oder 86,7 % bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer relativ hohen Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine moderate Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 20.

Beispiel 1: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer hochselektiven Polyimidmembran

Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung wurde verwendet. Jede Stufe bestand aus einem Hohlfasermembranmodul bestehend aus hochselektiven Polyimid Hohlfasern mit einer Trennfläche von ca. 5 m^2 pro Modul. Diese Polyimid Hohlfasern wurden gemäß Bespiel 19 der österreichischen Patentanmeldung A1164/2009 hergestellt, wobei jedoch mit einer Fällbadtemperatur von 40°C anstelle von 10°C gearbeitet wurde. 1 m^3/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat dieser Stufe wird mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt. Ein Reduzierventil (13) auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 18,4 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 98,5% Methan und 1,5% Kohlendioxid. Es verlassen 0,503 m^3/h dieser Mischung die Retentattrennstufe (2). Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Volumenstrom von 0,262 m^3/h mit einem Methangehalt von 24,6% und einem Kohlendioxidgehalt von 75,4% und wird über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 0,547 m^3/h mit einem Kohlendioxidgehalt von 92,4% und einem Methangehalt von 7,6% und wird über den ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt jedoch nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 5,0 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von 0,497 m^3/h mit einer Zusammensetzung von 99,0% Kohlendioxid und nur 1,0% Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt 0,050 m^3/h. Die Summe an rückgeführten Gasströmen (9) und (10) beträgt daher 0,312m^3/h oder 31,2% bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer moderaten Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine hohe Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 45. Die hohe Selektivität von 45 gegenüber 20 im Vergleichsbeispiel ermöglicht daher einen ökonomisch günstigeren Prozess durch eine geringere Rekomprimierung von 31,2% statt 86,7%.

Beispiel 2: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer hochselektiven Polyimidmembran mit einem Methangehalt im Permeatstrom von weniger als 0,5%

Um verschiedenen Gesetzgebern zu genügen, ist es notwendig den Methanverlust in die Atmosphäre möglichst gering zu halten. Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung wurde verwendet

um die Konzentration von Methan im dritten Permeatstrom (11) auf unter 0,5 Vol% zu senken. Jede Stufe bestand aus einem Hohlfasermembranmodul bestehend aus hochselektiven Polyimid mit einer Trennfläche von ca. 5 m^2 pro Modul. Diese Polyimid Hohlfasern wurden gemäß Bespiel 19 der österreichischen Patentanmeldung A1164/2009 hergestellt, wobei jedoch mit einer Fällbadtemperatur von 40°C anstelle von 10°C gearbeitet wurde. 1 m^3/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat dieser Stufe wird mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt. Ein Reduzierventil (13) auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 18,1 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2) Das Retentat der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 98,5% Methan und 1,5% Kohlendioxid. Es verlassen 0,505 m^3/h dieser Mischung die Retentattrennstufe (2). Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Volumenstrom von 0,244 m^3/h mit einem Methangehalt von 26,1% und einem Kohlendioxidgehalt von 73,9% und wird über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 0,607 m^3/h mit einem Kohlendioxidgehalt von 93,1% und einem Methangehalt von 6,9% und wird über den

ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt jedoch nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 4,4 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von 0,495 m^3/h mit einer Zusammensetzung von 99,5% Kohlendioxid und nur 0,5% Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt 0,112 m^3/h und hat eine Zusammensetzung von 35% Methan und 65% Kohlendioxid und wird in die Mischkammer zurückgeführt und wieder komprimiert. Die Summe an rückgeführten Strömen (9) und (10) beträgt daher 0,356m^3/h oder 35,6% bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer moderaten Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine hohe Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 45.

Beispiel 3: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer hochselektiven Polyimidmembran mit einem Methangehalt im Permeatstrom von weniger als 0,5% unter Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe für das Permeat der Stufe 2

Um verschiedenen Gesetzgebern zu genügen, ist es notwendig den Methanverlust in die Atmosphäre möglichst gering zu halten. Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung, ergänzt um eine Vakuumpumpe, welche in Abb. 11 nicht dargestellt ist, wurde verwendet um die Konzentration von Methan im dritten Permeatstrom (11) auf unter 0,5 Vol. % zu senken. Jede Stufe

bestand aus einem Hohlfasermembranmodul bestehend aus hochselektiven Polyimid Hohlfasern mit einer Trennfläche von ca. 5 m^2 pro Modul. Diese Polyimid Hohlfasern wurden gemäß Bespiel 19 der österreichischen Patentanmeldung A1164/2009 hergestellt, wobei jedoch mit einer Fällbadtemperatur von 40°C anstelle von 10°C gearbeitet wurde. 1 m^3/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat dieser Stufe wird mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt. Ein Reduzierventil (13) auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 14,5 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 98,5% Methan und 1,5% Kohlendioxid. Es verlassen 0,505 m^3/h dieser Mischung die Retentattrennstufe (2) Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Druck von 0,2 bara, hergestellt durch eine Vakuumpumpe und hat einen Volumenstrom von 0,371 m^3/h mit einem Methangehalt von 13,3% und einem Kohlendioxidgehalt von 86,7%. Der Gasstrom wird von der Druckseite der Vakuumpumpe über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 0,542 m^3/h mit einem Kohlendioxidgehalt von 94,8% und einem Methangehalt von 5,2% und wird über den

ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt jedoch nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 4,4 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von 0,495 m^3/h mit einer Zusammensetzung von 99,5% Kohlendioxid und nur 0,5% Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt 0,047 m^3/h und hat eine Zusammensetzung von 54,9% Methan und 45,1% Kohlendioxid und wird in die Mischkammer zurückgeführt und wieder komprimiert. Die Summe an rückgeführten Strömen (9) und (10) beträgt daher 0,417m^3/h oder 41,7% bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer moderaten Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine hohe Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 45. Im Gegensatz zu vorigem Beispiel 2 benötigt man weniger Druck (14,5 bar anstelle von 18,1 bar = 80,1% des Druckes) und nur 6,1 % mehr Doppelkomprimierung, was zu einer Ersparnis bei der Komprimierarbeit führt.

Beispiel 4: Auftrennung einer Mischung aus Methan und Kohlendioxid mit einem Mischverhältnis von 50 zu 50 mit einer hochselektiven Polyimidmembran mit einem Methangehalt im Permeatstrom von weniger als 0,5% unter Zuhilfenahme einer Vakuumpumpe für das Permeat der Stufe 2 und verbesserter Retentatreinheit

Um verschiedenen Gesetzgebern zu genügen, ist es notwendig den Methanverlust in die Atmosphäre möglichst gering zu halten.

Die Abb. 11 dargestellt Verschaltung, ergänzt um eine Vakuumpumpe, welche in Abb. 11 nicht dargestellt ist, wurde verwendet um die Konzentration von Methan im zweiten Retentatstrom (8) zu erhöhen. Durch das Vakuum wird das Druckverhältnis in der Retentattrennstufe (2) durch Verminderung des Druckes im zweiten Permeatstrom (9) verbessert, sodass die treibende Kraft erhöht wird und höhere Reinheiten im zweiten Retentatstrom (8) erzeilt werden können.

Jede Stufe bestand aus einem mit einer Trennfläche von ca. 5 m^2 pro Modul. Diese Polyimid Hohlfasern wurden gemäß Bespiel 19 der österreichischen Patentanmeldung A1164/2009 hergestellt, wobei jedoch mit einer Fällbadtemperatur von 40°C anstelle von 10°C gearbeitet wurde. 1 m^3/h eines Rohgasgemisches aus 50% Methan und 50% Kohlendioxid, was in etwa einer Gasmischung von Biogas entspricht, wird in eine Mischkammer eingebracht und dann zusammen mit rückgeführtem Gas aus den Gasströmen (9) und (10) auf 25 bar komprimiert. Das komprimierte und auf 20°C gekühlte Gas wird auf die Feedstromtrennstufe (1) aufgebracht. Das Retentat dieser Stufe wird mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt. Ein Reduzierventil (13) auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2) wird auf 18,1 bara eingestellt und bestimmt so die treibende Kraft durch die Membran der Membrantrennstufen (1) und (2). Das Retentat der Retentattrennstufe (2) hat einen Gehalt von 99,7% Methan und 0,3% Kohlendioxid. Es verlassen 0,499 m^3/h dieser Mischung die Retentattrennstufe (2) Das Permeat der Retentattrennstufe (2) hat einen Druck von 0,2 bara, hergestellt durch eine Vakuumpumpe und hat einen Volumenstrom

von 0,258 m^3/h mit einem Methangehalt von 25,8% und einem Kohlendioxidgehalt von 74,2%. Der Gasstrom wird von der Druckseite der Vakuumpumpe über den zweiten Permeatstrom (9) in die Mischkammer zurückgeführt und vom Kompressor (4) wieder komprimiert.

Das Permeat der Feedstromtrennstufe (1) hat einen Volumenstrom von 0,608 m^3/h mit einem Kohlendioxidgehalt von 93,2% und einem Methangehalt von 6,8% und wird über den ersten Permeatstrom (6) als Feed in die Permeattrennstufe (3) geleitet. Der Druckabfall über die Membran der Stufe (1) erfolgt jedoch nicht bis zum Umgebungsdruck sondern wird durch ein Reduzierventil (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 4,4 bara beschränkt. Das ergibt einen dritten Permeatstrom (11) aus Permeattrennstufe (3) von 0,501 m^3/h mit einer Zusammensetzung von 99,5% Kohlendioxid und nur 0,5% Methan. Der dritte Retentatstrom (10) aus der Permeattrennstufe (3) beträgt 0,107 m^3/h und hat eine Zusammensetzung von 36,2% Methan und 63,8% Kohlendioxid und wird in die Mischkammer zurückgeführt und wieder komprimiert. Die Summe an rückgeführten Strömen (9) und (10) beträgt daher 0,366m^3/h oder 36,6% bezogen auf die zugeführte Menge an zu trennendem Gas. Man erhält reine Produktströme mit einer moderaten Doppelkomprimierungsrate. Die verwendeten Membranen zeigen eine hohe Gemischtgasselektivität von Kohlendioxid über Methan von 45. Im Gegensatz zu vorigem Beispiel 3 erhält man durch Verwendung einer Vakuumpumpe auf der Permeatseite der Retentattrennstufe (2) ein deutlich saubereres Retentat mit derselben Kompressorleistung. (99,7% Methan anstelle von 98,5%)

Abbildungsverzeichnis:

Abb. 1: Einfluss des Druckverhältnisses und der Selektivität auf das Trennergebnis

Abb. 2: Einstufige Membrantrennstufe ohne Rückführung

Abb. 3: Einstufige Membrantrennstufe mit Rückführung

Abb. 4: Zweistufige Membrantrennstufe mit Rekompression und Rückführung

Abb. 5: Retentat- und permeatgestuft mit Rekompression und Rückführung in der zweiten Retentatstufe vor die erste Retentatstufe

Abb. 6: Retentat- und permeatgestuft mit Rekompression und Rückführung in der zweiten Retentatstufe vor die zweite Retentatstufe

Abb. 7: Permeatgestuft mit Rekompression

Abb. 8: Retentatgestuft mit Permeatrückführung aus der zweiten Stufe und permeatgestuft mit Rekompression

Abb. 9: Retentatgestuft mit Permeatrückführung aus der zweiten Stufe

Abb. 10: Intern permeatgestufte Verschaltung

Abb.11: Beispielhafte Verschaltung von mehreren Membranmodulen laut Erfindung

Abb. 12: 3-Stufige Verschaltung von Membranmodulen mit einem Kompressor und Retentatrückführung der Permeattrennstufe (3) ohne totale Entspannung in eine erhöhte Kompressionsstufe des Kompressors (4)

Abb.13: 3-Stufige Verschaltung von Membranmodulen mit einem Kompressor und Retentatrückführung der dritten Stufe ohne totale Entspannung sowie Permeatrückführung der zweiten Stufe in eine erhöhte Kompressionsstufe des Kompressors (4)

Bezugszeichenliste:

1: Feedstromtrennstufe
2: Retentattrennstufe
3: Permeattrennstufe 3
4: einstufiger oder mehrstufiger Kompressor
5: Feedstrom
6: erster Permeatstrom
7: erster Retentatstrom
8: zweiter Retentatstrom
9: zweiter Permeatstrom
10: dritter Retentatstrom
11: dritter Permeatstrom
12: Optionales Druckminderventil im ersten Retentatstrom 7
13: Optionales Druckminderventil im zweiten Retentatstrom 8
14: Optionales Druckminderventil im dritten Retentatstrom 10
15: Vakuumpumpe (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
16: Mischkammer (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)
17: Rohgasstrom

BNSDOCID: <WO____2012000727A1_I_>

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Trennung von Gasen umfassend die Membrantrennstufen (1) bis (3), zumindest einen Kompressor (4) und/oder zumindest eine, bevorzugt eine oder zwei, Vakuumpumpe(n) (15), wobei die Feedstromtrennstufe (1) einen Feedstrom (5), bestehend aus mindestens 2 Komponenten, in einen ersten Permeatstrom (6) und einen ersten Retentatstrom (7) auftrennt, die Retentattrennstufe (2) den ersten Retentatstrom (7) in einen zweiten Permeatstrom (9), der dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen zweiten Retentatstrom (8), der als Produkt entnommen wird, aufteilt und die Permeattrennstufe (3) den ersten Permeatstrom (6), in einen dritten Retentatstrom (10), der dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen dritten Permeatstrom (11), der als Produkt entnommen wird, aufteilt, dadurch gekennzeichnet, dass
   - der erste Permeatstrom (6) keiner Rekompression unterworfen wird
   - zumindest in der Feedstromtrennstufe (1), bevorzugt jedoch in allen drei Membrantrennstufen (1) bis (3), Gasseparationsmembranmodule mit einer Gemischtgasselektivität von mindestens 30 verwendet werden
   - die Vorrichtung derart ausgestaltet ist, dass das im zweiten Permeatstrom (9) und im dritten Retentatstrom (10) rückgeführte Gasvolumen in Summe weniger als 60 Vol. % des Volumens des Rohgasstroms (17) beträgt

- die Konzentration mindestens eines Permeatgases der Feedstromtrennstufe (1), nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10), im Feedstrom (5) erhöht wird, bevorzugt um mindestens 2%, besonders bevorzugt um mindestens 3% und besonders bevorzugt um 3 bis 40%, jeweils im Vergleich zur Konzentration im Rohgasstrom (17) erhöht ist.

2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Permeatstrom (9) und der dritte Retentatstrom (10) auf der Saugseite des Kompressors (4) zur Wideraufbereitung geleitet werden.

3. Vorrichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Permeatstrom (9) und /oder der dritte Retentatstrom (10) zwischen zwei Verdichtungsstufen in den Kompressor (4) eingeführt wird/werden.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

dass der erste Retentatstrom (7) und/oder der zweite Retentatstrom (8) und/oder der dritte Retentatstrom (10) durch ein Druckminderventil geleitet werden.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass in mindestens einer der Membrantrennstufen (1) bis (3) ein Gasseparationsmembranmodul mit einer Gemischtgasselektvität von mindestens 35, bevorzugt mindestens 40 und besonders bevorzugt mindestens 45 verwendet wird.

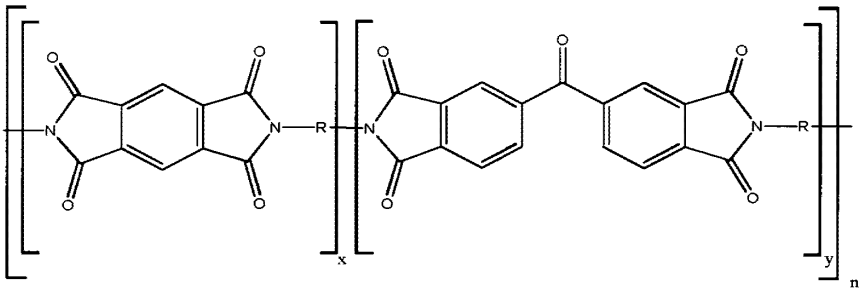
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine der Membrantrennstufen (1) bis (3) mehr als ein Gasseparationsmembranmodul umfasst, welche parallel und/oder seriell verschaltet sind.

8. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das/die Gasseparationsmembranmodul(e) aus Hohlfasermembranen und/oder Flachmembranen bestehen.

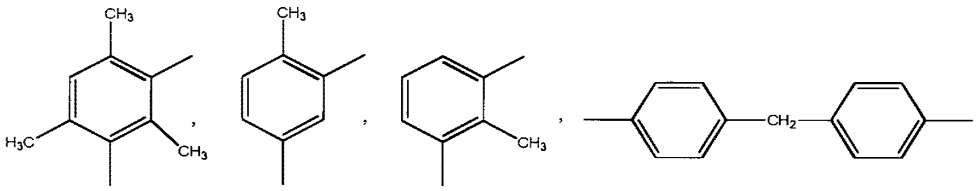
9. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Materialien für die Trennaktive Schicht der Membranen amorphe oder teilkristalline Kunststoffe verwendet werden wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Polyimide, Polyamide, Polysulfone, Celluloseacetate und Derivate, Polyphenylenoxide,

Polysiloxane, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Mixed Matrix Membranen, Facilitated Transport Membranen, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide oder Mischungen daraus.

10. Vorrichtung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Material für die trennaktive Schicht der Membranen ein Polyimid der allgemeinen Formel



R ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



x,y: Molenbruch mit $0 < x < 0,5$ und $1 > y > 0,5$

verwendet wird.

11. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens 95%, bevorzugt mindestens 97%, besonders bevorzugt mindestens 99% und ganz besonders bevorzugt

mindestens 99,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17)in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den zweiten Retentatstrom (8) ausgeschleust werden.

12. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass maximal 5%, bevorzugt maximal 3%, besonders bevorzugt maximal 1% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17)in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den dritten Permeatstrom (11) ausgeschleust werden.

13. Verfahren zur Auftrennung von Gasgemischen, dadurch gekennzeichnet, dass eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 12 verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass als Gasgemisch eine Mischung von vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlendioxid und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Wasserstoff und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlenmonooxid und Wasserstoff oder Rohbiogas oder Roherdgas verwendet wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 oder 14,

dadurch gekennzeichnet,
dass der Druck der Permeatseite (6) der Feedstromtrennstufe (1) bevorzugt mittels eines Druckminderventils (14) auf der Retentatseite der Permeattrennstufe (3) auf 1 bis 30 bar, vorzugsweise auf 2 bis 20 bar und besonders vorzugsweise auf 3 und 10 bar eingestellt wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Druck des ersten und zweiten Retentatstroms (7) und (8) bevorzugt mittels eines Druckminderventils (13) im zweiten Retentatstrom (8), auf 1 bis 100 bar, vorzugsweise auf 5 bis 80 bar und besonders vorzugsweise auf 10 bis 70 bar eingestellt wird.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 16,
dadurch gekennzeichnet,
dass als Triebkraft für die Trennaufgabe eine Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite in den jeweiligen Membrantrennstufen zum Einsatz kommt, wobei die Partialdruckdifferenz durch einen Kompressor im Feedstrom (5) und/ oder durch eine Vakuumpumpe (15) im zweiten und/oder dritten Permeatstrom (9) und / oder (11) und/oder durch einen permeatseitigen Spülgasstrom erzeugt wird.

18. Verfahren nach Anspruch 16 oder 17,
dadurch gekennzeichnet,

dass der Druck des Permeats der Feedstromtrennstufe (1) gleich oder erhöht ist gegenüber dem Umgebungsdruck, sodass noch eine Partialdruckdifferenz zwischen Retentat und Permeat der Permeattrennstufe (3) besteht und damit eine treibende Kraft gegeben ist für den Fall, dass das Permeat der Permeattrennstufe (3) auf Umgebungsdruck ist oder Unterdruck angelegt wird.

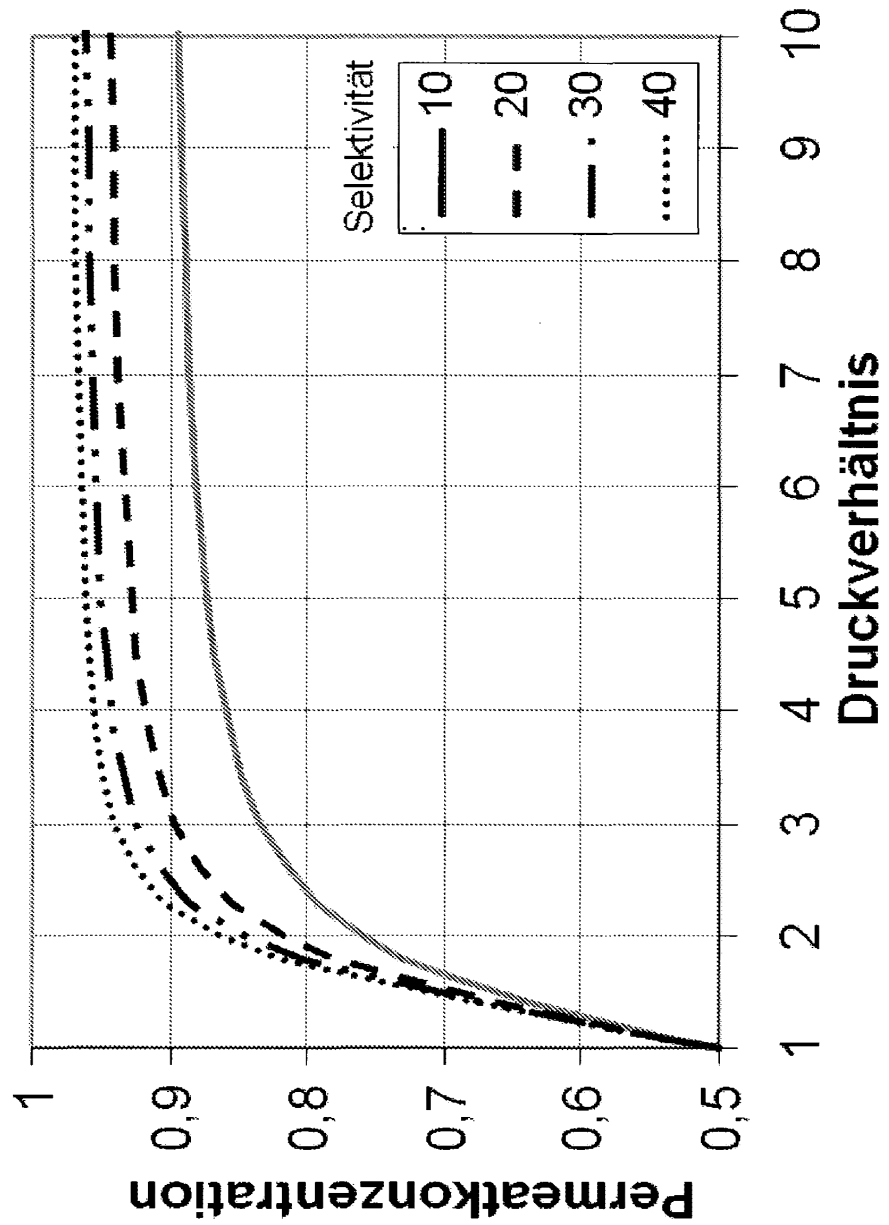


Abb. 1: Einfluss des Druckverhältnisses und der Selektivität auf das Trennergebnis

BNSDOCID: <WO_____2012000727A1_I_>

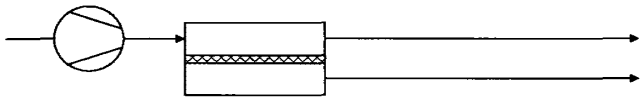


Abb. 2: Einstufige Membrantrennstufe ohne Rückführung

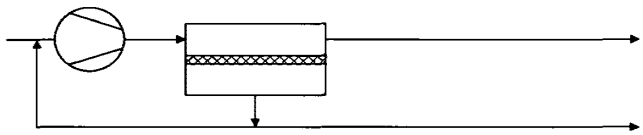


Abb. 3: Einstufige Membrantrennstufe mit Rückführung

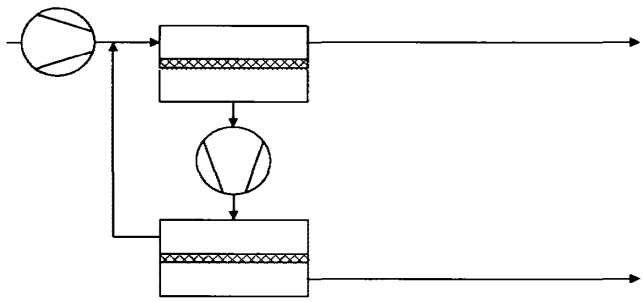


Abb. 4: Zweistufige Membrantrennstufe mit Rekompression und Rückführung

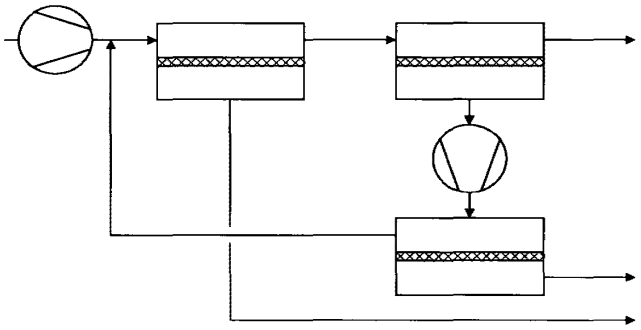


Abb. 5: Retentat- und permeatgestuft mit Rekompression und Rückführung in der zweiten Retentatstufe vor die erste Retentatstufe

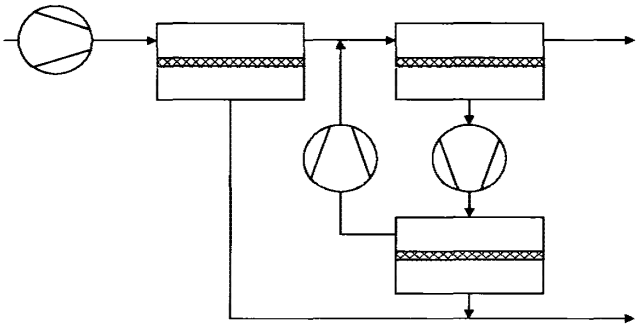


Abb. 6: Retentat- und permeatgestuft mit Rekompression und Rückführung in der zweiten Retentatstufe vor die zweite Retentatstufe

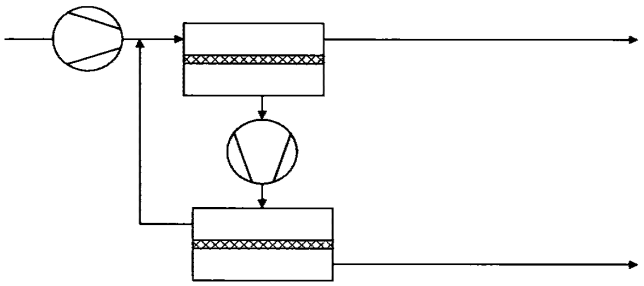


Abb. 7: Permeatgestuft mit Rekompression

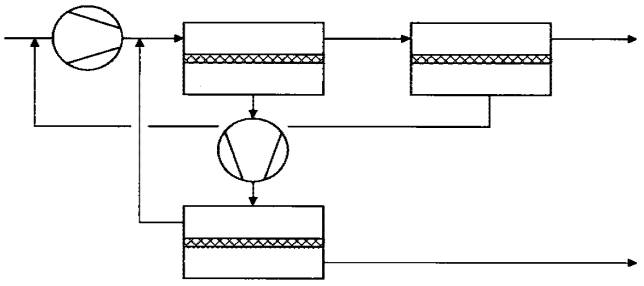


Abb. 8: Retentatgestuft mit Permeatrückführung aus der zweiten Stufe und permeatgestuft mit Rekompression

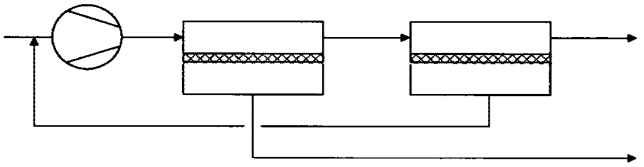


Abb. 9: Retentatgestuft mit Permeatrückführung aus der zweiten Stufe

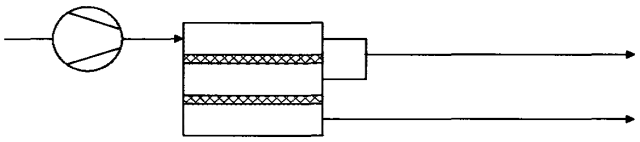


Abb. 10: Intern permeatgestufte Verschaltung

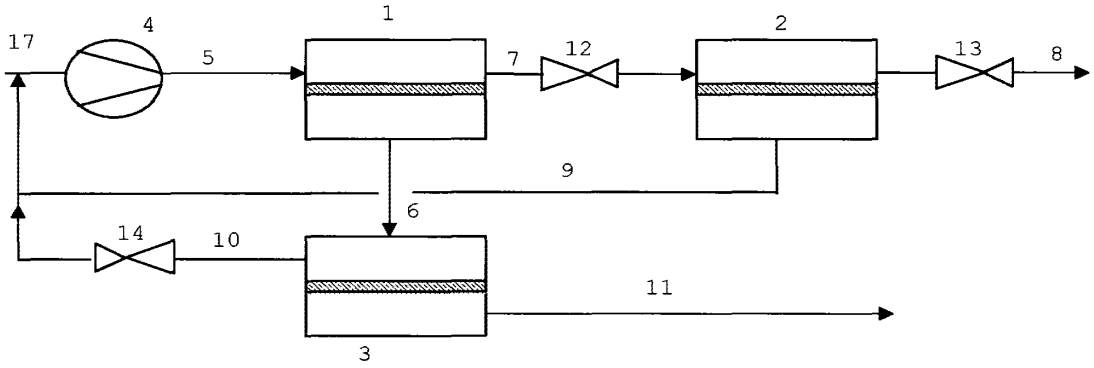


Abb.11: Beispielhafte Verschaltung von mehreren Membranmodulen laut Erfindung

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/22 C10L3/10
ADD.

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 C10L

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	US 6 565 626 B1 (BAKER RICHARD W [US] ET AL) 20 May 2003 (2003-05-20) column 21, line 42 - column 22, line 43 column 18, lines 8-43; figure 2 -----	1-9, 11-18 10
X Y	US 6 168 649 B1 (JENSVOLD JOHN A [US] ET AL) 2 January 2001 (2001-01-02) column 13, line 18 - column 14, line 27; claims; figure 3 -----	1-9, 11-18 10
Y	US 2006/196355 A1 (EKINER OKAN M [US] ET AL EKINER OKAN MAX [US] ET AL) 7 September 2006 (2006-09-07) claims 10-12 -----	10
Y	WO 00/06293 A1 (GRACE W R & CO [US]) 10 February 2000 (2000-02-10) pages 6-8 ----- -/--	10

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family 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	Date of mailing of the international search report
13 September 2011	20/09/2011

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Persichini, Carlo

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2012000727A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/058636

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	WO 2011/009919 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; BAUMGARTEN GOETZ [DE]) 27 January 2011 (2011-01-27) cited in the application claim 10	10
A	BAKER R W ET AL: "Natural gas processing with membranes: An overview", INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH 20080402 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY US, vol. 47, no. 7, 2 April 2008 (2008-04-02), pages 2109-2121, XP002612501, DOI: DOI:10.1021/IE071083W cited in the application the whole document	1-18
A	US 5 919 285 A (LI YAO-EN [US] ET AL) 6 July 1999 (1999-07-06) figures 4,5	1-18

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2012000727A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/058636

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6565626 B1	20-05-2003	NONE	
US 6168649 B1	02-01-2001	AU 1507400 A	26-06-2000
		WO 0033949 A1	15-06-2000
		EP 1148934 A1	31-10-2001
US 2006196355 A1	07-09-2006	EP 1934273 A1	25-06-2008
		WO 2006092677 A1	08-09-2006
WO 0006293 A1	10-02-2000	AU 763461 B2	24-07-2003
		AU 5210399 A	21-02-2000
		EP 1100614 A1	23-05-2001
		JP 2002521190 A	16-07-2002
		US 6180008 B1	30-01-2001
WO 2011009919 A1	27-01-2011	NONE	
US 5919285 A	06-07-1999	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/058636

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/22 C10L3/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C10L

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X Y	US 6 565 626 B1 (BAKER RICHARD W [US] ET AL) 20. Mai 2003 (2003-05-20) Spalte 21, Zeile 42 - Spalte 22, Zeile 43 Spalte 18, Zeilen 8-43; Abbildung 2	1-9, 11-18 10
X Y	US 6 168 649 B1 (JENSVOLD JOHN A [US] ET AL) 2. Januar 2001 (2001-01-02) Spalte 13, Zeile 18 - Spalte 14, Zeile 27; Ansprüche; Abbildung 3	1-9, 11-18 10
Y	US 2006/196355 A1 (EKINER OKAN M [US] ET AL EKINER OKAN MAX [US] ET AL) 7. September 2006 (2006-09-07) Ansprüche 10-12	10
Y	WO 00/06293 A1 (GRACE W R & CO [US]) 10. Februar 2000 (2000-02-10) Seiten 6-8	10

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
13. September 2011	20/09/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Persichini, Carlo

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2012000727A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/058636

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y,P	WO 2011/009919 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; BAUMGARTEN GOETZ [DE]) 27. Januar 2011 (2011-01-27) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 10	10
A	BAKER R W ET AL: "Natural gas processing with membranes: An overview", INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH 20080402 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY US, Bd. 47, Nr. 7, 2. April 2008 (2008-04-02), Seiten 2109-2121, XP002612501, DOI: DOI:10.1021/IE071083W in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-18
A	US 5 919 285 A (LI YAO-EN [US] ET AL) 6. Juli 1999 (1999-07-06) Abbildungen 4,5	1-18

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2011/058636

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6565626 B1	20-05-2003	KEINE	
US 6168649 B1	02-01-2001	AU 1507400 A	26-06-2000
		WO 0033949 A1	15-06-2000
		EP 1148934 A1	31-10-2001
US 2006196355 A1	07-09-2006	EP 1934273 A1	25-06-2008
		WO 2006092677 A1	08-09-2006
WO 0006293 A1	10-02-2000	AU 763461 B2	24-07-2003
		AU 5210399 A	21-02-2000
		EP 1100614 A1	23-05-2001
		JP 2002521190 A	16-07-2002
		US 6180008 B1	30-01-2001
WO 2011009919 A1	27-01-2011	KEINE	
US 5919285 A	06-07-1999	KEINE	

(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. November 2014 (20.11.2014)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/183977 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 53/22 (2006.01) *C10L 3/10* (2006.01)
B01D 53/30 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/058535

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. April 2014 (28.04.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13167865.8 15. Mai 2013 (15.05.2013) EP

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und
(71) Anmelder *(nur für US)*: **SCHOLZ, Marco** [DE/DE]; Nierste Feldstr. 117, 44329 Dortmund (DE). **WESSLING, Matthias** [DE/DE]; Weidenweg 1, 52074 Aachen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, 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, IR, IS, JP, KE, KG, 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, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— *hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)*

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title**: CONTROLLING THE GAS COMPOSITION OF A GAS SEPARATION PLANT BY MEANS OF DIAPHRAGMS

(54) **Bezeichnung** : STEUERUNG DER GASZUSAMMENSETZUNG EINER GASSEPARATIONSANLAGE MIT MEMBRANEN

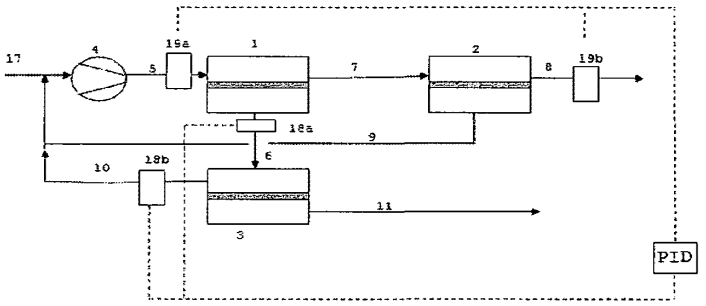


Abbildung 3

(57) **Abstract**: The present invention relates to a method for controlling a gas separation plant, a plant controlled in said way and the use thereof for separating gas mixtures, especially in the treatment of biogas or natural gas.

(57) **Zusammenfassung**: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage, eine derart gesteuerte Anlage sowie deren Verwendung zur Separation von Gasgemischen, insbesondere bei der Aufbereitung von Bio-oder Erdgas.

WO 2014/183977 A1

Steuerung der Gaszusammensetzung einer Gasseparationsanlage mit Membranen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage, eine derart gesteuerte Anlage sowie deren Verwendung zur Separation von Gasgemischen, insbesondere bei der Aufbereitung von Bio- oder Erdgas.

Membranen sind bekannt dafür, dass mit ihrer Hilfe Gase relativ leicht voneinander in einem druckgetriebenen Prozess getrennt werden können. Die Gase werden dabei mit geringem Aufwand, aber meist auch mit geringer Reinheit der Produkte voneinander getrennt.

Werden bei der Gasseparation einstufige Prozesse verwendet, so führt dies in der Regel zu großen Verlusten an Produktgas. Wenn bei einem Gasgemisch jedoch eine oder mehrere Komponenten möglichst rein und in hoher Ausbeute isoliert werden sollen, bedarf es eines größeren Aufwandes bei der technischen Anordnung der Membranen und der Steuerung des Prozesses. Dieser vermehrte Aufwand muss zum Beispiel bei der Trennung von Kohlendioxid und Methan (z.B. bei Erdgas oder Biogas) betrieben werden, wo Methan erstens als Wertstoff möglichst in das Produktgas kommen soll, um so eine maximale Wertschöpfung zu erzielen und in möglichst geringer Konzentration im Abgas vorhanden sein soll, da Methan ein klimaschädliches Gas ist und nicht in die Atmosphäre gelangen soll. Auch bei der Auftrennung von Synthesegas in Kohlenmonoxid und Wasserstoff besteht eine ähnliche Aufgabenstellung. Beispiele für mehrstufige Verschaltungen sind in der WO 2012/000727, der US 6,565,626 und der US 6,168,649 zu finden.

Bei einer klassischen Trennung eines binären Gasgemisches mit einer Membran ist die treibende Kraft der Trennung eine Partialdruckdifferenz der einzelnen Komponenten zwischen Retentat- und Permeatseite der Membrane. Dabei kann bei einem bestimmten Druckniveau auf der Retentatseite eine bestimmte Menge an Gasgemisch durch die Membran gefahren werden, um eine bestimmte Konzentration der langsamer permeierenden Komponente im Retentatgas zu erhalten. Ändert sich nun die Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches, so wird sich auch die Zusammensetzung des Retentatgases und des Permeatgases ändern. Die gleiche Änderung erfährt das System, wenn sich die Menge des zu trennenden Gasgemisches(Flussrate) ändert.

Im großtechnischen Betrieb von Gasseparationsanlagen sind die Produktgasausgangsleitungen häufig an Gaspipelines angeschlossen. Dies bedingt, dass die Gasseparationsanlage das Produktgas in gleichbleibender Qualität, gleichbleibender Menge und gleichbleibendem Druck in die Pipeline einspeisen muss, auch wenn sich die Menge oder die Zusammensetzung des zu trennenden Gasgemisches ändert. Das ein zu niedriger Druck bzw. eine zu schlechte Qualität nicht akzeptabel sind ist selbstredend. Eine zu hohe Qualität ist in vielen Fällen jedoch ebenfalls nachteilig, da die Anlage mit der ausreichenden Qualität an Produktgas oft effizienter betrieben werden kann.

Viele natürliche aber auch künstliche Gasquellen (z. B. Biogasanlagen) liefern Rohgas mit zeitlich schwankender Zusammensetzung und zeitlich schwankender Gasmenge. Insbesondere bei Biogasanlagen führen Änderungen des Substrats oder Anfahr- und Abschaltprozesse zu starken Schwankungen des Feedstroms. Wie zuvor erläutert führen Schwankungen der

Zusammensetzung oder Menge des zu trennenden Gasgemisches zu einer Änderung der Produktgaszusammensetzung und Produktgasmenge nach der Gasseparation. Es bedarf daher einer Regelung der Gasseparationsanlage um diese Schwankungen ausgleichen zu können.

Normalerweise werden für solche Regelungen Konzentrationsänderungen im Retentatgas und oder Permeatgas einer Membran als Steuergröße hergenommen und je nach Änderung der Steuergröße die Feedgasmenge oder der Druck des Retentates der Membran angepasst, dass sich die gewünschte Konzentration in Permeat und/oder Retentat wieder einstellt. Beispiele für derartige Steuerungen finden sich z. B. in der EP 1 324 815, der US 4,806,132 und der US 5,281,253.

Diese Regelungskonzepte sind jedoch unbrauchbar wenn die Feedgasmenge und -zusammensetzung variabel sein sollen und somit nicht zur Steuerung zur Verfügung stehen.

Im Stand der Technik, z. B. der EP 1 324 815 wird auch vorgeschlagen den Produktstrom einer Gasseparationsanlage durch einen Kompressor zu leiten, um damit Schwankungen auszugleichen und einen konstanten Druck für die Transportleitung sicherzustellen. Dieser Prozess ist energetisch ungünstig, regelungstechnisch aufwendig und auf Grund der hohen Kosten für die zusätzliche Kompression kommerziell wenig interessant.

Es besteht somit nach wie vor ein großer Bedarf an Anlagen zur Auftrennung von Gasgemischen bzw. Steuerung derselben, welche an Gasquellen mit wechselnder Rohgaszusammensetzung, -drücken und -mengen angeschlossen werden können und mindestens ein, bevorzugt jedoch mindestens zwei Produkte in hoher Reinheit,

mit konstanter Qualität und konstantem Produktgasdruck liefern können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher ein Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage (Kontrollsystem) bzw. eine derart gesteuerte Gasseparationsanlage zur Verfügung zu stellen, welche die Nachteile der Verfahren bzw. Anlagen des Standes der Technik nicht oder nur in verringertem Maße aufweisen.

Eine spezielle Aufgabe bestand darin, ein Verfahren bzw. eine Anlage zur Verfügung zu stellen, welche(s) mindestens ein Produkt, bevorzugt mindestens zwei Produkte gleichzeitig, in hoher bzw. konstanter Reinheit auch dann liefern kann, wenn sich die Zusammensetzung und/oder der Druck und/oder die Menge des Rohgases ändern. Diese Anlage oder dieses Verfahren soll es insbesondere auch erlauben konstante Qualitäten, d.h. Produktgaszusammensetzungen in engen Schwankungsbreiten, bevorzugt im kontinuierlichen Betrieb, zu liefern.

Das/die erfindungsgemäße Verfahren bzw. Anlage soll in einer weiteren speziellen Aufgabe besonders flexibel sein. So soll es möglich sein, die Kapazität der Anlage zu verändern, z. B. an Änderungen des Rohgasstromes und/oder an einen gestiegenen Bedarf an Produktgas und/oder an eine geänderte Anforderung an die Reinheit des/der Produktgas anzupassen, ohne Membranflächen zu- oder abschalten zu müssen und/oder den Hauptdruck (Druck des Retentatproduktgasstroms) zu verändern. Besonders bevorzugt soll eine Anpassung an Änderungen des Rohgasstroms derart möglich sein, dass Produktgasströme erhalten werden, die ohne zusätzliche Rekompression als, bevorzugt kontinuierlicher, Feed für eine Gastransportleitung geeignet sind.

Die erfindungsgemäße Steuerung soll vorzugsweise einfach und ggf. in bestehende Anlagen integrierbar sein.

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der vorliegenden Beschreibung, Beispiele, Ansprüche und Zeichnungen.

Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben durch eine Vorrichtung gemäß Anspruch 1 und 16 bzw. ein Verfahren nach Anspruch 9.

Die Erfinder der vorliegenden Erfindung haben herausgefunden, dass es durch Verwendung einer mindestens zweistufigen Membranverschaltung und einer Regelung des Permeatdrucks der ersten Membrantrennstufe einfach und effizient möglich ist die Produktgasqualität (Retentatgas der zweiten Membrantrennstufe) zu steuern sowie die Menge des Produktgases bei Schwankungen der Rohgaszusammensetzung bzw. Menge konstant zu halten.

Das erfindungsgemäße Konzept kann auch auf Membranverschaltungen mit mehr als zwei Membrantrennstufen angewandt werden. Dabei kann z. B. das Permeatgas der ersten Membrantrennstufe in einer weiteren Membrantrennstufe weiter aufgearbeitet werden, was auch die Reinheit des Gasstroms mit der leichter permeierenden Komponente erhöht.

In einer weiteren Alternative des erfindungsgemäßen Verfahrens können die Stoffströme einzelner oder mehrerer Membrantrennstufen die nicht als Produktströme abgezogen werden, dem Feedstrom wieder zugeführt werden. Auch damit können die Reinheiten der Produktströme und die Effizienz der Anlage gesteuert und erhöht werden.

Mit der erfindungsgemäßen Steuerung (Kontrollsystem) und der erfindungsgemäßen Anlage ist es somit gelungen ein sehr flexibles und effizientes System zur Verfügung zu stellen, welches es erlaubt die Gasseparationsanlage an Gasquellen mit schwankender Zusammensetzung und schwankender Menge an Rohgas anzuschließen und dennoch eine frei einstellbare Produktgasqualität und -menge sicherzustellen.

Besonders hervorzuheben ist noch einmal, dass es mit dem erfindungsgemäßen Verfahren möglich ist den Hauptdruck (Retentatdruck der zweiten Membrantrennstufe (Retentattrennstufe (2))) im System konstant zu halten, so dass die erfindungsgemäße Anlage ohne zusätzliche, nach der ersten Membrantrennstufe angeordneten, Kompressionseinrichtungen an eine Gastransportleitung angeschlossen werden kann.

Umgekehrt erlaubt es die erfindungsgemäße Anlage aber auch unter bestimmten Bedingungen, z. B. durch Erhöhung der Kompressordrehzahl, die Kapazität zu erhöhen und mehr Produktgas in einer vorgegebenen Qualität zu liefern.

Die erfindungsgemäße Anlage eignet sich besonders gut für die Aufbereitung von Rohgasströmen aus Biogasanlagen oder zur Aufreinigung von Synthesegas, wo sich die anfallende Menge Rohgas und die Zusammensetzung des Rohgases sehr oft ändert. Die erfindungsgemäße Steuerung gleicht die Schwankungen problemlos aus.

Die erfindungsgemäße Regelung ist einfach und kann in bestehende Anlagen zur Gasseparation integriert werden.

In der erfindungsgemäßen Vorrichtung wird lediglich ein Kompressor vor der 1. Membrantrennstufe benötigt. Ein weiterer Kompressor oder zusätzliche Vakuumpumpen sind in der Regel nicht nötig was die Investitionskosten und Betriebskosten der Anlage niedrig hält. Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Anlage schließen die Verwendung solcher zusätzlicher Komponenten jedoch nicht aus.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist auch dadurch flexibel, dass mehrere verschiedene Arten von Sensoren alleine oder gemeinsam verwendet werden können. Es können Zusammensetzungen von Strömen genauso als Steuergröße verwendet werden wie Flüsse von Stoffströmen. Insbesondere bei der Verwendung von Flusssensoren wird ein günstiges, schnelles, genaues und einfaches Verfahren zur Verfügung gestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Vorrichtungen gemäß Anspruch 1 und 16 bzw. ein Verfahren nach Anspruch 9. Bevorzugte Ausführungsformen werden in den abhängigen Ansprüchen unter Schutz gestellt.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend im Detail beschrieben. Zuvor werden einige wichtige Begriffe definiert.

Die nachfolgend in Klammern angegebenen Bezugszeichen entsprechend den in den Abbildungen verwendeten Bezugszeichen.

Der Quotient der Permeanzen der Einzelgase ergibt die **Selektivität** der Membran zur Trennung bezüglich der zwei Gase und gibt somit an wie gut die Membran ein Gasgemisch bezüglich der beiden Komponenten auftrennen kann. Als **Permeat** wird der gesamte auf der Niederdruckseite der Membran, Membranmodule oder Membrantrennschritts anfallende Strom bezeichnet.

Als **Permeatgas** wird/werden die jeweils an der Membran, an dem Membranmodul, oder im Membrantrennschritt im **Permeatstrom** gegenüber den jeweiligen Eintrittsstrom angereicherten Komponente/Komponenten bezeichnet.

Als **Retentat** wird der gesamte auf der Hochdruckseite der Membran, Membranmodule oder Membrantrennschritts anfallende Strom bezeichnet, der nicht durch die Membran hindurch tritt.

Als **Retentatgas** wird/werden die jeweils an der Membran, an dem Membranmodul, oder im Membrantrennschritt im **Retentatstrom** gegenüber den jeweiligen Eintrittsstrom angereicherten Komponente/Komponenten bezeichnet.

Rohgas bzw. **Rohgasgemisch** bzw. **Rohgasstrom (17)** bzw. **zu trennendes Gasgemisch** bezeichnet ein Gasgemisch aus mindestens zwei Gasen bzw. einen Strom dieses Gasgemisches, das/der mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung aufgetrennt werden soll.

Feedstrom (5) bezeichnet einen Gasstrom, der der Feedstromtrennstufe (1) zugeführt wird. Dieser Strom kann zu Beginn der Durchführung des Verfahrens dem Rohgasstrom (17) bzw. dem durch einen Kompressor komprimierten Rohgasstrom entsprechen. Nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) bzw. des dritten Retentatstroms (10) setzt sich der Feedstrom (5) aus den Gasen des Rohgasstrom (17), des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10) zusammen. Der Feedstrom (5) kann dabei erzeugt werden in dem die Ströme (9) und (10) entweder beide mit dem unkomprimierten Rohgasstrom (17) oder beide mit dem komprimierten Rohgasstrom oder einer mit dem unkomprimierten und einer mit dem

komprimierten Rohgasstrom vermischt werden oder in dem die Ströme (9) und/oder (10) im Kompressor mit dem Rohgasstrom (17) vermischt werden. Kombinationen der zuvor beschriebenen Varianten sind von der vorliegenden Erfindung mit umfasst.

Feedstromtrennstufe (1) bezeichnet eine Membrantrennstufe zur Auftrennung des Feedstroms (5) in einen ersten Permeat- und einen ersten Retentatstrom (6) bzw. (7).

Retentattrennstufe (2) bezeichnet eine Membrantrennstufe die gleich oder unterschiedlich zur Feedstromtrennstufe (1) aufgebaut sein kann, zur Auftrennung des ersten Retentatstroms (7) in einen zweiten Permeat- und einen zweiten Retentatstrom (9) bzw. (8).

Permeattrennstufe (3) bezeichnet eine optional vorhandene Membrantrennstufe die gleich oder unterschiedlich zur Feedstromtrennstufe (1) bzw. Retentattrennstufe (2) aufgebaut sein kann, zur Auftrennung des ersten Permeatstroms (6) in einen dritten Permeat- und einen dritten Retentatstrom (11) bzw. (10).

Die Begriffe **„Steuerung"** und **„Regelung"** werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung synonym verwendet.

Anhand der nachfolgend beschriebenen bevorzugten und speziellen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens sowie der bevorzugten und besonders geeigneten Ausführungen sowie der Zeichnungen und Beschreibungen der Zeichnungen wird die Erfindung lediglich exemplarisch näher erläutert, d. h. sie ist nicht auf diese Ausführungs- und Anwendungsbeispiele oder auf die jeweiligen Merkmalskombinationen innerhalb einzelner Ausführungsbeispiele beschränkt.

Einzelne Merkmale, die im Zusammenhang mit konkreten Ausführungsbeispielen angegeben und/oder dargestellt sind, sind nicht auf diese Ausführungsbeispiele oder die Kombination mit den übrigen Merkmalen dieser Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern können im Rahmen der technischen Möglichkeiten, mit jeglichen anderen Varianten, auch wenn sie in den vorliegenden Unterlagen nicht gesondert behandelt sind, kombiniert werden.

Gleiche Bezugszeichen in den einzelnen Figuren und Abbildungen der Zeichnungen bezeichnen gleiche oder ähnliche oder gleich oder ähnlich wirkende Komponenten. Anhand der Darstellungen in der Zeichnung werden auch solche Merkmale deutlich, die nicht mit Bezugszeichen versehen sind, unabhängig davon, ob solche Merkmale nachfolgend beschrieben sind oder nicht. Andererseits sind auch Merkmale, die in der vorliegenden Beschreibung enthalten, aber nicht in der Zeichnung sichtbar oder dargestellt sind, ohne weiteres für einen Fachmann verständlich.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Trennung von Gasen umfassend als Membrantrennstufen zumindest die Feedstromtrennstufe (1), die Retentattrennstufe (2) und optional weitere Membrantrennstufen wie die Permeattrennstufe (3). Weiterhin umfasst sie zumindest einen, auf der Feedseite der Feedstromtrennstufe (1) angeordneten, Kompressor (4), und optional zumindest eine, bevorzugt eine oder zwei, Vakuumpumpe(n), die derart angeordnet sind, dass sie eine Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und Permeatseite der Membran erzeugen. Dabei trennt die Feedstromtrennstufe (1) einen Feedstrom (5), bestehend aus mindestens zwei Komponenten, in einen ersten Permeatstrom (6), der verworfen

oder als zweiter Produktstrom entnommen oder weiterverarbeitet wird, und einen ersten Retentatstrom (7) auf und die Retentattrennstufe (2) den ersten Retentatstrom (7) in einen zweiten Permeatstrom (9), welcher bevorzugt dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen zweiten Retentatstrom (8), der als Produkt entnommen wird, auf. Die Vorrichtung ist dadurch gekennzeichnet, dass sie eine Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder (18b) umfasst mit der der Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1) erhöht oder erniedrigt werden kann und welche anhand von Messwerten eines oder mehrerer Messeinrichtungen (19a) im ersten Feedstrom (5) und/oder eines oder mehrerer Messeinrichtungen (19b) im zweiten Retentatstrom (8) gesteuert wird. Die Messeinrichtungen (19a) und (19b) sind bevorzugt verschieden.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung mindestens eine weitere Membrantrennstufe, welche den ersten Permeatstrom (6) weiter aufarbeitet. In dieser Ausführungsform ist daher Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Vorrichtung wie zuvor beschrieben, die dadurch gekennzeichnet ist, dass sie zumindest eine zusätzliche Permeattrennstufe (3) umfasst, welche den ersten Permeatstrom (6), in einen dritten Retentatstrom (10), welcher bevorzugt dem Feedstrom (5) zugeführt wird, und einen dritten Permeatstrom (11), der verworfen, oder als Produkt entnommen oder weiterverarbeitet wird, aufteilt.

In dieser ersten bevorzugten Ausführungsform kann der Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1) durch eine oder zwei Permeatsteuereinrichtung(en) (18a) und/oder (18b) gesteuert werden. Die Permeatsteuereinrichtung (18a) ist im ersten Permeatstrom (6) und die Permeatsteuereinrichtung (18b) im

dritten Retentatstrom (10) angeordnet. Die Steuereinrichtungen (18a) und/oder (18b), werden wie gesagt anhand von Messwerten eines oder mehrerer Messeinrichtungen (19a) und/oder (19b) gesteuert.

Wie bereits erwähnt ist es besonders bevorzugt, wenn der zweite Permeatstrom (9) und/oder der dritte Retentatstrom (10) dem Feedstrom (5) zugeführt werden. Dadurch können besonders hohe Produktreinheiten und Ausbeuten erzielt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet ist, dass auch bei schwankenden Zusammensetzungen und/oder Mengen oder Drücken des Rohgasstromes (17), durch die erfindungsgemäße Steuerung eine nahezu gleich bleibende Ausbeute und Qualität der beiden Produktgasströme (8) und bevorzugt auch (11) gewährleistet werden kann.

Unter „Steuereinrichtung(en)" (18a) bzw. (18b) sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Geräte, Bauteile, Anlagen oder Teile von Anlagen zu verstehen, die eine Erhöhung oder Absenkung des Permeatdrucks der Feedstromtrennstufe (1) ermöglichen. Eine nicht abschließende Liste von möglichen Steuereinrichtungen umfasst: Druckminder- oder Druckerhöhungsventile, Gasentspannungseinrichtungen, Vakuumpumpen. Besonders bevorzugt handelt es sich um Ventile.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ermittelt die Messeinrichtung (19b) die Konzentration der schlechter permeierenden Komponenten im Produktstrom (8) bzw. einen dazu korrespondierenden Parameter. Die Ermittlung der Konzentration mit der Messeinrichtung (19b) kann online oder off-line erfolgen, je nach verwendeter

Messeinrichtung. Bevorzugt erfolgt eine online Messung, weil damit die Regelung schneller erfolgen kann. Geeignete Messeinrichtungen sind dem Fachmann bekannt. Bevorzugt handelt es sich jedoch um Gasmessgeräte, die die Zusammensetzung der Gasströme für eine oder mehrere Komponenten messen können, insbesondere Inlinemessgeräte, die direkt im Gasstrom messen (z.B. mittels Infrarotabsorption oder Schallgeschwindigkeit, Dichte, Coriolis) und externe Messgeräte nach den gleichen Messprinzipien, die eine Probe aus dem Strom entnehmen und entweder kontinuierlich oder nicht kontinuierlich (batchmäßig) vermessen. Diese haben den Vorteil, dass die Zusammensetzung sehr schnell ermittelt werden kann und als Eingangsgröße in der Regelung sofort zur Verfügung steht.

Kommt es zu einer Schwankung in der Zusammensetzung des Rohgases oder zu einer Veränderung der Menge oder des Drucks des Rohgasstroms (17) und/oder des Feedstroms (5), so ändern sich ohne Gegensteuerung auch die Eigenschaften, z. B. die Zusammensetzungen, des Produktstroms (8). Durch die Messeinrichtungen (19b) werden entsprechende Veränderungen registriert und eine Gegensteuerung mit Hilfe der Steuereinrichtungen (18a) bzw. (18b) eingeleitet, so dass die erfindungsgemäße Anlage derart geregelt werden kann, dass die Eigenschaften, insbesondere die Zusammensetzungen, des Produktgasstroms (8) wieder in einem vorgegebenen Bereich/Korridor liegen. Mittels der erfindungsgemäßen Steuerung kann somit eine Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8) effektiv und effizient mit einer Anpassung des Permeatdrucks der Feedstromtrennstufe (1) kompensiert werden kann.

Ob der Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1) als Reaktion auf Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8)

erhöht oder verringert werden muss kann je nach zu trennendem Gasgemisch, verwendeter Membran und Membranverschaltung vom Betriebsdruck der Anlage abhängen. Dies wird weiter unten in Beispiel 1 gezeigt. Mit einer Simulation wie in Beispiel 1 gezeigt kann jedoch einfach ermittelt werden wie im konkreten Anwendungsfall gegengesteuert werden muss.

In Verfahrensalternativen wie in Abbildung 3 gezeigt muss auch die Menge der Rückströme beachtet werden. Zu große Rückströme können die Effizienz der Anlage mindern. In Beispiel 1 wird gezeigt wie die Menge der Rückströme dazu führen kann, dass entweder mit einer Erhöhung oder Verringerung des Drucks im ersten Permeatstrom (6) gegengesteuert werden muss.

Die vorliegende Erfindung umfasst somit folgende alternative Verfahren:

i. Die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, direkt mittels (19b) ermittelt oder ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des zweiten Retentatstroms (8) fällt unter einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird dann mittels der Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) erhöht oder erniedrigt, bis besagte Parameter, insbesondere die gewünschte Konzentration, wieder im Sollbereich liegt,

ii. Die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B, direkt mittels (19b) ermittelt oder ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, des zweiten Retentatstroms (8) steigt über einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird daher mittels der Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) erhöht oder

erniedrigt, bis besagter Parameter, insbesondere die gewünschte Konzentration, wieder im Sollbereich liegt.

Der Begriff „dazu korrelierender Parameter" wird nachfolgend für o.g. Verfahrensalternativen i. und ii. erläutert, gilt aber analog für die ganze Beschreibung der Erfindung. Die Messung eines „korrelierenden Parameters" bedeutet, dass die Zielgröße – oben die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente im zweiten Retentatstrom (8) – nicht direkt, sondern indirekt gemessen wird, indem ein anderer Parameter gemessen und dann eine Korrelation zum Zielparameter hergestellt wird. Für den obigen Fall bedeutet dies, dass wenn die Konzentration der schwerer permeierenden Komponente B im zweiten Retentatstrom (8), sprich die Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8), nicht unmittelbar gemessen werden soll, stattdessen ein anderer Parameter gemessen werden kann, sofern zwischen beiden eine Korrelation existiert. Diese Korrelation kann z.B. durch vorherige Kalibrierung der Anlage, bestimmt werden. Als korrelierender Parameter zur Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B des zweiten Retentatstroms (8) könnte beispielsweise die Konzentration der schwerer permeierenden Komponente im zweiten Permeatstrom (9) gemessen und entsprechend zur Steuerung verwendet werden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung die Messeinrichtung (19a). Diese ermittelt Parameter des Feedstroms (5) und/oder des Rohgasstroms (17) wie z. B. den Volumenstrom oder dessen Zusammensetzung. In dieser Ausführungsform werden also nicht die Eigenschaften des Produktstroms (8) analysiert, sondern Eigenschaften des Gasstroms, welcher der ersten Membrantrennstufe zugeführt wird.

Kommt es zu einer Schwankung in der Zusammensetzung oder zu einer Veränderung der Menge oder des Drucks des Rohgasstromes (17) oder des Feedstroms (5), so wird dies durch die Messeinrichtung (19a) registriert und mittels der Steuereinrichtung(en)(18a) bzw. (18b) erfolgt eine Anpassung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In dieser Ausführungsform ist es alleine durch Messung der Volumenströme mittels der Messeinrichtung (19a) möglich, auch ohne aufwändigere Messung von Gaszusammensetzungen im Produktstrom (8), eine schnelle Steuerung der Anlage zu gewährleisten. Vorzugsweise erfolgt zunächst eine Kalibrierung der Anlage, wobei die Zielgröße, d.h. die Zusammensetzung oder der Druck oder der Volumenstrom, besonders bevorzugt die Zusammmensetzung, ganz besonders bevorzugt die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente, des zweiten Retentatstroms (8) mit den Messwerten aus dem Rohgas- und/oder Feedstroms (17) bzw. (5) korreliert werden, so dass alleine durch die Messung der Eigenschaften des Rohgas- und/oder Feedstroms (17) bzw. (5) die Anlage gesteuert werden kann.

Bevorzugt werden als Messeinrichtung (19a) Durchflussmesser (Masse oder Volumen) verwendet. Es können aber auch Messeinrichtungen zur Bestimmung der Zusammensetzung des Feedstroms (5) und/oder des Rohgasstroms analog denen weiter vorne für die Messeinrichtung (19b) beschriebenen verwendet werden. Die Bestimmung der Parameter mittels der Messeinrichtung (19a) kann online oder off-line erfolgen. Bevorzugt erfolgt eine online Messung. Geeignete Messeinrichtungen sind dem Fachmann bekannt.

Bevorzugte Gegenstände der vorliegenden Erfindung sind daher Verfahren, bei denen die Steuerung der erfindungsgemäßen

Anlage nach einer oder mehreren der folgenden Alternativen erfolgt:

iii. der Volumenstrom des Feedstroms (5) und/oder des Rohgasstroms (17), direkt ermittelt durch (19a) oder ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, steigt über einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird daher mittels der Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) soweit erhöht oder erniedrigt bis der notwendige Druck erreicht ist und somit die Zielgröße des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

iv. der Volumenstrom des Feedstroms (5) und/oder des Rohgasstroms (17), direkt ermittelt durch (19a) oder ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, sinkt unter einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird daher mittels der Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) soweit erniedrigt oder erhöht, bis die Zielgröße des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

v. die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B des Feedstroms (5) und/oder des Rohgasstroms (17), direkt ermittelt durch (19a) oder ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, steigt, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird daher mittels der Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) erniedrigt oder erhöht, bis die Zielgröße des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

vi. die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B des Feedstroms (5) und/oder des Rohgasstroms (17), direkt ermittelt durch (19a) oder

ggf. auch ermittelt durch einen dazu korrelierenden Parameter, sinkt, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird daher mittels der Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) erhöht oder erniedrigt, bis die Zielgröße des zweiten Retentatstroms (8), bevorzugt die Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt.

Die o.g. Verfahrensalternativen (i) bis (vi) umfassen bevorzugt einen vorgeschalteten Verfahrensschritt, z. B. wie in Beispiel 1 gezeigt, in dem ermittelt wird, ob auf die entsprechende Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8) mit einer Erhöhung oder Erniedrigung des Drucks des ersten Permeatstroms (6) reagiert werden muss. Alternativ kann dies auch iterativ bei der Durchführung des Verfahrens erfolgen.

Unter Messeinrichtung (19a) oder (19b) werden einzelne Messgeräte, Apparaturen etc. aber auch Kombinationen oder Zusammenschaltungen mehrerer Geräte, Apparaturen etc. verstanden.

Die Messeinrichtungen (19a) und (19b) können untereinander in den verschiedenen Verfahrensalternativen flexibel kombiniert werden. So kann z.B. eine Messeinrichtung (19a) zusammen mit einer Messeinrichtung (19b) verwendet werden um die Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) zu regeln. In diesem Fall hätte man ein Backup Messsystem, welches ermöglicht die Messsysteme gegenseitig zu kontrollieren und abzusichern. Somit kann z. B. festgestellt werden, wenn eine Messeinrichtung kaputt ist. Entsprechende Ausgestaltungsformen der vorliegenden Erfindung sind für einen Fachmann anhand der

Beschreibung und den Beispielen der vorliegenden Erfindung leicht auffindbar und von der Erfindung mit erfasst.

Je nach verwendeter Mess- und/oder Steuereinrichtung sowie deren Anzahl kann es vorteilhaft sein zwischen die Mess- und die Steuereinrichtung mindestens eine Datenverarbeitungseinrichtung (in den Abbildungen nicht gezeigt), bevorzugt mindestens einen Computer, zwischenzuschalten. Dadurch kann die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren leicht zentral geregelt und die verschiedenen Messwerte bzw. Regelungsschritte protokolliert und koordiniert werden. Entsprechende technische Lösungen sind auf dem Markt erhältlich bzw. dem Fachmann bekannt und vom Umfang der vorliegenden Erfindung mit umfasst. Besonders bevorzugt wird zumindest ein PID-Controller (PID = Proportional-Integral-Derivative) zwischengeschaltet. Dieser Controller bestimmt die Fehlerabweichungen zwischen Ist- und Sollwerten, versucht diese zu minimieren, und regelt so die Steuereinrichtungen (18a) bzw. (18b).

Grundsätzlich kann es sich bei den zuvor erwähnten Datenverarbeitungseinrichtungen um unterschiedliche Einrichtungen handeln, d.h. es können im erfindungsgemäßen Verfahren mehrere Datenverarbeitungseinrichtungen verwendet. Diese Datenverarbeitungseinrichtungen können optional miteinander vernetzt werden. Bevorzugt wird jedoch nur eine zentrale Datenverarbeitungseinrichtung verwendet mit der zentral alle Mess- und Steuerungsschritte überwacht und geregelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren und die erfindungsgemäße Vorrichtung bieten den großen Vorteil einer höchst variablen

Anlagenkapazität, d.h. der Möglichkeit die Anlagenleistung variabel steuern und an den Bedarf an Produktgas anpassen zu können. Dies kann wie ebenfalls bereits erwähnt ohne Zu- bzw. Abschaltung von Membranflächen erfolgen. Bevorzugt wird die Anlagenleistung der erfindungsgemäßen Anlage durch eine Änderung des Fördervolumens des Kompressors (4) erhöht oder erniedrigt und einer dadurch verursachten Änderung der Konzentration der schwerer permeierenden Komponente B im zweiten Retentatstrom (8) gemäß den Verfahrensalternativen (i) bzw. (ii) und/oder einer dadurch verursachten Änderung des Flusses des Feedstroms (5) gemäß Verfahrensalternative (iii) bzw. (iv) entgegengewirkt.

Die zuvor beschriebenen Verfahren (i) bis (vi) können miteinander kombiniert bzw. Mischformen angewendet werden.

Zur Regelung der Kompressorleistung umfasst die erfindungsgemäße Vorrichtung bevorzugt eine Kontrolleinrichtung (in den Abbildungen nicht gezeigt), welche die Leistung des Kompressors (4), bevorzugt dessen Drehzahl und damit dessen Fördervolumen, regelt. Ein Beispiel hierfür wäre ein Frequenzumformer.

Mittels der Kontrolleinrichtung wird bevorzugt die Leistung des Kompressors (4) an die zu trennende Menge Rohgas (z.B. die Produktion von Biogas im Fermenter) oder an die Menge zu produzierende Menge Produktgas (z.B. Methanstrom im Retentatstrom (8)) angepasst. Die Änderung der Produktionsmenge an Rohgas (z.B. Rohbiogas aus einer Biogasanlage) kann zum Beispiel an einer Füllstandsanzeige eines Rohgaszwischenspeichers oder am Druck des Rohgases in einem Fermenter abgelesen werden. Steigt der Füllstand oder der Druck im Fermenter, so kann die Trennkapazität der

Membrantrennanlage durch Erhöhung der Drehzahl des Verdichters erhöht werden. Somit kann der Druck im Fermenter oder der Füllstand im Zwischenspeicher konstant gehalten oder gesenkt werden. Sinkt im Gegensatz dazu der Füllstand im Zwischenspeicher oder der Druck im Fermenter so kann durch Reduktion der Drehzahl des Kompressors die Trennkapazität der Membrantrennanlage verringert werden und somit der Füllstand im Zwischenspeicher oder der Druck im Fermenter konstant gehalten oder verringert werden. Bei Veränderung des Feedvolumenstromes (5), die sich durch eine Änderung der Drehzahl des Kompressors ergibt, würde sich Änderung der Zusammensetzung des Retentatstromes (8) ergeben. Ein großer Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass diese Veränderung durch in dieser Erfindung weiter oben beschriebenen Regelmechanismen verhindert werden kann. Mit der erfindungsgemäßen Steuerung ist es möglich, die Trennkapazität der Vorrichtung und die Zusammensetzung des Produktgasstroms (8) unabhängig von einander zu steuern. Man kann daher die Kapazität der Vorrichtung in einem bestimmten Rahmen unter Zuhilfenahme der Steuereinrichtungen (18a) und (18b) mit Hilfe der Kontrolleinrichtung des Kompressors verändern, ohne dass sich die Produktgasqualitäten im Strom (8) ändert, ohne dass der Retentatdruck in den Trennstufen (1) und (2) angepasst werden müsste und ohne dass Membranflächen zu- oder weggeschaltet werden müssten.

Diese Flexibilität der Kapazität kann auf einen bestimmten Bereich der Kompressordrehzahl und damit Rohgasfördervolumen beschränkt sein, welche vom Design der Anlage bestimmt wird, insbesondere hinsichtlich Druck in den Trennstufen, Flächenverhältnissen der Membranen in den einzelnen Trennstufen (1), (2) und optional (3) und vor allem hinsichtlich der Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) und

deren Bandbreite bei der Einstellung des Druckes. Wenn beispielsweise der minimale mögliche Druck im Permeatstrom (6) 0,3 bara beträgt, so ist dies der limitierende Parameter für den Feedgasvolumenstrom (5). Eine weitere Erhöhung des Feedgasvolumenstromes (5) würde bedeuten, dass die Konzentration der langsameren Komponente B im Retentatstrom (8) unter den Sollwert sinken würde und somit der gewünschte Betriebspunkt der Anlage nicht mehr eingehalten werden könnte. Das gleiche gilt für den Fall, dass der Druck im Permeat (6) nicht mehr weiter erhöht werden könnte als zum Beispiel Umgebungsdruck. Dieser Druck limitiert nun die Absenkung des Feedvolumenstromes (5), da bei weiterer Absenkung des Feedvolumenstromes (5)der Gehalt an schwerer permeierender Komponente B im Retentat (8) über den Sollwert steigen würde.

Unter „Kontrolleinrichtung" wird hierbei die Steuereinheit des Kompressors verstanden, welche die Leistung des Kompressors, bevorzugt dessen Drehzahl regelt. Diese Kontrolleinrichtung kann derart ausgestaltet sein, dass sie Messdaten von Sensoren im Rohgasstrom (17) und/oder in vorgelagerten Speichern oder Produktionseinrichtungen verarbeitet. Beispielsweise kann das Signal der Messeinrichtung dann einen Frequenzumformer eines Verdichters steuern. Entsprechende Kompressoren und Kontroll- bzw. Steuereinrichtungen sind am Markt erhältlich und dem Fachmann bekannt. Entsprechende Messeinrichtungen in den jeweiligen Strömen, anhand deren Messwerte die Kontrolleinheit gesteuert wird, sind dem Fachmann ebenfalls bekannt.

Mit der zuvor beschriebenen Ausführungsform, d.h. der Regelung und Anpassung der Kompressorleistung, kann sichergestellt werden, dass die Trennkapazität der Membrantrennanlage den Bedürfnissen der Produktion des Rohgases und/oder notwendigen Mengen an Produktgas (8) angepasst wird. Schwankungen in der

Gaszusammensetzung des Stroms (8), die sich aus der unterschiedlich verarbeitenden Menge an Rohgas (17) und dessen Zusammensetzung ergeben, werden von der Steuereinrichtung (18a) und/oder (18b) ausgeglichen.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung, siehe beispielhaft Abbildungen 1 bis 3, beinhaltet wie zuvor gesagt eine Verkettung von zumindest zwei, bevorzugt jedoch zumindest drei, Membrantrennstufen. Jede Stufe besteht aus einem oder mehreren physikalischen Gasseparationsmodulen, die innerhalb einer Stufe parallel und/oder seriell verschaltet sind. Als Triebkraft für die Gasauftrennung in den Modulen wird eine Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite in den jeweiligen Membrantrennstufen erzeugt. Die Partialdruckdifferenz wird mittels eines Kompressors (4), welcher auf der Feedseite der Feedstromtrennstufe (1) angeordnet ist, und gegebenenfalls mittels zumindest einer, bevorzugt einer oder zwei Vakuumpumpe(n)(in Abbildungen 1 bis 3 nicht dargestellt) bevorzugt auf der Permeatseite, insbesondere der Retentattrennstufe (2) im zweiten Permeatstrom (9) und/oder der Permeattrennstufe (3) in dritten Permeatstrom (11), erzeugt. Ggf. kann es vorteilhaft sein in einer oder mehrerer der Membrantrennstufen die Partialdruckdifferenz durch einen permeatseitigen Spülgasstrom zu erzeugen bzw. zu verstärken.

In einer bevorzugten Ausgestaltungsform der vorliegenden Erfindung bringt ein Kompressor (4) das Rohgasgemisch bzw. das Gasgemisch aus dem Rohgasstrom (17) und dem zweiten Permeatstrom (9) und/oder dem dritten Retentatstrom (10), auf den gewünschten Druck im Bereich von 5 bis 100 bar, vorzugsweise jedoch auf einen Druck von 9 bis 75 bar. Sollte der Rohgasstrom (17) schon den benötigten Druck aufweisen, so

kann der Verdichter (4) ganz entfallen oder der Verdichter (4) muss nur mehr den zweiten Permeatstrom (9) und/oder dem dritten Retentatstrom (10) - sofern diese zum Feedstrom (5) zurückgeführt werden - auf den gewünschten Druck im Bereich von 5 bis 100 bar, vorzugsweise jedoch auf einen Druck von 9 bis 75 bar bringen. Der erhaltene Feedstrom (5) wird in die Feedstromtrennstufe (1) eingeleitet. In der Feedstromtrennstufe (1) wird eine Vortrennung des Rohgasgemisches in leichter permeierende Komponenten (Permeatgas), die zu einem großen Teil ins Permeat der ersten Stufe gelangen und weniger schnell permeierende Komponenten (Retentatgas), die von der Membran vorwiegend zurückgehalten und sich im Retentat anreichern, erhalten.

Allgemein kann man sagen, dass in der Feedstromtrennstufe (1) bevorzugt 20 bis 100%, besonders bevorzugt 40 bis 70 % der leichter permeierenden Komponente A, d.h. des Permeatgases A, vom Feedstrom (5) in das Permeat übergehen.

Das Retentat der Feedstromtrennstufe (1) wird mittels des ersten Retentatstroms (7) der Retentattrennstufe (2) zugeführt, in der die Feinreinigung erfolgt. Optional kann eine Druckminderung oder Druckerhöhung des ersten Retentatstroms mit einer geeigneten Komponente, z. B. einem Druckminderventil (12) im ersten Retentatstrom (7) erfolgen. Auf der Retentatseite der Retentattrennstufe (2), d.h. im zweiten Retentatstrom (8), befindet sich bevorzugt ein Druckminderventil (13) (in Abbildung 1 bis 3 nicht gezeigt), mittels dessen der Hauptdruck im System (Betriebsdruck der Trennstufen (1) und (2) = Retentatdruck der Stufen (1) und (2)) aufrecht und konstant gehalten werden kann. Der Gehalt der schwerer permeierenden Komponenten B, d.h. eines Retentatgases B, wird in der Retentattrennstufe (2) weiter

erhöht, sodass der Gehalt an Komponente B oder eines Retentatgases B im zweiten Retentatstrom (8) mehr als 90%, bevorzugt mehr als 95% und besonders bevorzugt mehr als 97% beträgt. In einer besonders bevorzugten Variante zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung dadurch aus, dass mindestens 95%, bevorzugt mindestens 97%, besonders bevorzugt mindestens 99% und ganz besonders bevorzugt mindestens 99,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17)in die Vorrichtung eingeführten Retentatkomponente der Feedstromtrennstufe (1) über den zweiten Retentatstrom (8) ausgeschleust werden.

Der Stufentrennschnitt der Retentattrennstufe (2) beträgt bei einer Konzentration der Komponente A oder eines Permeatgases A von 50% im ersten Retentatstrom (7) zwischen 10 und 60%, vorzugsweise zwischen 20 und 50 %.

Das Permeat der Retentattrennstufe (2) wird bevorzugt mittels des zweiten Permeatstroms (9) rückgeführt, dem Feedstrom (5) zugeführt und wiederaufbereitet. Dies kann - wie zuvor bei der Definition des Begriffes „Feedstrom" bereits erläutert - je nachdem ob ein Kompressor (4) oder gar ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Bei einem einstufigen Kompressor (4) wird der zweite Permeatstrom (9) bevorzugt der Saugseite des Kompressors (4) zugeführt.

Wird im erfindungsgemäßen Verfahren ein mehrstufiger Kompressor eingesetzt, so handelt es sich bevorzugt um einen Kompressor mit Zwischenkühlung oder mit externer Kühlung. Besonders bevorzugt wird ein Kompressor mit 2 bis 5 Kompressionsstufen verwendet. Das Druckverhältnis zwischen den

Kompressionsstufen liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 1 bis 5, besonders bevorzugt 2 oder 3.

Das mit der Komponente A oder einem Permeatgas A stark angereicherte Permeat der Feedstromtrennstufe (1) wird mittels des ersten Permeatstroms (6) abgeführt oder bevorzugt der Permeattrennstufe (3) zugeführt. Der Permeatdruck der Feedstromtrennsufe (1) wird dabei mittels der Steuereinrichtungen (18a) und/oder (18b) entsprechend gesteuert.

Ist eine Permettrennstufe (3) vorhanden, so wird besonders bevorzugt eine Steuereinrichtung (18b) im dritten Retentatstrom (10) verwendet. Diese Anordnung bewirkt - sofern im 1. Permeatstrom (6) keine weiteren Steuereinrichtungen vorhanden sind - dass der Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1) gleich dem Feeddruck der Permeattrennstufe (3) ist. Somit werden beide Stufen mit nur einer Steuereinrichtung gesteuert. In diesem Fall ist es besonders vorteilhaft auch darauf zu achten, mittels der Steuereinrichtung (18b) zu verhindern, dass der Druck des Retentats der Permeattrennstufe (3) auf Umgebungsdruck abfällt. Auf diese Weise kann die treibende Kraft für die Permeattrennstufe (3) erhalten bleiben. Fällt der Druck des Retentats der Permeattrennstufe (3) auf Umgebungsdruck oder darunter ab müsste in den Permeatstrom (11) der Permeattrennstufe (3) eine zusätzliche Vakuumpumpe vorgesehen und/oder der Druck in der Permeattrennstufe (3) mittels eines Spülgasstroms erhöht werden um die nötige Partialdruckdifferenz über die Permeattrennstufe (3) zu erzeugen.

Wie bereits erwähnt kann die erfindungsgemäße Steuerung so erfolgen, dass Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1) gleich dem Feeddruck der Permeattrennstufe (3) ist. Es ist aber auch möglich diese Drücke unterschiedlich auszugestalten. Dies kann

z.B. dadurch erfolgen, dass man in den ersten Permeatstrom (6) ein Ventil als Steuereinrichtung (18a) einbaut mit dem der Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1) gesteuert wird und stromabwärts des Ventils (18a) in den ersten Permeatstrom (6) einen Kompressor einbaut oder im dritten Permeatstrom (11) eine Vakuumpumpe vorsieht. Mit einem Spülgasstrom in die Permeattrennstufe (3) könnte hier der Feedruck der Permeattrennstufe (3) in diesem Fall ebenfalls anders eingestellt werden als der Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1), welcher durch das Ventil (18a) gesteuert wird.
Die erfindungsgemäße Steuerung erlaubt somit eine sehr hohe Flexibilität, je nach dem, ob ein oder zwei Endprodukte erhalten werden sollen und in welchen Reinheiten diese benötigt werden.

Die Permeattrennstufe (3) produziert auf diese Weise ein Permeat mit einem Gehalt an besser permeabler Komponente A oder eines Permeatgases A größer als 95%, vorzugsweise größer als 97% und besonders vorzugsweise größer als 99%, welches über den dritten Permeatstrom (11) aus der Vorrichtung ausgeschleust wird. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die erfindungsgemäße Vorrichtung derart ausgestaltet, dass maximal 5%, bevorzugt maximal 3%, besonders bevorzugt maximal 1% und ganz besonders bevorzugt maximal 0,5 %, der mit dem Rohgasstrom (17) in die Vorrichtung eingeführten langsamer permeierenden Komponente B der Feedstromtrennstufe (1) über den dritten Permeatstrom (11) ausgeschleust werden.

Der Stufentrennschnitt der Permeattrennstufe (3) beträgt zwischen 50 und 95%, vorzugsweise zwischen 70 und 93%.

Der dritte Retentatstrom (10) wird bevorzugt rückgeführt, dem Feedstrom (5) zugeführt und wiederaufbereitet. Dies kann auf unterschiedliche Weise erfolgen und kann z. B. davon abhängen, ob ein Kompressor (4) oder gar ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet wird. Bei einem einstufigen Kompressor (4) wird der dritte Retentatstrom (10) bevorzugt der Saugseite des Kompressors (4) zugeführt, wenn der Ansaugdruck des Kompressors kleiner ist als der Retentatdruck der Trennstufe (3). Wird ein mehrstufiger Kompressor verwendet, so ist es bevorzugt, dass der dritte Retentatstrom (10) zwischen zwei Verdichtungsstufen in den Kompressor eingeführt wird, wenn der Stufendruck des Kompressor bei der jeweiligen Stufe kleiner ist als der Retentatdruck der Trennstufe (3).

Das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die erfindungsgemäße Vorrichtung zeichnet sich in einer weiteren bevorzugten Ausführungsform besonders dadurch aus, dass es/sie derart ausgestaltet sind, dass das im zweiten Permeatstrom (9) und im dritten Retentatstrom (10) zurückgeführte Gasvolumen in Summe weniger als 60 Vol. %, bevorzugt 10 bis 50 Vol. %, ganz besonders bevorzugt 20 bis 40 Vol. % des Volumens des Rohgasstroms (17) beträgt. Die Steuerung der Menge der rückzuführenden Gasströme hängt von den geforderten Reinheiten in den Produktgasströmen (8) und (11) ab. Je geringer die angeforderten Reinheiten sind, umso geringer werden die Rückströme (9) und (10). Die Rückströme werden ganz besonders durch die Art und die Selektivität der eingesetzten Membranmodule in den Membrantrennstufen (1), (2) und optional (3) beeinflusst. Membranmodule mit erhöhter Selektivität bewirken dabei eine deutliche Senkung der Rückströme (9) und (10). Auch der Hauptdruck im System (= Druck in den Trennstufen (1) und (2)) beeinflussen die Menge an rückgeführten Gasen. Je höher der Druck im System ist, umso

geringer werden die rückgeführten Mengen. Ein weiterer Einflussfaktor sind die Verhältnisse an Membranfläche in den einzelnen Stufen. Größere Flächen in der Trennstufe (3) verringern zum Beispiel die Rückströmung, größere Flächen in der Trennstufe (2) erhöhen hingegen die Rückströmungen. Somit zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren bzw. die Vorrichtung dadurch aus, dass trotz sehr geringer Rückströme die oben näher erläuterte Erhöhung der Konzentration der Permeatkomponente im Feedstrom (5) sichergestellt wird. Dies erhöht deutlich die Effizienz des gesamten Verfahrens.

Wie bereits erläutert ist es besonders vorteilhaft wenn ein mehrstufiger Kompressor (4) eingesetzt wird. In diesem Fall kann nämlich auf eine komplette Entspannung des Retentats der Permeattrennstufe (3) verzichtet werden, da das Retentat der Permeattrennstufe (3) zwischen zwei Verdichterstufen des Kompressors (4) eingespeist werden kann.

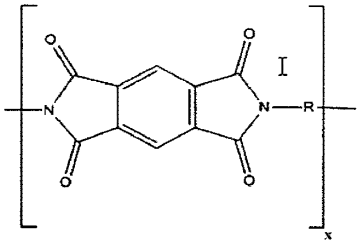
Da die Retentattrennstufe (2) bei Entspannung auf Feeddruck im Regelfall im selektivitätslimitierten Bereich betrieben werden würde, kann es sinnvoll sein den zweiten Permeatstrom (9) lediglich auf ein höheres Druckniveau einer mehrstufigen Druckerhöhungseinheit, d.h. eines mehrstufigen Kompressors (4) zu entspannen da sich somit die Betriebskosten der Kompressionseinheit reduzieren ohne das Trennergebnis deutlich zu verschlechtern. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird daher ein mehrstufiger Kompressor (4) verwendet und die Gasströme (9) und (10) diesem Kompressor jeweils zwischen zwei Kompressionsstufen zugeführt.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) auf 1 und 30 bar, vorzugsweise auf

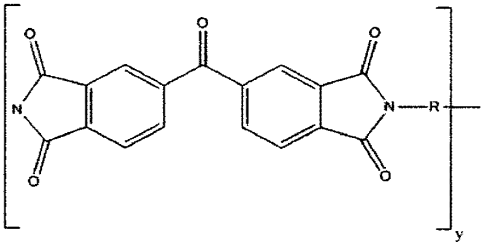
2 und 20 bar und besonders vorzugsweise zwischen 3 und 10 bar beschränkt. Gleichzeitig oder alternativ wird bevorzugt sichergestellt, dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) und die Retentattrennstufe (2), auf 1 und 100 bar, vorzugsweise zwischen 5 und 80 bar und besonders vorzugsweise zwischen 10 und 70 bar beschränkt wird.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren kann im Prinzip mit allen Membranen realisiert werden, die in der Lage sind binäre Gasgemische oder Multigasgemische zu trennen. Als Membranmaterialien kommen bevorzugt aber nicht ausschließlich Kunststoffe zum Einsatz. Als Kunststoffe in der trennaktiven Schicht kommen besonders bevorzugt Polyimide, Polyamide, Polysulfone, Celluloseacetate und Derivate, Polyphenylenoxide, Polysiloxane, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Mixed Matrix Membranen, Facilitated Transport Membranen, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide, Kohlenstoffmembranen oder Zeolithe oder Mischungen daraus in Frage.

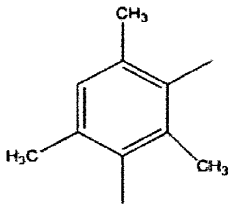
Besonders bevorzugte Membranen weisen als Materialien für die trennaktive Schicht bzw. als Material für die komplette Membran ein Polyimid der allgemeinen Formel



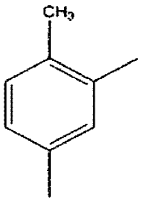
(A)



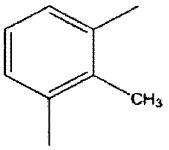
(B)



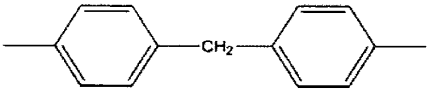
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

mit $0 \leq x \leq 0,5$ und $1 \geq y \geq 0,5$ und R entspricht einem oder mehreren, gleichen oder unterschiedlichen Resten, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Resten L1, L2, L3 und L4, auf.

Besonders bevorzugt handelt es sich um ein Polymer mit x = 0, Y = 1 und R bestehend zu 64 mol % aus L2, zu 16 mol % aus L3 und zu 20 mol % aus L4. Dieses Polymer ist unter dem Namen P84 oder P84 Typ 70 (CAS- Nummern 9046-51-9) von der Firma Evonik Fibres GmbH erhältlich. Speziell bevorzugt wird ein Polymer mit der Zusammensetzung x = 0,4, y = 0,6 und R bestehend zu 80 mol % aus L2, zu 20 mol % aus L3 eingesetzt. Dieses Polymer ist unter dem Namen P84HT oder P84 HT 325 (CAS- Nummern 134119-41-8) von der Firma Evonik Fibres GmbH erhältlich. Ebenfalls bevorzugt können Mischungen besagter Polyimide verwendet werden.
Aus den bevorzugten Polyimiden hergestellte Membranen sind von der Firma Evonik Fibres GmbH unter dem Namen Sepuran erhältlich. Ein Verfahren zur Herstellung dieser bevorzugten Membranen wird in der WO 2011/009919 A1 offenbart. Sämtliche in dieser Offenlegungsschrift offenbarten Polyimide und Membranen können im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eingesetzt werden. Zur Vermeidung reiner Wiederholungen wird auf den Inhalt dieser Patentanmeldung hiermit vollumfänglich Bezug genommen. Es wurde gefunden, dass mit diesen Membranen die besten Trennergebnisse erzielt werden können.

Die Membranen werden bevorzugt in Form von Hohlfasermembranen und / oder Flachmembranen verwendet. Die Membranen werden zu Modulen verbaut, die dann in der Trennaufgabe zum Einsatz kommen. Als Module können alle in der Technik bekannten Gasseparationsmodule wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Hohlfasergasseparationsmodule,

Spiralwickelgasseparationsmodule, Kissengasseparationsmodule oder Rohrbündelgasseparationsmodule zum Einsatz kommen.

Die Gasseparationsmembranmodule haben erfindungsgemäß bevorzugt eine Gemischtgasselektivität von A (CO_2) zu B (CH_4) (= Verhältnis des Stoffstromes A zum Stoffstrom B über die Membran) von mindestens 30, bevorzugt mindestens 35, besonders bevorzugt mindestens 40, ganz besonders bevorzugt von mindestens 45 und speziell bevorzugt von mindestens 45 bis 80. Höher selektive Membranen haben den Vorteil, dass die Trennung effektiver wird und weniger Permeat aus Retentattrennstufe (2) bzw. weniger Retentat aus der Permeattrennstufe (3) rückgeführt werden muss. Damit muss insbesondere bei Verwendung eines einstufigen Kompressors (4) weniger Gas doppelt komprimiert werden, was wirtschaftliche Vorteile beim Betrieb der Anlage mit sich bringt. Bei sehr selektiven Membranmodulen mit einer Selektivität von 45 müssen nur ca. 35% des als Rohgas in die Feedstromtrennstufe (1) eingebrachten Gases doppelt komprimiert werden, mit einem Membranmodul mit einer Selektivität von nur 10 kann es sein, dass die Doppelkomprimierung bis zu 300% beträgt. Die Angaben 35% bzw. 300% beziehen sich auf Versuche, bei denen ein Gasgemisches mit äquimolaren Mengen an Komponente A und B (= Feed) aufgegeben wurden, wobei 98,5% Komponente B im Retentatgas der Stufe(2) und 99% an Komponente B im Permeatstrom der Stufe (3) enthalten waren.

Es ist augenscheinlich, dass der erfindungsgemäße Prozess mit selektiveren Membranen wesentlich wirtschaftlicher geführt werden kann und die notwendige Größe des Kompressors und die benötigten Energie reduziert werden können.

Das erfindungsgemäße Verfahren / die erfindungsgemäße Vorrichtung hat insbesondere die Vorteile, dass es ein reines Membranverfahren ist und ohne zusätzliche Aufreinigung der Permeat- und/oder Retentatströme (8) und falls gewünscht (11) für viele Anwendungen auskommt. Man braucht zum Bespiel bei der Aufreinigung von Biogas oder Erdgas (= Abtrennung von Kohlendioxid aus Methan) keine Druckwechseladsorption oder Aminwäsche mehr zur Feinreinigung des Retentates, sodass dieses ins Erdgasnetz eingespeist werden kann.

Weiterhin kann mit dem erfindungsgemäßen Verfahren / der erfindungsgemäßen Vorrichtung gleichzeitig ein reiner Retentatstrom (8) und ein reiner Permeatstrom (11) bei der Bio- und Erdgasaufreinigung hergestellt werden. Es kann daher ohne große Verluste an Methan und ohne große Beeinträchtigung der Umwelt in die Atmosphäre entlassen werden, ohne dass das Gas noch weiter behandelt werden muss durch eine katalytische oder thermische Nachverbrennung oder eine Nutzung in einem Blockheizkraftwerk. Es entfällt daher die Investition in weitere Anlagenteile, was zu einem wirtschaftlicheren Aufreinigungsprozess für Bio- und Erdgas führt.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist in großen Zügen bereits in der WO 2012/000727 beschrieben. Auch in der Masterarbeit von R. Borgmann, RWTH Aachen (1990) wird eine dreistufige Verschaltung vorgeschlagen. Die Gegenstände der WO 2012/000727 und besagter Masterarbeit werden daher vollumfänglich in die Beschreibung der vorliegenden Erfindung mit einbezogen.

In der WO 2012/000727 sowie der Masterarbeit werden keine Steuerung offenbart, die es erlauben würde Schwankungen der Zusammensetzung oder des Druckes oder des Flusses des Rohgasstromes auszugleichen. Die WO 2012/000727 offenbart

lediglich die Variation der Kompressorleistung und allgemeine Druckbereiche welche eingehalten werden sollten um eine gute Ausbeuten und Reinheiten der Produktgase zu erhalten. Mit der vorliegenden Erfindung wird erstmal ein Steuerungs- und Regelungskonzept einer Membranverschaltung gemäß WO 2012/000727 offenbart, welche es erlaubt diese Aufreinigungsanlage auch an Biogasanlagen mit variablem Feedstrom direkt anzuschließen. Es kann daher auf spezielle Voreinrichtungen verzichtet werden, welche einen annähernd konstanten Rohgasstrom bereitstellen. Die vorliegende Erfindung stellt eine bedeutende Weiterentwicklung der Anlage und des Verfahrens der WO 2012/000727 dar. Dies gilt insbesondere, da durch die Steuereinrichtungen (18a) bzw. (18b) und deren erfindungsgemäßer Regelung, eine konstante oder auch auf Grund wechselnder Anforderungen wechselnde Gasqualität des Produktgasstroms (8) garantiert werden kann, auch wenn sich die zu verarbeitende Menge an Rohgas (17) und/oder die herzustellende Menge an Produktgas (8) und/oder die Rohgaszusammensetzung ändert. Hierbei ist es vorteilhaft, dass sich zur Einhaltung der geforderten Gasqualitäten im Strom (8) der Hauptdruck im System (= Betriebsdruck in den Trennstufen (1) und (2)) und die Membraneflächen in den Trennstufen (1), (2) und optional (3) nicht geändert werden muss.

Ein weiterer Vorteil ist darin zu sehen, dass das erfindungsgemäße Verfahren / die erfindungsgemäße Vorrichtung mit deutlich geringerem apparativem und energetischen Aufwand auskommt wie die bekannten Verfahren des Standes der Technik.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung bzw. das erfindungsgemäße Verfahren kann insbesondere zur Auftrennung von Gas- oder Dampfgemischen mit mindestens zwei Gasen eingesetzt werden,

wobei ganz besonders bevorzugt als Gasgemisch eine Mischung von vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlendioxid und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Wasserstoff und Methan oder vorwiegend aber nicht ausschließlich Kohlenmonooxid und Wasserstoff oder Rohbiogas oder Roherdgas aufgetrennt wird. „Vorwiegend aber nicht ausschließlich" bedeutet dabei, dass die genannten Gaspaare als Hauptbestandteile im Gasgemisch vorhanden sind, jedoch noch weitere Gase im Gemisch enthalten sein können.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung näher erläutern und beschreiben, schränken diese jedoch in keiner Weise ein.

Meßmethoden:

Zur Bestimmung der Gemischtgasselektivität CO_2/CH_4 werden Membranmodule mit einer Mischung von 50% CO_2 und 50% N_2 bei Raumtemperatur (23°C) im Feed betrieben. Die Zusammensetzung des Permeates und des Retentates werden hierbei bei verschiedenen Drücken (5, 10, 15, 20 bar(g) gemessen. Aus diesen Messungen lassen sich dann die Permeanzen des CO_2 und des CH_4 für den gesamten gemessenen Druckbereich (5 bis 20 bar) berechnen.
Das Verhältnis dieser Permeanzen entspricht dann der Mischgas Selektivität.

Beispiele

Allgemeine Beschreibung:
Es wurde der Betrieb einer Gasseparationsanlage gemäß Abbildung 3 simuliert. Dazu wurde ein dynamisches Modell eines Gasseparationsmoduls programmiert und in einer dynamischen

Prozesssimulation angewendet. Die Prozessanalyse wurde unter Anwendung der Aspen Engineering Suite durchgeführt.

Bei der Durchführung der Simulation wurde ein Model zur Hohlfasergasseparation gemäß Scholz et al, „Modeling gas permeation by linking non-ideal effects", Industrial & Engineering Chemistry Research angewendet. Dieses Modell wurde abgepasst und die dynamischen Werte wurden zur Massenbilanzgleichung ergänzt. Folgende vereinfachende Vorgaben wurden zur Reduktion der Komplexität des Modells vorgenommen:

- konstante Permeanzen
- isotherme Operation und Ignorierung des Joule-Thomson Effekts
- Ignorierung der Polarisationskonzentration
- Annahme des idealen Gasverhaltens
- Annahme einer Kolbenströmung in den Hohlräumen und auf der Gehäuseseite der Module
- Annahme einer laminaren Strömung auf beiden Seiten der Membranen

Druckverluste wurden über die Hagen Poiseulle Gleichung berechnet.

Ein Gasseparationsmodel wurde im Aspen Custom Modeler programmiert, wo dynamische Simulationen durchgeführt werden können. Das Model wurde in ein Aspen Plus Prozessmodell überführt. Um die dynamische Simulation einer Biogasanlage ausführen zu können, wurde das Aspen Plus Fliesschema nach Aspen Dynamics exportiert. In Aspen Dynamics ist eine Modellbibliothek für verschiedene Reglertypen verfügbar, die den Regler zur Steuerung des Membranprozesses bereitstellt.

Die Massenbilanz ist die Basisgleichung welche gelöst werden musste. Die Massenbilanz für die Substanzen auf der Retentatseite für den Gegenstrom lautet gemäß Gleichung (I):

$$0 = \frac{\partial n_{R,i}}{\partial t} + \frac{\partial \dot{n}_{R,i}}{\partial x} dx + \dot{n}_{M,i} \qquad (I)$$

Dabei ist $n_{R,i}$ die Menge der Komponente i auf der Retentatseite und $\dot{n}_{R,i}$ ist die molare Flussrate die Menge der Komponente i auf der Retentatseite. $\dot{n}_{M,i}$ bezeichnet die molare Flussrate durch die Gasseparationsmembran.

Die entsprechende Gleichung für die Permeatseite der Membran im Gegenstrom lautet:

$$0 = \frac{\partial n_{P,i}}{\partial t} + \frac{\partial \dot{n}_{P,i}}{\partial x} dx + \dot{n}_{M,i}$$

Die Verweilzeit ist definiert als das Verhältnis des Volumens auf der Feedseite der Membran zur Volumenflussrate auf der Feedseite.

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}}$$

Die Verweilzeiten auf der Retentat sowie auf der Permeatseite können berechnet werden.

Beispiel 1:

Verwendet wurde eine dreistufige Membranverschaltung gemäß Abbildung 3 mit folgenden Membranflächen: Feedstromtrennstufe (1) = 260 m^2, Retentattrennstufe (2) = 260 m^2 und Permeattrennstufe (3) = 390 m^2, jedoch ohne Regelung. Untersucht wurde folgendes Szenario:

Der Feedvolumenstrom (5) ist konstant und der Druck im ersten Permeatstrom (6) wird mittels eines Ventils (18b) im dritten Retentatstrom (10) variiert. Die sich verändernde Methankonzentration des Produktgases in Strom (8) wird aufgenommen.

Die Simulation wurde ohne eine Regelung der Anlage durchgeführt um das Verhalten des Aufbereitungsprozesses zu untersuchen.

Abbildung 4a zeigt den Methanstoffmengenanteil im Produktgasstrom (8) als Funktion des Drucks im ersten Permeatstrom (6), der im folgenden Zwischendruck genannt wird. Bei einem Feedvolumenstrom von 192 Nm^3/h beträgt der Zwischendruck etwa 2.74 bar (Methanreinheit im Produktgas 96%). Wird der Zwischendruck erhöht steigt zunächst die Methankonzentration im Produktgas an. Bei einem Zwischendruck von etwa 3 bar wird eine maximale Methankonzentration im Produktstrom erreicht.

Wird der Zwischendruck weiter erhöht, sinkt die Methankonzentration im Produktgas.

In Abbildung 4b sind die Rezirkulationsströme (9) und (10) der zweiten und dritten Membrantrennstufe in Abhängigkeit vom

Zwischendruck dargestellt. Eine Erhöhung des Zwischendrucks hat einen starken Einfluss auf den dritten Retentatstrom (10). Bei einer Erhöhung des Zwischendrucks von 2.74 bar auf 3.5 bar reduziert sich der dritte Retentatstrom (10) um 90%. Dadurch erhöht sich der Methanstoffmengenanteil dieses Stroms. Da der dritte Retentatstrom (10) jedoch geringer wird, wird mit zunehmendem Zwischendruck der Einfluss auf die Feedkonzentration geringer.

Der zweite Permeatstrom (9) nimmt zunächst mit steigendem Zwischendruck ab und erreicht bei einem Zwischendruck von 3 bar ein Minimum. Dieser Strom wird von der Retentatkonzentration der Feedstromtrennstufe (1) beeinflusst. Da die Methankonzentration im Retentat der ersten Stufe mit steigendem Zwischendruck zunächst zunimmt, nimmt die Kohlenstoffdioxidkonzentation ab. Da das Retentat der ersten Stufe der Feedstrom der zweiten Stufe ist, nimmt die Feedkonzentration an Kohlenstoffdioxid in der zweiten Stufe ab, so dass sich der permeierende Stoffstrom reduziert.

Abbildung 4a zeigt somit, dass man je nachdem bei welchem Druck das Membrantrennsystem betrieben wird und wo dadurch der Zwischendruck liegt auf eine Absenkung der Methankonzentration im Produktstrom (8), z. B. ausgelöst durch eine Veränderung der Zusammensetzung des Feedstroms, mit einer Erhöhung oder Verringerung des Zwischendrucks, d.h. des Drucks des ersten Permeatstroms (6) reagiert werden muss.

Beispiel 2: Veränderung der Zusammensetzung des Feedstroms (5)

Verwendet wurde eine dreistufige Membranverschaltung gemäß Abbildung 3 mit folgenden Membranflächen: Feedstromtrennstufe

(1) = 520 m^2, Retentattrennstufe (2) = 520 m^2 und Permeattrennstufe (3) = 780 m^2, jedoch wurde bei dieser Simulation ein PID controller verwendet. Es wurde ein binäres Gasgemisch aus CO_2 und CH_4 getrennt. 2 Sekunden nach Erreichung des Gleichgewichtszustands wurde der Methangehalt im Feedgasstrom, innerhalb von 3 Sekunden, von 50 auf 45 mol% reduziert (siehe Abbildung 5a). Abbildung 5b zeigt, dass dadurch der Gehalt an Methan im zweiten Retentatstrom (8) ohne Gegensteuerung (durchgezogene Linie in Abbildung 5b)ansteigen würde.

Durch partielles Schließen eines Druckminderventils im dritten Retentatstrom (Steuereinrichtung (18b)) wurde der Druck im ersten Permeatstrom (6) von 4 auf 4,7 bar erhöht (siehe gestrichelte Linie in Abbildung 5c). Die durchgezogene Linie in 5c zeigt, dass der Druck im 1. Permeatstrom ohne Gegensteuerung leicht ansteigen würde. Wie aus der gestrichelten Linie Abbildung 5b hervorgeht führte die Gegensteuerung dazu, dass die ursprüngliche Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8) (Produktstrom) wieder hergestellt und somit die Tauglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens unter Beweis gestellt wurde. Besonders bemerkenswert ist (siehe Abbildung 5b), dass innerhalb von 15s wieder die gewünschte Konzentration im Produktstrom (8) erreicht wurde. Dies zeigt, dass das erfindungsgemäße Regelungskonzept sehr schnell regelt.

Beispiel 3: Erhöhung der Flussrate des Feedstroms (5)

Die Simulation wurde analog Beispiel 2 durchgeführt. Diesmal wurde jedoch innerhalb von 5 Sekunden die Flussrate des Feedstroms von 11,72 kmol/h auf 12 kmol/h erhöht (siehe Abbildung 6a). Abbildung 6b, durchgezogene Linie zeigt, dass

ohne Gegensteuerung der Gehalt an Methan im zweiten Retentatstrom (8) stark sinken würde.

Durch partielles Öffnen eines Druckminderventils im dritten Retentatstrom wurde der Druck im ersten Permeatstrom (6) von 4 auf 3,75 bar gesenkt (siehe Abbildung 6c, gestrichelte Linie). Wie aus Abbildung 6b, gestrichelte Linie, hervorgeht führte dies dazu, dass die ursprüngliche Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8) (Produktstrom) wieder hergestellt und somit die Tauglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens auch in diesem Fall unter Beweis gestellt wurde.

Beispiel 4: Verringerung der Flussrate des Feedstroms (5)

Auch diese Simulation wurde analog Beispiel 2 durchgeführt. Diesmal wurde die Flussrate des Feedstroms von 11,72 kmol/h auf 11,3 kmol/h verringert (siehe Abbildung 7a). Abbildung 7b, durchgezogene Linie, zeigt, dass dadurch und ohne Gegensteuerung der Gehalt an Methan im zweiten Retentatstrom (8) ansteigen würde. Dies ist jedoch ineffizient, da lediglich eine Methanreinheit von 96 mol % benötigt wird.

Durch partielles Schließen eines Druckminderventils im dritten Retentatstrom (Steuereinrichtung (18b)) wurde der Druck im ersten Permeatstrom (6) von 4 auf 4,4 bar erhöht (siehe Abbildung 7c, gestrichelte Linie). Die durchgezogene Linie in Abbildung 7c zeigt den Druckverlauf der ersten Permeatstroms ohne Gegensteuerung. Wie aus Abbildung 7b, gestrichelte Linie, hervorgeht führte das Gegensteuern dazu, dass die ursprüngliche Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8) (Produktstrom) wieder hergestellt und somit die Tauglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens auch in diesem Fall unter Beweis gestellt wurde.

Beschreibung der Abbildungen

Abb.1:

Beispielhafte erfindungsgemäße Verschaltung mit den Messeinrichtungen (19a) und (19b) sowie der Steuereinrichtungen (18a). In Abbildung 1 wird eine erfindungsgemäße Anordnung mit nur zwei Membrantrennstufen und ohne Rückführung der Ströme (6) und (9) gezeigt. Ein PID-Controller ist nicht eingezeichnet, kann aber vorzugsweise auch verwendet werden.

Abb. 2:

Beispielhafte erfindungsgemäße Verschaltung mit den Messeinrichtungen (19a) und (19b) sowie der Steuereinrichtungen (18a). In Abbildung 2 wird eine erfindungsgemäße Anordnung mit nur zwei Membrantrennstufen und Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) auf die Saugseite des Kompressors gezeigt. Alternative in der obigen Beschreibung erläuterte Anordnungen wie z. B. die Rückführung des Stroms (9) in eine erhöhte Kompressionsstufe des Kompressors (4) sind für einen Fachmann leicht als Abwandlung von Abbildung 2 ableitbar und werden daher nicht separat gezeigt. Ein PID-Controller ist nicht eingezeichnet, kann aber vorzugsweise auch verwendet werden.

Abb. 3:

In Abbildung 3 wird eine erfindungsgemäße Anordnung mit drei Membrantrennstufen und mit der Rückführung der Ströme (9) und (10) auf die Saugseite des Kompressors gezeigt. Alternative in der obigen Beschreibung erläuterte Anordnungen wie z. B. die Rückführung einer oder mehrerer der Ströme (9) oder (10) in eine erhöhte Kompressionsstufe des Kompressors (4) oder mit nur einer Messeinrichtung (19a) oder (19b) oder mit nur einer

Steuereinrichtung (18a) oder (18b) sind für einen Fachmann leicht als Abwandlung von Abbildung 3 ableitbar und werden daher nicht separat gezeigt. Gezeigt ist die bevorzugte Ausführungsform mit PID-Controller.

Abb. 4a und 4b:

In diesen Abbildungen wird gemäß Beispiel 1 die Auswirkung einer Veränderung des Drucks des ersten Permeatstroms bei konstantem Feedstrom und konstantem Flächenverhältnis der Membrantrennstufen auf die Konzentration von Methan im Produktstrom (8) (Abbildung 4a) und auf die Recyclingströme (9) und (10) (Abbildung 4b) gezeigt.

Abb. 5a, 5b und 5c:

In diesen Abbildung wird gemäß Beispiel 2 gezeigt, wie mittels erfindungsgemäßer Regelung des Druckes des ersten Permeatstroms (6) einer Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8), ausgelöst durch eine Veränderung der Zusammensetzung des Feedstroms, entgegengewirkt werden kann. 5a zeigt die Veränderung der Zusammensetzung des Feedstroms. 5b zeigt die Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8) ohne Gegensteuerung (durchgezogene Linie) bzw. mit Gegensteuerung (gestrichelte Linie). 5c zeigt die Druckverläufe des ersten Permeatstroms (6) ohne Gegensteuerung (durchgezogene Linie) bzw. mit Gegensteuerung (gestrichelte Linie).

Abb. 6a, 6b und 6c:

In diesen Abbildung wird gemäß Beispiel 3 gezeigt, wie mittels erfindungsgemäßer Regelung des Druckes des ersten Permeatstroms (6) einer Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8), ausgelöst durch eine Erhöhung der Flussrate des Feedstroms, entgegengewirkt werden kann. 6a zeigt die

Veränderung der Flussrate des Feedstroms. 6b zeigt die Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8) ohne Gegensteuerung (durchgezogene Linie) bzw. mit Gegensteuerung (gestrichelte Linie). 6c zeigt die Druckverläufe des ersten Permeatstroms (6) ohne Gegensteuerung (durchgezogene Linie) bzw. mit Gegensteuerung (gestrichelte Linie).

Abb. 7a, 7b und 7c:

In diesen Abbildung wird gemäß Beispiel 4 gezeigt, wie mittels erfindungsgemäßer Regelung des Druckes des ersten Permeatstroms (6) einer Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8), ausgelöst durch eine Verringerung der Flussrate des Feedstroms, entgegengewirkt werden kann. 7a zeigt die Veränderung der Flussrate des Feedstroms. 7b zeigt die Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8) ohne Gegensteuerung (durchgezogene Linie) bzw. mit Gegensteuerung (gestrichelte Linie). 7c zeigt die Druckverläufe des ersten Permeatstroms (6) ohne Gegensteuerung (durchgezogene Linie) bzw. mit Gegensteuerung (gestrichelte Linie).

Bezugszeichenliste:

1: Feedstromtrennstufe
2: Retentattrennstufe
3: optionale Permeattrennstufe
4: einstufiger oder mehrstufiger Kompressor
5: Feedstrom
6: erster Permeatstrom
7: erster Retentatstrom
8: zweiter Retentatstrom
9: zweiter Permeatstrom
10: optional: dritter Retentatstrom
11: optional: dritter Permeatstrom

12: Optionales Druckminderventil im ersten Retentatstrom 7 (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)

13: Optionales Druckminderventil im zweiten Retentatstrom 8 (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)

14: Optionales Druckminderventil im dritten Retentatstrom 10 (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)

15: Vakuumpumpe (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)

16: Mischkammer (in den Abbildungen nicht wiedergegeben)

17: Rohgasstrom

18a: Die Permeatsteuereinrichtung (18a) ist eine Einrichtungen zur Steuerung des Drucks im ersten Permeatstrom (6), welche im 1. Permeatstrom (6) angeordnet ist (in der Beschreibung auch einfach als Steuereinrichtung (18a) bezeichnet).

18b: Die Retentatsteuereinrichtung (18b) ist eine Einrichtungen zur Steuerung des Drucks im ersten Permeatstrom (6), welche im dritten Retentatstrom (10) angeordnet ist (in der Beschreibung auch einfach als Steuereinrichtung (18b) bezeichnet).

19a: Feedstrommesseinrichtung zur Analyse des Feedstroms (5) und/oder Rohgasstroms (17) (in der Beschreibung auch einfach als Messeinrichtung (19a) bezeichnet)

19b: Retentatstrommesseinrichtung zur Analyse des 2. Retentatstroms (8)(in der Beschreibung auch einfach als Messeinrichtung (19b) bezeichnet)

Ansprüche

1. Vorrichtung zur Trennung von Gasen umfassend als Membrantrennstufen zumindest eine Feedstromtrennstufe (1), und eine Retentattrennstufe (2) sowie zumindest einen, auf der Feedseite der Feedstromtrennstufe (1) angeordneten, Kompressor (4) und/oder zumindest eine, bevorzugt eine oder zwei, Vakuumpumpe(n), die derart angeordnet sind, dass sie eine Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und Permeatseite der Membran erzeugen,
wobei
die Feedstromtrennstufe (1) einen Feedstrom (5), bestehend aus mindestens zwei Komponenten, in einen ersten Permeatstrom (6), der verworfen oder als zweiter Produktstrom entnommen oder weiterverarbeitet wird, und einen ersten Retentatstrom (7) auftrennt,
die Retentattrennstufe (2) den ersten Retentatstrom (7) in einen zweiten Permeatstrom (9) und einen zweiten Retentatstrom (8), der als Produkt entnommen oder weiterverarbeitet wird, aufteilt,
dadurch gekennzeichnet, dass
die Vorrichtung eine Permeatsteuereinrichtung umfasst mit der der Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1) erhöht oder erniedrigt werden kann und welche anhand von Messwerten eines oder mehrerer Feedstrommesseinrichtungen (19a) im Feedstrom (5) und/oder im Rohgasstrom (17) und/oder eines oder mehrerer Retentatstrommesseinrichtungen (19b) im zweiten Retentatstrom (8), gesteuert wird.

2. Vorrichtung zur Trennung von Gasen nach Anspruch 1, umfassend zumindest eine zusätzliche Permeattrennstufe (3),

wobei

die Permeattrennstufe (3) den ersten Permeatstrom (6), in einen dritten Retentatstrom (10) und einen dritten Permeatstrom (11), der verworfen, oder als Produkt entnommen oder weiterverarbeitet wird auftrennt, und

wobei der Permeatdruck der Feedstromtrennstufe (1) durch eine Permeatsteuereinrichtung (18a) im ersten Permeatstrom und/oder durch eine Retentatsteuereinrichtung (18b) im dritten Retentatstrom (10) erhöht oder erniedrigt werden kann, und

wobei die Permeatsteuereinrichtung/en (18a) und/oder die Retentatsteuereinrichtung/en(18b) anhand von Messwerten eines oder mehrerer Feedstrommesseinrichtungen (19a) im ersten Feedstrom (5) und/oder im Rohgasstrom (17) und/oder eines oder mehrerer Retentatstrommesseinrichtungen (19b) im zweiten Retentatstrom (8) gesteuert wird/werden.

3. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

zumindest in der Feedstromtrennstufe (1), bevorzugt jedoch in allen drei Membrantrennstufen (1) bis (3), Gasseparationsmembranmodule mit einer Gemischtgasselektivität CO_2/CH_4 von mindestens 30, bevorzugt mindestens 35, besonders bevorzugt mindestens 40 und ganz besonders bevorzugt mindestens 45 verwendet werden

und/oder

mindestens eine der Membrantrennstufen (1) bis (3) mehrere Gasseparationsmembranmodule umfasst, welche parallel und/oder seriell verschaltet sind,

und/oder

das/die Gasseparationsmembranmodul(e) Hohlfasermembranen und/oder Flachmembranen umfassen.

4. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet,

dass der zweite Permeatstrom (9) und/oder der dritte Retentatstrom (10) dem Feedstrom (5) zugeführt wird/werden,

oder

dass in der Vorrichtung ein Kompressor (4) vorhanden ist, wobei der zweite Permeatstrom (9) und/oder der dritte Retentatstrom (10) auf die Saugseite des Kompressors (4) zur Wideraufbereitung geleitet werden

oder

dass in der Vorrichtung ein mehrstufiger Kompressor (4) vorhanden ist, wobei bevorzugt der zweite Permeatstrom (9) und /oder der dritte Retentatstrom (10) zwischen zwei Verdichtungsstufen in den Kompressor (4) eingeführt wird/werden

und/oder

dass die Konzentration mindestens eines Permeatgases der Feedstromtrennstufe (1), nach Rückführung des zweiten Permeatstroms (9) und des dritten Retentatstroms (10), im Feedstrom (5) erhöht wird, bevorzugt um mindestens 2%, besonders bevorzugt um mindestens 3% und besonders bevorzugt um 3 bis 40%, jeweils im Vergleich zur Konzentration im Rohgasstrom (17) erhöht ist.

5. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet,

dass in der Vorrichtung ein Kompressor (4) vorhanden ist, und

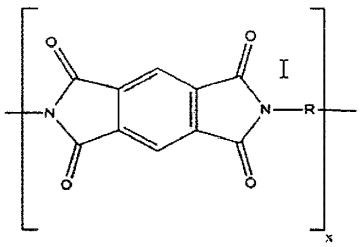
dass der Kompressor (4) in der Vorrichtung derart angeordnet ist, dass er ein Druckgefälle in der Feedstromtrennstufe (1) erzeugt,
und/oder
dass die Vorrichtung eine Kontrolleinrichtung umfasst, welche die Leistung des Kompressors (4), bevorzugt dessen Drehzahl, an Veränderungen des zweiten Permeatstroms (9)und/oder des dritten Retentatstroms (10)und/oder des Rohgasstroms (17) anpasst, wobei die Kontrolleinrichtung anhand von Messwerten aus Messeinrichtungen in den jeweiligen Strömen gesteuert wird.

6. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet,
dass im Feedstrom (5) Durchflussmesser als Messeinrichtung verwendet werden
oder
dass im zweiten Retentatstrom (8) eine online oder offline Messeinrichtung zur Bestimmung der Zusammensetzung des jeweiligen Gasgemisches verwendet wird
und/oder
dass ein PID-Controller enthalten ist, der die Daten der Retentatstrommesseinrichtung (19b) und/oder der Feedstrommesseinrichtung(19a) verarbeitet und die Permeatsteuereinrichtung (18a) und / oder die Retentatsteuereinrichtung (18b) steuert.

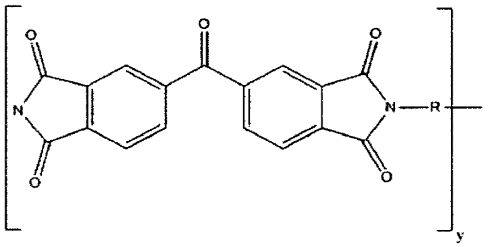
7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet,
dass als Materialien für die trennaktive Schicht der Membranen amorphe oder teilkristalline Kunststoffe

verwendet werden wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Polyimide, Polyamide, Polysulfone, Celluloseacetate und Derivate, Polyphenylenoxide, Polysiloxane, Polymere mit intrinsischer Mikroporosität, Mixed Matrix Membranen, Facilitated Transport Membranen, Polyethylenoxide, Polypropylenoxide oder Mischungen daraus.

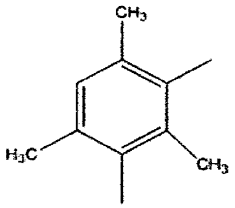
8. Vorrichtung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als Material für die trennaktive Schicht der Membranen ein Polyimid der allgemeinen Formel



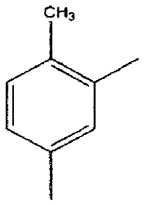
(A)



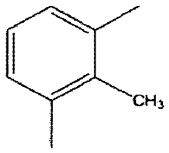
(B)



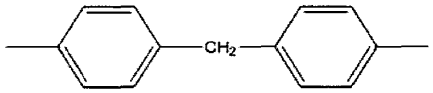
(LI)



(L2)



(L3)



(L4)

mit $0 \leq x \leq 0,5$ und $1 \geq y \geq 0,5$ und R entspricht einem oder mehreren, gleichen oder unterschiedlichen Resten R, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus den Resten L1, L2, L3 und L4, verwendet wird.

9. Verfahren zur Steuerung einer Gasseparationsanlage nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet,

- dass mit der Retentatstrommesseinrichtung (19b) eine Veränderung der Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8) und/oder mit der Feedstrommesseinrichtung (19a) eine Veränderung des Flusses oder der Zusammensetzung des Feedstroms (5) und/oder des Rohgasstroms (17) gemessen wird, und
- dass abhängig von den Messwerten der Retentatstrommesseinrichtung (19b) und/oder Feedstrommesseinrichtung (19a) eine Erhöhung oder Erniedrigung des Drucks im ersten Permeatstrom (6)

mittels der Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder der Retentatsteuereinrichtung (18b) durchgeführt wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass vor Beginn des Betriebs der Gasseparationsanlage ein iterativer Versuch oder eine Prozesssimulation durchgeführt wird wobei ermittelt wird, ob einer Veränderung der Zusammensetzung des Produktstroms (8) bzw. des Feed- (5) oder Rohgasstroms (17) bzw. einer Veränderung des Flusses des Feed- (5) bzw. Rohgasstroms (17) mittels einer Erhöhung oder einer Verringerung des Drucks im ersten Permeatstrom (6) mit Hilfe der Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder der Retentatsteuereinrichtung (18b) entgegengewirkt werden kann.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Steuerung nach einer oder mehreren der nachfolgenden Vorschriften erfolgt:

i. die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B des zweiten Retentatstroms (8), ermittelt mittels der Retentatstrommesseinrichtung (19b), fällt unter einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird mittels der Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder der Retentatsteuereinrichtung (18b) erhöht oder verringert, bis besagte Konzentration, wieder im Sollbereich liegt,

ii. die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B des zweiten Retentatstroms (8), ermittelt mittels der Retentatstrommesseinrichtung (19b), steigt über einen vorgegebenen Sollwert, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird mittels der Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder der Retentatsteuereinrichtung (18b) erhöht oder verringert, bis besagte Konzentration, wieder im Sollbereich liegt,

iii. der Volumenstrom des Feedstroms (5), ermittelt mittels der Feedstrommesseinrichtung (19a), steigt, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird mittels der Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder der Retentatsteuereinrichtung (18b) soweit erhöht oder verringert bis die Zusammensetzung oder der Druck oder der Volumenstrom des zweiten Retentatstroms (8), bevorzugt die Zusammensetzung des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

iv. der Volumenstrom des Feedstroms (5), ermittelt mittels der Feedstrommesseinrichtung (19a), fällt, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird mittels der Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder der Retentatsteuereinrichtung (18b) soweit erhöht oder verringert bis die Zusammensetzung oder der Druck oder der Volumenstrom des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

v. die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B des Feedstroms (5) oder des Rohgasstroms (17), ermittelt mittels der Feedstrommesseinrichtung (19a), steigt, der

Druck des ersten Permeatstroms (6) wird mittels der Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder der Retentatsteuereinrichtung (18b) erniedrigt bis die Zusammensetzung oder der Druck oder der Volumenstrom des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt,

vi. die Konzentration einer schwerer permeierenden Komponente B des Feedstroms (5) oder des Rohgasstroms (17), ermittelt mittels der Feedstrommesseinrichtung (19a), sinkt, der Druck des ersten Permeatstroms (6) wird mittels der Permeatsteuereinrichtung (18a) und/oder der Retentatsteuereinrichtung (18b) erniedrigt bis die Zusammensetzung oder der Druck oder der Volumenstrom des zweiten Retentatstroms (8), wieder im Sollbereich liegt.

12. Verfahren nach Anspruch einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet,

dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) auf 1 bis 30 bar, vorzugsweise auf 2 bis 20 bar und besonders vorzugsweise auf 3 und 10 bar eingestellt wird und/oder

dass der Druckabfall über die Feedstromtrennstufe (1) und die Retentattrennstufe (2) auf 1 bis 100 bar, vorzugsweise auf 5 bis 80 bar und besonders vorzugsweise auf 10 bis 70 bar eingestellt wird.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, dadurch gekennzeichnet,

dass als Triebkraft für die Trennaufgabe eine Partialdruckdifferenz zwischen der Retentat- und der Permeatseite in den jeweiligen Membrantrennstufen zum

Einsatz kommt, wobei die Partialdruckdifferenz mittels eines Kompressors (4), welcher auf der Feedseite der Feedstromtrennstufe (1) angeordnet ist, und gegebenenfalls mittels zumindest einer, bevorzugt einer oder zwei Vakuumpumpe(n) im zweiten und/oder dritten Permeatstrom (9) und / oder (11) und/oder durch einen permeatseitigen Spülgasstrom erzeugt wird

und/oder

dass der Druck des Permeats der Feedstromtrennstufe (1) gleich oder erhöht ist gegenüber dem Umgebungsdruck, sodass noch eine Partialdruckdifferenz zwischen Retentat und Permeat der Permeattrennstufe (3) besteht und damit eine treibende Kraft gegeben ist für den Fall, dass das Permeat der Permeattrennstufe (3) auf Umgebungsdruck ist oder Unterdruck angelegt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet,

dass mittels einer Kontrolleinrichtung, die Leistung des Kompressors (4), bevorzugt dessen Drehzahl, an Veränderungen des zweiten Permeatstroms (9) und/oder des dritten Retentatstroms (10) und/oder des Rohgasstroms (17) angepasst wird, wobei die Kontrolleinrichtung anhand von Messwerten aus Messeinrichtungen in den jeweiligen Strömen gesteuert wird,

oder

dass das Verfahren derart ausgestaltet ist, dass sich ändernde Mengen an rückgeführtem Gas aus dem zweiten Permeatstrom (9) und/oder dem dritten Retentatstrom (10), bevorzugt automatisch, mit einer Regelung der zugeführten Menge an Rohgas, bevorzugt über eine Rohgassteuereinrichtung, ausgeglichen werden, bevorzugt ohne die Drehzahl des Kompressors zu ändern

oder

dass die Anlagenleistung der erfindungsgemäßen Anlage durch eine Änderung des Fördervolumens des Kompressors (4) erhöht oder erniedrigt wird, wobei

einer dadurch verursachten Änderung der Konzentration der schwerer permeierenden Komponente B im zweiten Retentatstrom (8) gemäß den Verfahrensalternativen (i) bzw. (ii)

und/oder

einer dadurch verursachten Änderung des Flusses des Feedstroms (5) gemäß den Verfahrensalternativen (iii) bzw. (iv)

entgegengewirkt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 14, dadurch gekennzeichnet,

dass es im Rahmen des Betriebs einer Biogasanlage durchgeführt wird und dass je nach Füllstand der Biogasanlage, bevorzugt ermittelt über Druck des Fermenters oder den Füllstand eines Zwischenspeichers, die Drehzahl des Kompressors und damit das Fördervolumen des Kompressors (4) gesteuert wird, um den Füllstand im Fermenter und/oder Zwischenspeicher zu verändern oder konstant zu halten

und/oder

dass als Gasgemisch eine Mischung die als Hauptbestandteile Kohlendioxid und Methan oder Wasserstoff und Methan oder Kohlenmonooxid und Wasserstoff enthält oder Rohbiogas oder Roherdgas verwendet wird.

16. Biogasanlage umfassend eine Vorrichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

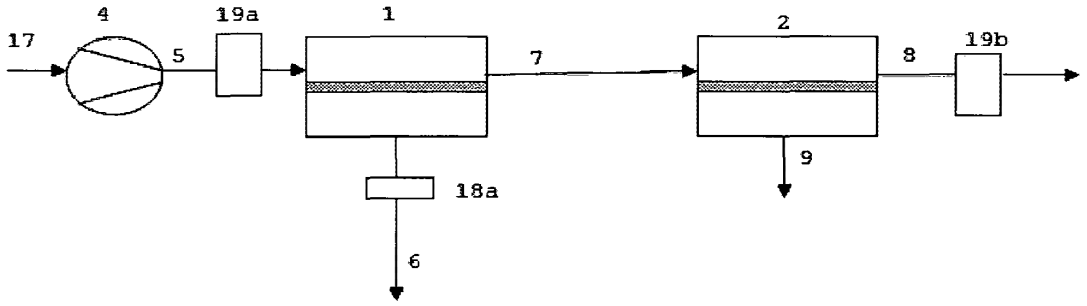


Abbildung 1

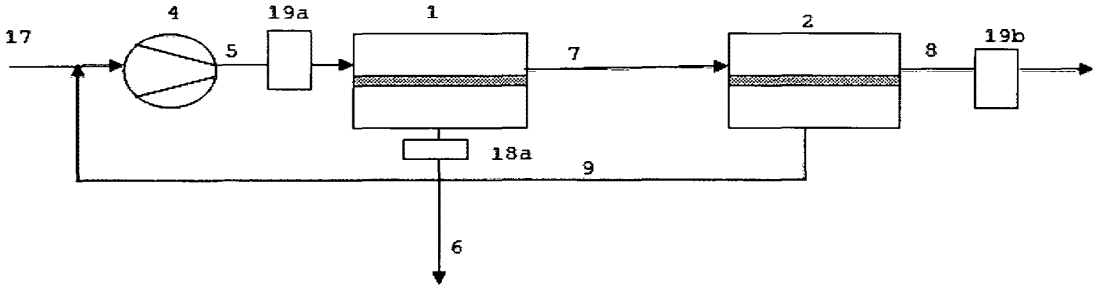


Abbildung 2

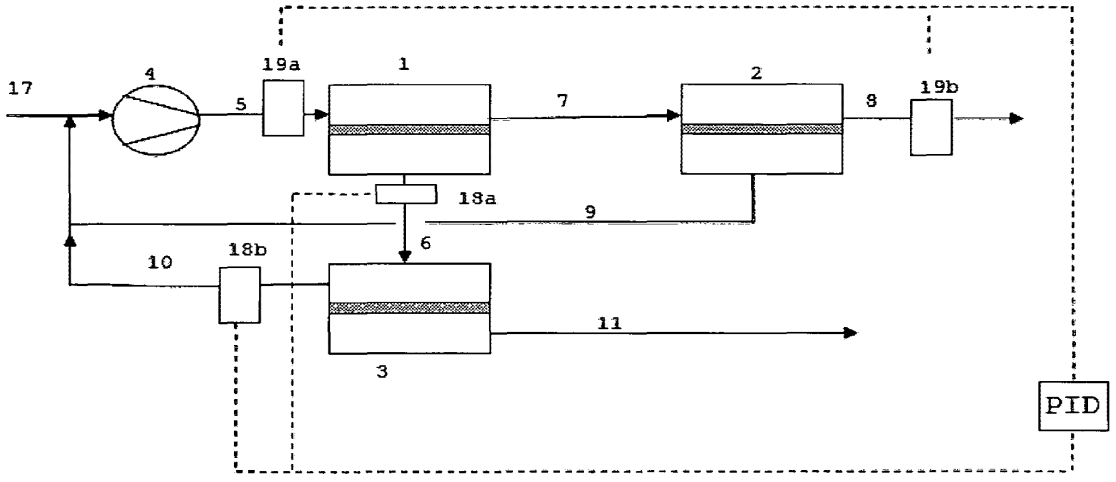


Abbildung 3

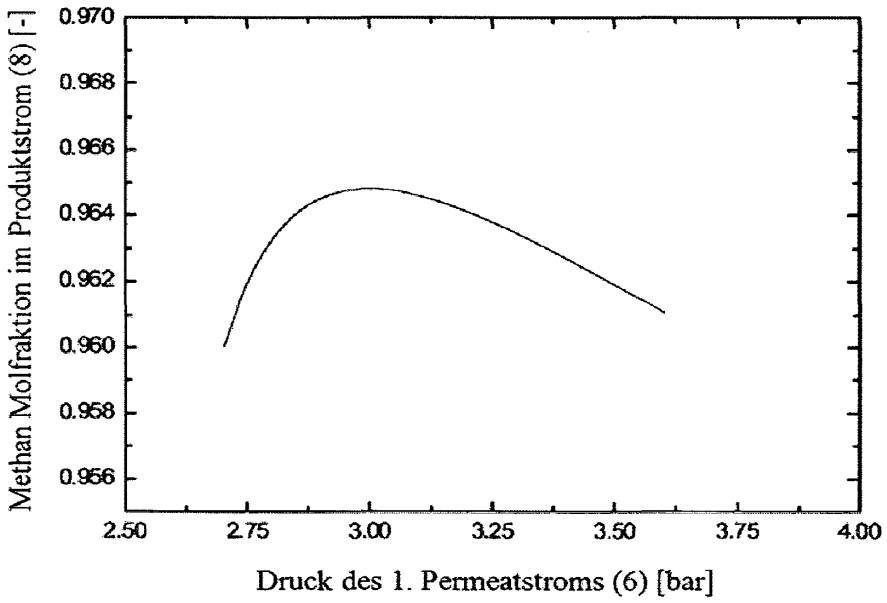


Abbildung 4a

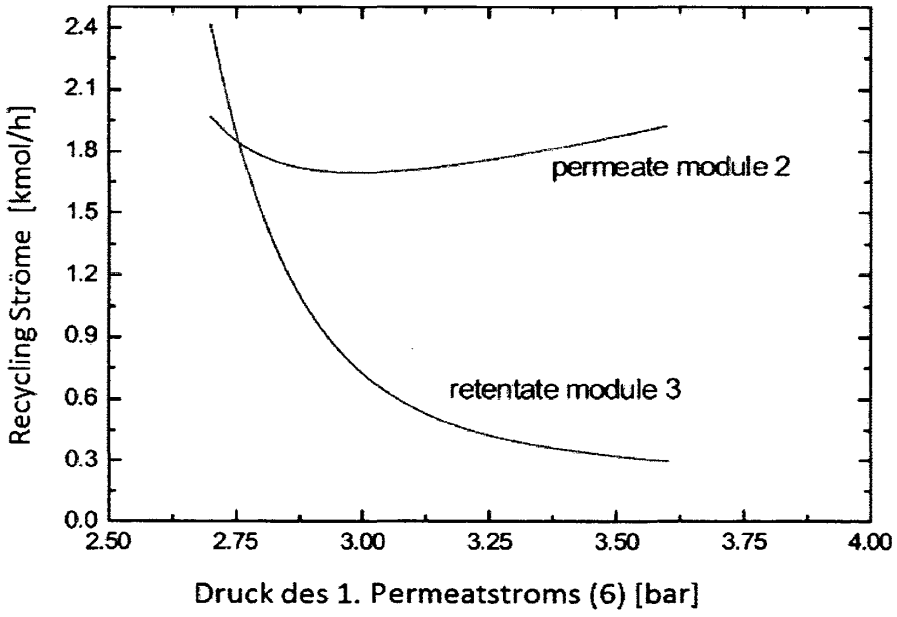


Abbildung 4b

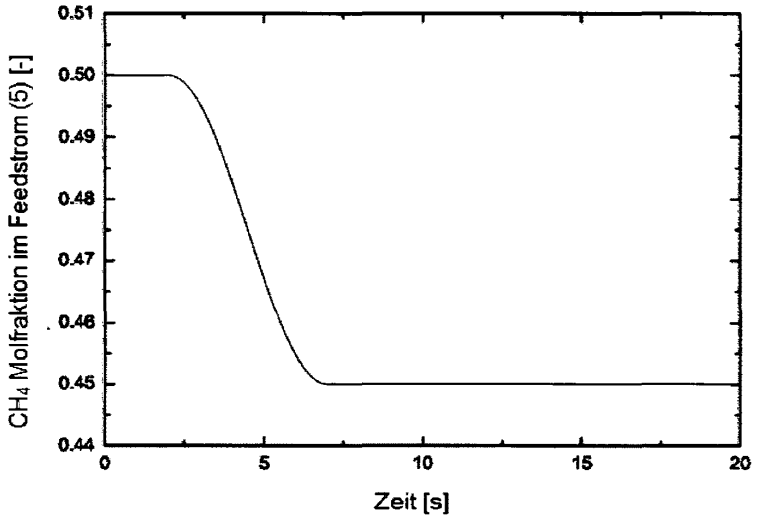


Abbildung 5a

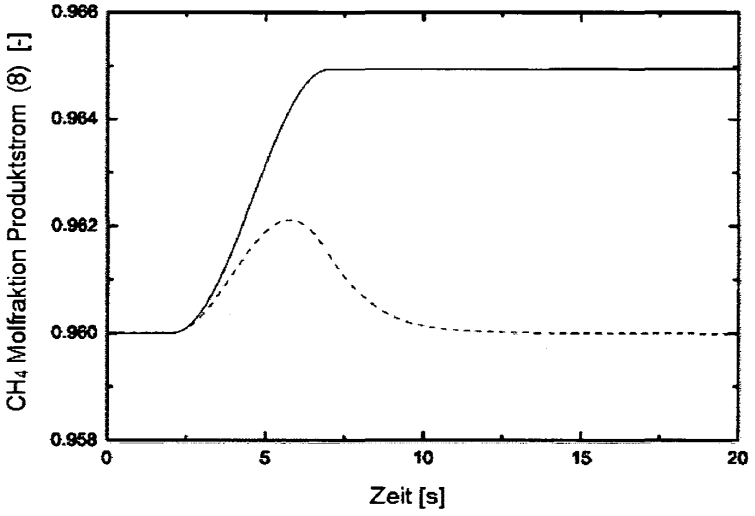


Abbildung 5b

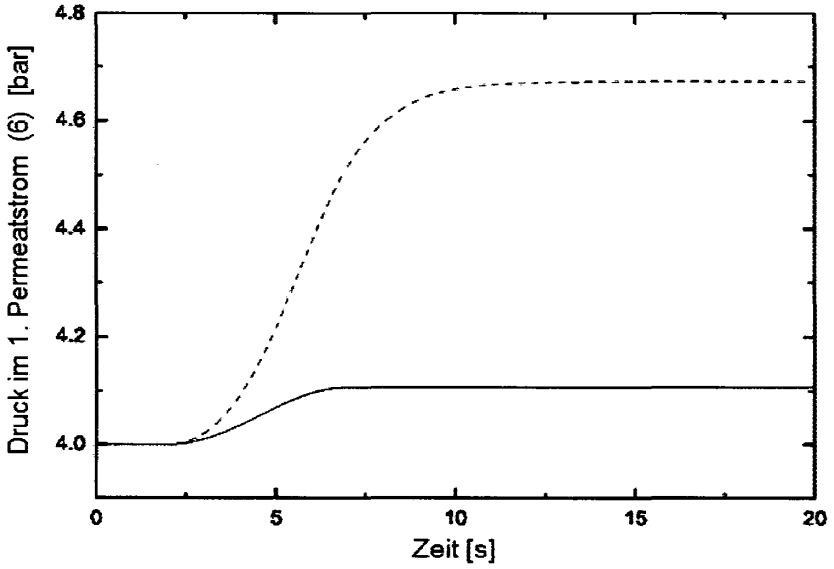


Abbildung 5c

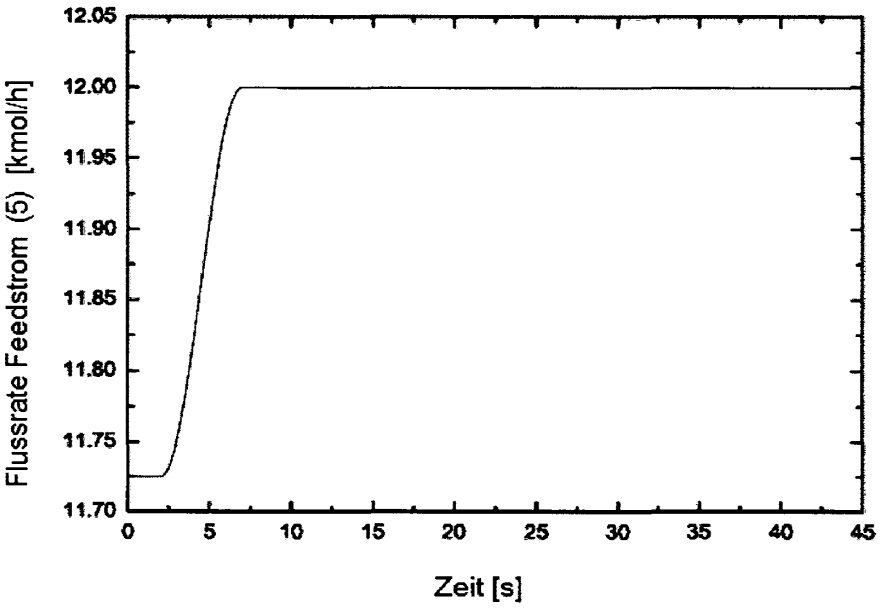


Abbildung 6a

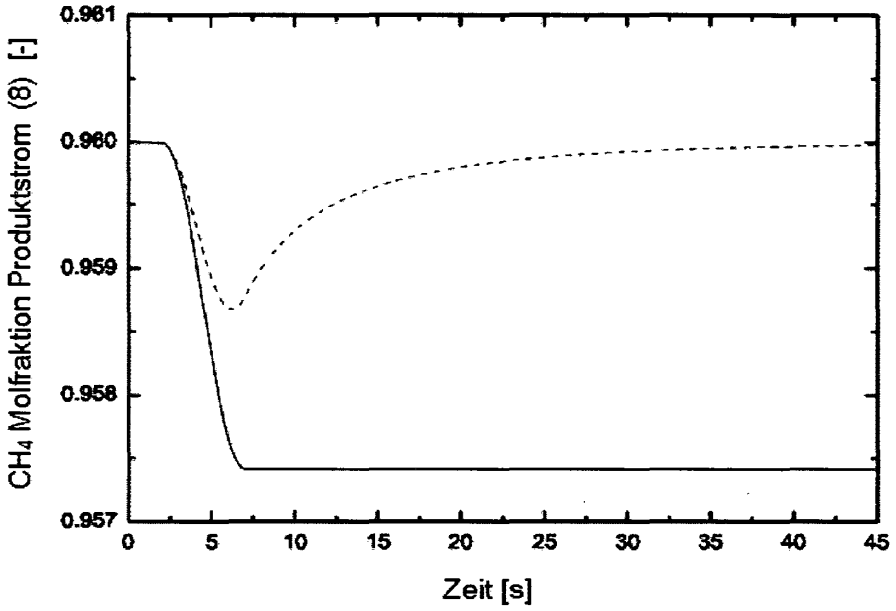


Abbildung 6b

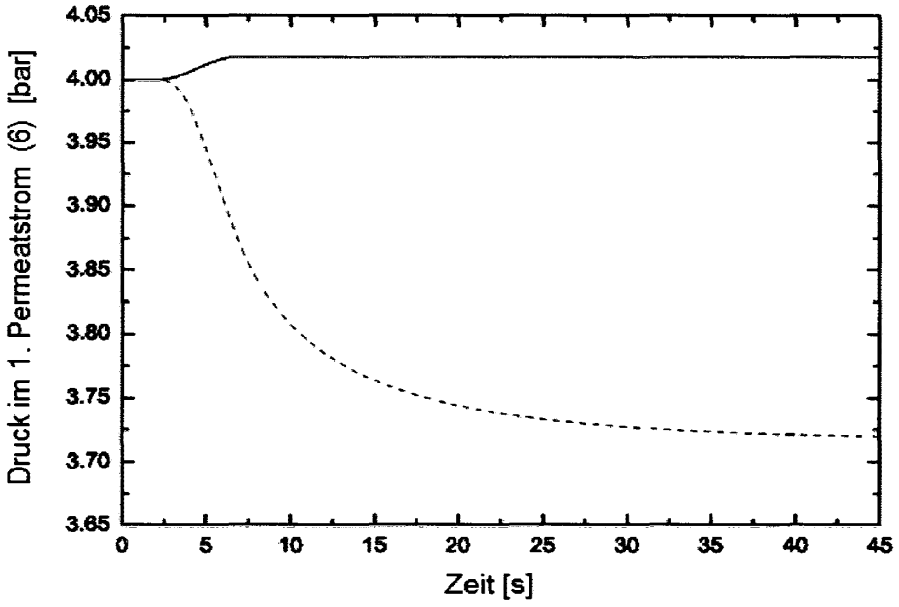


Abbildung 6c

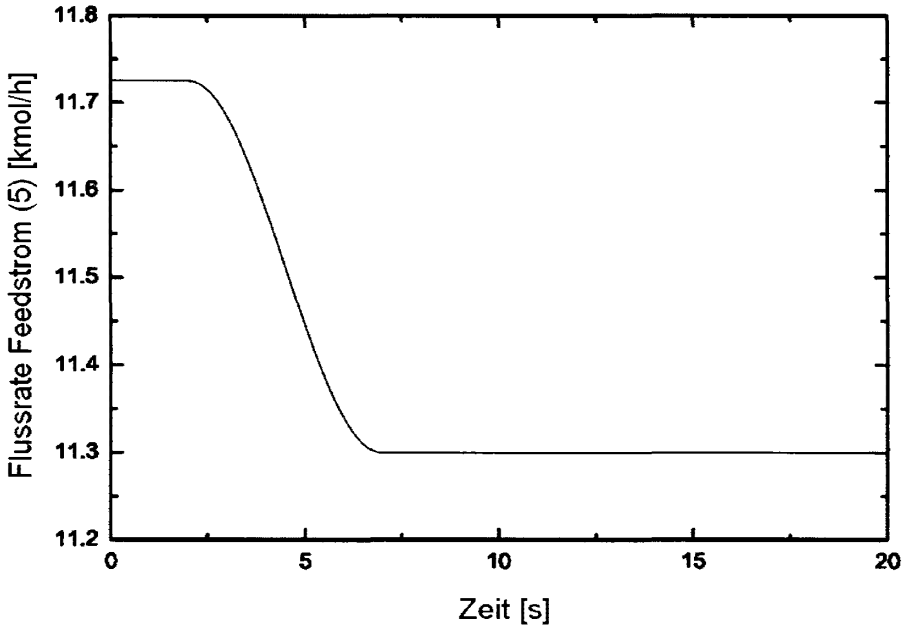


Abbildung 7a

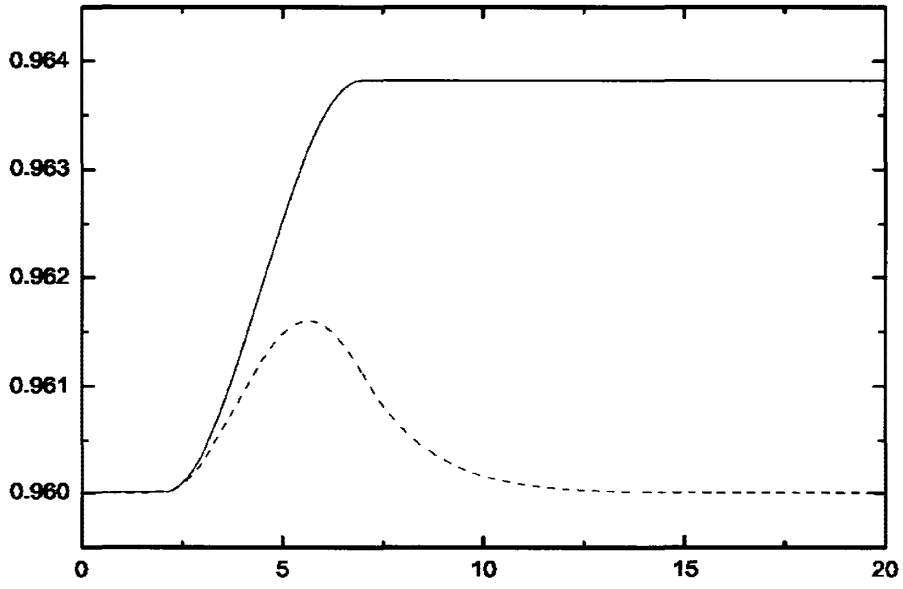


Abbildung 7b

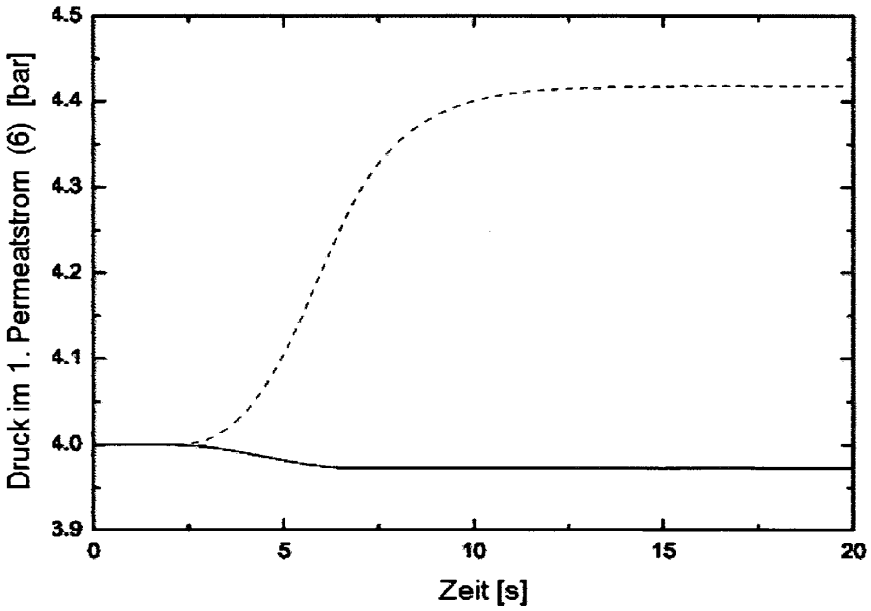


Abbildung 7c

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/058535

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/22 B01D53/30 C10L3/10
ADD.

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 C10L

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2012/000727 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; BAUMGARTEN GOETZ [DE];) 5 January 2012 (2012-01-05) cited in the application figure 11 claims 1-4, 9-10, 17-18 page 18, line 11 - line 23 page 21, line 25 - page 22, line 5 ----- -/--	1-16

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
10 July 2014	22/07/2014

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Pöhlmann, Robert

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2014183977A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/058535

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2007/125537 A1 (LOKHANDWALA KAAEID A [US] ET AL) 7 June 2007 (2007-06-07) figure 2 paragraph [0011] paragraph [0013] paragraph [0015] paragraph [0023] paragraph [0027] paragraph [0029] paragraph [0033] - paragraph [0034] paragraph [0037] - paragraph [0038] paragraph [0040] paragraph [0072] - paragraph [0075] paragraph [0077] - paragraph [0079] paragraph [0086] - paragraph [0087] paragraph [0093] paragraph [0099] paragraph [0105] -----	1-16

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2014183977A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2014/058535

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2012000727 A1	05-01-2012	AU 2011273795 A1	21-02-2013
		CA 2804233 A1	05-01-2012
		CN 103068466 A	24-04-2013
		CO 6670542 A2	15-05-2013
		EA 201390039 A1	30-05-2013
		EP 2588217 A1	08-05-2013
		JP 2013534863 A	09-09-2013
		KR 20140005846 A	15-01-2014
		SG 186357 A1	30-01-2013
		US 2013098242 A1	25-04-2013
		WO 2012000727 A1	05-01-2012
US 2007125537 A1	07-06-2007	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/058535

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. B01D53/22 B01D53/30 C10L3/10
ADD.

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
B01D C10L

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

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 2012/000727 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; BAUMGARTEN GOETZ [DE];) 5. Januar 2012 (2012-01-05) in der Anmeldung erwähnt Abbildung 11 Ansprüche 1-4, 9-10, 17-18 Seite 18, Zeile 11 - Zeile 23 Seite 21, Zeile 25 - Seite 22, Zeile 5 ----- -/--	1-16

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen [X] 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
10. Juli 2014	22/07/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Pöhlmann, Robert

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

BNSDOCID: <WO_____2014183977A1_I_>

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/058535

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	US 2007/125537 A1 (LOKHANDWALA KAAEID A [US] ET AL) 7. Juni 2007 (2007-06-07) Abbildung 2 Absatz [0011] Absatz [0013] Absatz [0015] Absatz [0023] Absatz [0027] Absatz [0029] Absatz [0033] - Absatz [0034] Absatz [0037] - Absatz [0038] Absatz [0040] Absatz [0072] - Absatz [0075] Absatz [0077] - Absatz [0079] Absatz [0086] - Absatz [0087] Absatz [0093] Absatz [0099] Absatz [0105] -----	1-16

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2014/058535

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2012000727 A1	05-01-2012	AU 2011273795 A1	21-02-2013
		CA 2804233 A1	05-01-2012
		CN 103068466 A	24-04-2013
		CO 6670542 A2	15-05-2013
		EA 201390039 A1	30-05-2013
		EP 2588217 A1	08-05-2013
		JP 2013534863 A	09-09-2013
		KR 20140005846 A	15-01-2014
		SG 186357 A1	30-01-2013
		US 2013098242 A1	25-04-2013
		WO 2012000727 A1	05-01-2012
US 2007125537 A1	07-06-2007	KEINE	

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

PCT

NOTIFICATION OF TRANSMITTAL OF THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT AND THE WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY, OR THE DECLARATION

(PCT Rule 44.1)

To:
Wolf, Oliver
EVONIK INDUSTRIES AG
CI-IPM-PAT
Postcode 84/339
63457 Hanau
ALLEMAGNE

Eingang bei IP & Know-how Management
26. APR. 2016
Standort Wolfgang

Date of mailing *(day/month/year)*	26 April 2016 (26-04-2016)
Applicant's or agent's file reference 2014P00262WO	**FOR FURTHER ACTION** See paragraphs 1 and 4 below
International application No. PCT/EP2015/080925	International filing date *(day/month/year)* 22 December 2015 (22-12-2015)
Applicant EVONIK FIBRES GMBH F: 26.06.16	HP00200910

1. [X] The applicant is hereby notified that the international search report and the written opinion of the International Searching Authority have been established and are transmitted herewith.

   Filing of amendments and statement under Article 19:
   The applicant is entitled, if he so wishes, to amend the claims of the International Application (see Rule 46):

   When? The time limit for filing such amendments is normally two months from the date of transmittal of the International Search Report.

   How? Directly to the International Bureau of WIPO, 34 chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland, Fascimile No.: (41-22) 338.82.70

   For more detailed instructions, see *PCT Applicant's Guide*, International Phase, paragraphs 9.004 - 9.011.

2. [ ] The applicant is hereby notified that no international search report will be established and that the declaration under Article 17(2)(a) to that effect and the written opinion of the International Searching Authority are transmitted herewith.

3. [ ] **With regard to any protest** against payment of (an) additional fee(s) under Rule 40.2, the applicant is notified that:

   [ ] the protest together with the decision thereon has been transmitted to the International Bureau together with any applicant's request to forward the texts of both the protest and the decision thereon to the designated Offices.

   [ ] no decision has been made yet on the protest; the applicant will be notified as soon as a decision is made.

4. **Reminders**

   The applicant may **submit comments on an informal basis on the written opinion of the International Searching Authority** to the International Bureau. These comments will be made available to the public after international publication. The International Bureau will send a copy of such comments to all designated Offices unless an international preliminary examination report has been or is to be established.

   Shortly after the expiration of **18 months from the priority date, the international application will be published** by the International Bureau. If the applicant wishes to avoid or postpone publication, a notice of withdrawal of the international application, or of the priority claim, must reach the International Bureau before the completion of the technical preparations for international publication (Rules 90*bis*.1 and 90*bis*.3).

   Within **19 months** from the priority date, but only in respect of some designated Offices, a demand for international preliminary examination must be filed if the applicant wishes to postpone the entry into the national phase **until 30 months** from the priority date (in some Offices even later); otherwise, the applicant must, **within 20 months** from the priority date, perform the prescribed acts for **entry into the national phase** before those designated Offices. In respect of other designated Offices, the time limit of **30 months** (or later) will apply even if no demand is filed within 19 months. For details about the applicable time limits, Office by Office, see www.wipo.int/pct/en/texts/time_limits.html and the *PCT Applicant's Guide*, National Chapters.

   Within **19 months from the priority date, the applicant may request that a supplementary international search be carried out** by a different International Searching Authority that offers this service (Rule 45*bis*.1). The procedure for requesting supplementary international search is described in the *PCT Applicant's Guide*, International Phase, paragraphs 8.006-8.032.

Name and mailing address of the International Searching Authority European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer BENINCA CORDES, Carmelita Tel: +49 (0)89 2399-2806

Form PCT/ISA/220 (July 2014)

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference	**FOR FURTHER ACTION**	see Form PCT/ISA/220 as well as, where applicable, item 5 below.
2014P00262WO		
International application No.	International filing date *(day/month/year)*	(Earliest) Priority Date *(day/month/year)*
PCT/EP2015/080925	22 December 2015 (22-12-2015)	29 December 2014 (29-12-2014)
Applicant		
EVONIK FIBRES GMBH		

This international search report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This international search report consists of a total of 4 sheets.

[X] It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. **Basis of the report**
   a. With regard to the **language,** the international search was carried out on the basis of:
      [X] the international application in the language in which it was filed
      [ ] a translation of the international application into _____, which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1(b))
   b. [ ] This international search report has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43.6*bis*(a)).
   c. [ ] With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, see Box No. I.

2. [ ] **Certain claims were found unsearchable** (See Box No. II)

3. [ ] **Unity of invention is lacking** (see Box No III)

4. With regard to the **title,**
   [X] the text is approved as submitted by the applicant
   [ ] the text has been established by this Authority to read as follows:

5. With regard to the **abstract,**
   [X] the text is approved as submitted by the applicant
   [ ] the text has been established, according to Rule 38.2, by this Authority as it appears in Box No. IV. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority

6. With regard to the **drawings,**
   a. the figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. 1
      [X] as suggested by the applicant
      [ ] as selected by this Authority, because the applicant failed to suggest a figure
      [ ] as selected by this Authority, because this figure better characterizes the invention
   b. [ ] none of the figures is to be published with the abstract

Form PCT/ISA/210 (first sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/080925

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. B01D53/22
ADD.

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

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 practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/183977 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; SCHOLZ MARCO [DE]; WESSLING MATTHIAS [DE]) 20 November 2014 (2014-11-20) column 12, line 18 - line 26; figure 3	12
Y	WO 2012/000727 A1 (EVONIK FIBRES GMBH) 5 January 2012 (2012-01-05) page 17, line 12 - page 18, line 23; figure 11	12
Y	& KR 2014 0005846 A (EVONIK FIBRES GMBH [AT]) 15 January 2014 (2014-01-15) figures 8,11	12
A	EP 2 735 355 A1 (TECH UNIVERSITÄT WIEN [AT]; BIOENERGY 2020 & GMBH [AT]) 28 May 2014 (2014-05-28) paragraph [0044]; figures 2 (K5), 3 (K7)	1-15

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[X] See patent family 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
13 April 2016	26/04/2016

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bergt, Thomas

3

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/080925

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2014/075850 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; ROEGL HARALD [AT]) 22 May 2014 (2014-05-22) figure 1	12
A	WO 00/33949 A1 (MESSER GRIESHEIM GMBH [DE]) 15 June 2000 (2000-06-15) abstract; figure 3	1-15
X	US 6 565 626 B1 (BAKER RICHARD W [US] ET AL) 20 May 2003 (2003-05-20)	1-11, 13-15
Y	columns 13-16,18; figures 2, 9-14; examples 4-8, 21-42; tables 5-10, 22-43, 44, 46-54	12
A	JP 2009 242773 A (AIR WATER INC) 22 October 2009 (2009-10-22) figure 1	1-15
X	EP 0 799 634 A1 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 8 October 1997 (1997-10-08) figure 3	2-6, 11-15

3

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2015/080925

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2014183977 A1	20-11-2014	EP 2996794 A1	23-03-2016
		WO 2014183977 A1	20-11-2014
WO 2012000727 A1	05-01-2012	AU 2011273795 A1	21-02-2013
		CA 2804233 A1	05-01-2012
		CN 103068466 A	24-04-2013
		CO 6670542 A2	15-05-2013
		EA 201390039 A1	30-05-2013
		EP 2588217 A1	08-05-2013
		JP 5858992 B2	10-02-2016
		JP 2013534863 A	09-09-2013
		KR 20140005846 A	15-01-2014
		SG 186357 A1	30-01-2013
		US 2013098242 A1	25-04-2013
		WO 2012000727 A1	05-01-2012
EP 2735355 A1	28-05-2014	AT 513644 A1	15-06-2014
		EP 2735355 A1	28-05-2014
WO 2014075850 A1	22-05-2014	AU 2013347150 A1	07-05-2015
		CA 2891492 A1	22-05-2014
		CN 104797322 A	22-07-2015
		EA 201500531 A1	29-01-2016
		EP 2919888 A1	23-09-2015
		JP 2016505354 A	25-02-2016
		KR 20150083855 A	20-07-2015
		PH 12015501063 A1	27-07-2015
		SG 11201503826R A	29-06-2015
		US 2015336046 A1	26-11-2015
		WO 2014075850 A1	22-05-2014
WO 0033949 A1	15-06-2000	AU 1507400 A	26-06-2000
		EP 1148934 A1	31-10-2001
		US 6168649 B1	02-01-2001
		WO 0033949 A1	15-06-2000
US 6565626 B1	20-05-2003	NONE	
JP 2009242773 A	22-10-2009	NONE	
EP 0799634 A1	08-10-1997	BR 9701600 A	25-08-1998
		CN 1172687 A	11-02-1998
		EP 0799634 A1	08-10-1997
		US 5709732 A	20-01-1998

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

Information on Search Strategy - Pilot phase (see OJ 2015, A86)
The type of information contained in this sheet may change during the pilot for improving the usefulness of this new service.

Application Number
PCT/EP2015/080925

TITLE: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

APPLICANT: EVONIK FIBRES GMBH

IPC CLASSIFICATION: B01D53/22

EXAMINER: Bergt, Thomas

CONSULTED DATABASES: XFULL, WPI

CLASSIFICATION SYMBOLS DEFINING EXTENT OF THE SEARCH:

IPC:

CPC: B01D53/225, B01D53/226, B01D53/227, B01D53/22

FI/F-TERMS:

KEYWORDS OR OTHER ELEMENTS FEATURING THE INVENTION:

EPO FORM P04A42

PATENT COOPERATION TREATY

From the
INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

To:

see form PCT/ISA/220

PCT

WRITTEN OPINION OF THE INTERNATIONAL SEARCHING AUTHORITY

(PCT Rule 43*bis*.1)

Date of mailing
(day/month/year) see form PCT/ISA/210 (second sheet)

Applicant's or agent's file reference
see form PCT/ISA/220

FOR FURTHER ACTION
See paragraph 2 below

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/EP2015/080925	22.12.2015	29.12.2014

International Patent Classification (IPC) or both national classification and IPC
INV. B01D53/22

Applicant
EVONIK FIBRES GMBH

1. This opinion contains indications relating to the following items:

- ☒ Box No. I Basis of the opinion
- ☐ Box No. II Priority
- ☐ Box No. III Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- ☐ Box No. IV Lack of unity of invention
- ☒ Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step and industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- ☐ Box No. VI Certain documents cited
- ☒ Box No. VII Certain defects in the international application
- ☒ Box No. VIII Certain observations on the international application

2. **FURTHER ACTION**

If a demand for international preliminary examination is made, this opinion will usually be considered to be a written opinion of the International Preliminary Examining Authority ("IPEA") except that this does not apply where the applicant chooses an Authority other than this one to be the IPEA and the chosen IPEA has notifed the International Bureau under Rule 66.1*bis*(b) that written opinions of this International Searching Authority will not be so considered.

If this opinion is, as provided above, considered to be a written opinion of the IPEA, the applicant is invited to submit to the IPEA a written reply together, where appropriate, with amendments, before the expiration of 3 months from the date of mailing of Form PCT/ISA/220 or before the expiration of 22 months from the priority date, whichever expires later.

For further options, see Form PCT/ISA/220.

Name and mailing address of the ISA:	Date of completion of this opinion	Authorized Officer
European Patent Office D-80298 Munich Tel. +49 89 2399 - 0 Fax: +49 89 2399 - 4465	see form PCT/ISA/210	Bergt, Thomas Telephone No. +49 89 2399-0

Form PCT/ISA/237 (Cover Sheet) (January 2015)

Box No. I Basis of the opinion

1. With regard to the **language**, this opinion has been established on the basis of:

   ☒ the international application in the language in which it was filed.

   ☐ a translation of the international application into , which is the language of a translation furnished for the purposes of international search (Rules 12.3(a) and 23.1 (b)).

2. ☐ This opinion has been established taking into account the **rectification of an obvious mistake** authorized by or notified to this Authority under Rule 91 (Rule 43*bis*.1(a))

3. ☐ With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, this opinion has been established on the basis of a sequence listing:

   a. ☐ forming part of the international application as filed:

      ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file.

      ☐ on paper or in the form of an image file.

   b. ☐ furnished together with the international application under PCT Rule 13*ter*.1(a) for the purposes of international search only in the form of an Annex C/ST.25 text file.

   c. ☐ furnished subsequent to the international filing date for the purposes of international search only:

      ☐ in the form of an Annex C/ST.25 text file (Rule 13*ter*.1(a)).

      ☐ on paper or in the form of an image file (Rule 13*ter*.1(b) and Administrative Instructions, Section 713).

4. ☐ In addition, in the case that more than one version or copy of a sequence listing has been filed or furnished, the required statements that the information in the subsequent or additional copies is identical to that forming part of the application as filed or does not go beyond the application as filed, as appropriate, were furnished.

5. Additional comments:

Box No. V Reasoned statement under Rule 43*bis*.1(a)(i) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1. Statement

Novelty (N)	Yes:	Claims	
	No:	Claims	1-15
Inventive step (IS)	Yes:	Claims	
	No:	Claims	1-15
Industrial applicability (IA)	Yes:	Claims	1-15
	No:	Claims	

2. Citations and explanations

see separate sheet

Box No. VII Certain defects in the international application

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

see separate sheet

Box No. VIII Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

see separate sheet

Re Item V

Reasoned statement with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

1 Reference is made to the following documents:

D1 WO 2014/183977 A1 (EVONIK INDUSTRIES AG [DE]; SCHOLZ MARCO [DE]; WESSLING MATTHIAS [DE]) 20 November 2014 (2014-11-20)

D2 WO 2012/000727 A1 (EVONIK FIBRES GMBH) 5 January 2012 (2012-01-05); & KR 2014 0005846 A (EVONIK FIBRES GMBH [AT]) 15 January 2014 (2014-01-15)

D4 WO 2014/075850 A1 (EVONIK FIBRES GMBH [AT]; UNGERANK MARKUS [AT]; ROEGL HARALD [AT]) 22 May 2014 (2014-05-22)

D6 US 6 565 626 B1 (BAKER RICHARD W [US] ET AL) 20 May 2003 (2003-05-20)

D8 EP 0 799 634 A1 (PRAXAIR TECHNOLOGY INC [US]) 8 October 1997 (1997-10-08)

After thorough consideration of the claim amendments and the presented arguments, the Search Examiner came to the following opinion:

2 The present application does not meet the criteria of Article 33(2) PCT, because the subject-matter of claims 1-15 is not new.

2.1 D6 discloses (Fig. 2; Tables 5-10; Examples 4-8) an apparatus for gas separating gases comprising:

a feed stream separation stage (211) with a retentate stream (205) and a permeate (204), a retentate (205) separating stage (212) with a retentate stream (207) and a permeate stream (206) which is recirculated to the feed stream (201), a permeate (204) treatment stage (213) with a permeate stream (208) and a retentate stream (209), which is also recirculated to feed stream (201).

The separation stages (211, 212, 213) are membrane units, the surface area of the second separation step (212) of the first separation stage (211, 212; not to be confused with the "second separation stage (213)") is larger than that of the first separation step (211).

Remark:

It is not possible to define an apparatus in terms of process-dependent parameters, such as pressure ratios and flow volumes. Also the "capacity" is process-dependent, unless the temperature for the feed separation and retentate separation are defined as being the same. Although a temperature decrease is disclosed in D6 between steps (211) and (212), the surface area ratios (212/211) are considered big enough to lead to capacity ratios above 1 as well.

D6 further discloses:

- surface area ratios of separators 212/211 and 213/211 in the ranges of 1,7-9,1 and 0,2-2,8 respectively

- the apparatus is considered suitable for recirculation rates, pressure ratios and gas mixtures as disclosed in the process-related parts of the dependent claims

- CO2/CH4 selectivity above 10 (Figs. 9-14; tables 44, 46-54)

- several (co-)polymers used as membrane (col. 13-16)

- a compressor (210), which may be a multiple-stage compressor

- fiber membranes may be used (col. 18 l. 37-38)

- suitability for different gas mixtures: e.g. natural gas

Further Remarks:

The capacity dependence of the membranes used D6 on the temperature is not exactly known. Anyway, as this process-dependent parameter cannot be used to define the apparatus as such (see also Item VIII), the surface areas are used instead.

Claim 2 and its dependent apparatus claims 3-11, 13-15 are consequently not new.

2.2 D6 further discloses (Tables 5-10 and 22-43; examples 4-8 and 21-42) a gas separation process performed in the above apparatus, comprising additionally the process features:

- the examples and tables listed above show details on recycled gas stream volume (201/(206+209)), membrane areas/stream temperatures and pressures to determine the pressure ratio quotient.

The examples 6, 21, 22, 27, 30, 31, listed in tables 7, 22, 23, 28, 31, 32 are considered lie within the scope of claim 1, which is consequently not new. The other examples and tables are outside of the scope of claim 1 (either lower surface area of retentate separator or higher/lower recirculation rates).

D6 further discloses:

- surface area ratios, gas volume ratios and pressure ratio quotients within the scopes of claims 4-6

- CO2/CH4 selectivity above 10 (Figs. 9-14; tables 44, 46-54)

- several (co-)polymers used as membrane (col. 13-16)

- a compressor (210), which may be a multiple-stage compressor

- fiber membranes may be used (col. 18 l. 37-38)

- pressure of stream (204) above ambient pressure

- suitability for different gas mixtures: e.g. natural gas, hydrocarbon/nitrogen, etc.

Claim 1 and its dependent method claims 3-11, 13-15 are consequently not new.

2.3 D8 (Fig. 3) discloses an apparatus for gas separation comprising:

a feed stream separation stage (9) with membrane (105) delivers a retentate stream (10) and a permeate (107), a retentate (10) separating stage (2) with membrane (3) delivers a retentate stream (11) and a permeate stream (4, 103) which is recirculated to the feed stream ("air in", 7, 8), a permeate (12) treatment stage (15) with a permeate stream (16) and a retentate stream (18), which is also recirculated to feed stream (7, 8).

The separation stages (9, 2, 15) are membrane units, the surface area of the second separation membrane (3) is larger (col. 12 l. 18-26) than that of the first separation membrane (105).

D8 furthermore discloses a valve (20) and a compressor (6), membrane fibers (col. 10 l. 7-12), as well as a suitability of the apparatus for air.

Remark:

It is not possible to define an apparatus in terms of process-dependent parameters, such as pressure ratios and flow volumes. Also the "capacity" is process-dependent, unless the temperature for the feed separation and retentate separation are defined as being the same. Nevertheless, as the surface area ratios are big enough, also a "capacity" ratio of membranes (3/105) above 1 is considered disclosed in D8.

Furthermore, the apparatus is considered suitable for the intended uses concerning recirculation volumes and pressure (ratios).

Claim 2 and its dependent apparatus claims 3-6, 11-15 are consequently not new.

3 The present application does not meet the criteria of Article 33(3) PCT, because the subject-matter of apparatus claim 12 does not involve an inventive step.

3.1 Apparatus claim 12: Similar separator designs, but with additional adjustment devices (valves) are disclosed in D1 (Fig. 3: 18a, 18b), in D2 (Fig. 11: 12-14), D4 (Fig. 1: in lines 6-11), which respective teachings are considered to be combinable with D6.

D2, having both corresponding valves, discloses pressure adjustments (p. 17 l. 12-17; p. 18 l. 18-23) as in claim 12.

The teachings of D6 and D2 would be easily combined.

4 Recommendations:

4.1 No positive recommendations can be given in the light of the cited documents and the severe objections raised in this opinion.

Re Item VII

Certain defects in the international application

5 Observation

5.1 The features of claims 1-15 are not provided with reference signs placed in parentheses (Rule 6.2(b) PCT).

5.2 Contrary to the requirements of Rule 5.1(a)(ii) PCT, the relevant background art disclosed in D6 and D8 is not mentioned in the description, although this document is identified therein.

Re Item VIII

Certain observations on the international application

6 The application does not meet the requirements of Article 6 PCT, because apparatus claims 2-6, 12, 14, 15 are not clear.

6.1 As explained below, some of the features in the apparatus claim 2 relate to a method of using the apparatus rather than clearly defining the apparatus in terms of its technical features. The intended limitations are therefore not clear from this claim, contrary to the requirements of Article 6 PCT.

When disclosing that the "apparatus is configures such..." in combination with gas volumes and pressure ratios respectively, this configuration does not disclose an apparatus configuration as such, but a dependence of the apparatus configuration on process features (pressures applied, flows controlled, gas mixtures used, average temperatures).

Definition of parameters for an apparatus, which depend on process parameters are not allowable. Such process-dependent definitions include e.g. pressure ranges or ratios, gas flows, temperatures etc. which do not depend on apparatus configurations alone.

The same applies mutatis mutandis to the "total capacity of the membranes", which is a function of the temperature used in the process applied.

The disclosed configuration of the apparatus is consequently not clear, as it depends on the process, which may be used, and thus does not disclose the apparatus as it is.

Nevertheless, the examining division considers, whether or not an apparatus disclosed in prior art may be *suitable* for the intended use as disclosed in claim 2.

6.2 The same objection as above applies to further functional (process dependent) apparatus features in claims 3-6 and the pure process features in claims 12, 14 and 15.

	Docket No.: 504371US	Serial No.: 15/540,709
LIST OF RELATED CASES CITED BY APPLICANT UNDER 37 CFR 1.56	Inventor: Markus PRISKE	
	Filing Date: June 29, 2017	Group:

NEWLY CITED LIST OF RELATED CASES

Docket No.	Serial or Patent Number	Filing or Issue Date	Patent App. Publication No.	Inventor or Applicant
PER CLIENT	14/442,804	05/14/2015	US 2015/0336046 A1	Markus UNGERANK, et al.

*Present Application; listed for information
BDL/sbs

TRANSMITTAL FOR POWER OF ATTORNEY TO ONE OR MORE REGISTERED PRACTITIONERS

NOTE: This form is to be submitted with the Power of Attorney by Applicant form to identify the application to which the Power of Attorney is directed, in accordance with 37 CFR 1.5. If the Power of Attorney by Applicant form is not accompanied by this transmittal form or an equivalent, the Power of Attorney will not be recognized in the application.

Application Number	15/540,709
Patent Number	
Filing Date	June 29, 2017
Issue Date	
First Named Inventor	Markus PRISKE
Title	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
Art Unit	
Examiner Name	
Attorney Docket Number	504371US

SIGNATURE of Applicant or Patent Practitioner

Signature	/Maki Saitoh/	Date	09/14/2017
Name	Maki Saitoh	Telephone	703-413-3000
Registration Number	72,208		

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.33. See 37 CFR 1.4(d) for signature requirements and certifications.

■ *Total of 1 forms are submitted.

POWER OF ATTORNEY TO PROSECUTE APPLICATIONS BEFORE THE USPTO

I hereby revoke all previous powers of attorney given in the application identified in the attached statement under 37 CFR 3.73(c).

I hereby appoint:

■ Practitioners associated with the Customer Number: 22850

as attorney(s) or agent(s) to represent the undersigned before the United States Patent and Trademark Office (USPTO), in connection with any and all patent applications assigned only to the undersigned according to the USPTO assignment records or assignment documents attached to this form in accordance with 37 CFR 3.73(c).

Please change the correspondence address for the application identified in the attached statement under 37 CFR 3.73(c) to:

■ The address associated with Customer Number: 22850

Assignee Name and Address:
EVONIK FIBRES GMBH
Gewerbepark 4,
Schoerfling am Attersee,
Austria, A-4861

A copy of this form, together with a statement under 37 CFR 3.73(c) is required to be filed in each application in which this form is used. The statement under 37 CFR 3.73(c) may be completed by one of the practitioners appointed in this form, and must identify the application in which this Power of Attorney is to be filed.

SIGNATURE of Assignee of Record

The individual whose signature and title is supplied below is authorized to act on behalf of the assignee

Signature		Date	11 NOV 2015
Name	Jean-Marc Chassagne	Telephone	+43 7672 701 4002
Title	General Manager		

2011P00509WOUS

STATEMENT UNDER 37 CFR 3.73(c)

Applicant/Patent Owner: Evonik Fibres GmbH

Application No./Patent No.: 15/540,709 Filed/Issue Date: June 29, 2017

Entitled: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

Evonik Fibres GmbH (Name of Assignee) Corporation (Type of Assignee, e.g., corporation, partnership, government agency, etc.)

States that it is:

1. ■ the assignee of the entire right, title, and interest; or
2. ☐ an assignee of less than the entire right, title and interest. (check applicable box):

   ☐ The extent (by percentage) of its ownership interest is _____%. Additional Statement(s) by the owners holding the balance of the interest must be submitted to account for 100% of the ownership interest.

   ☐ There are unspecified percentages of ownership. The other parties, including inventors, who together own the entire right, title and interest are:

   Additional Statement(s) by the owner(s) holding the balance of the interest must be submitted to account for the entire right, title, and interest.

in the patent application/patent identified above by virtue of:

■ An assignment from the inventor(s) of the patent application/patent identified above. The assignment was recorded in the United States Patent and Trademark Office at Reel 043237, Frame 0012, or for which a copy therefore is attached.

■ As required by 37 CFR 3.73(c)(1)(i), the documentary evidence of the chain of title from the original owner to the assignee was, or concurrently is being, submitted for recordation pursuant to 37 CFR 3.11.

The undersigned (whose title is supplied below) is authorized to act on behalf of the assignee.

/Maki Saitoh/
Signature

09/14/2017
Date

Maki Saitoh
Printed or Typed Name – Attorney of Record

703-413-3000
Telephone Number

72,208
Title

DOCKET NO.: 504371US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:
Markus PRISKE

SERIAL NO: 15/540,709

FILED: June 29, 2017

FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

SUBMISSION OF APPLICATION DATA SHEET AND REQUEST FOR CORRECTED OFFICIAL FILING RECEIPT

Office of Initial Patent Examination
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Commissioner:

Applicant(s) submit herewith an Application Data Sheet for the above-identified application for the purpose of correcting the Applicant.

The Patent Office is requested to provide a corrected Official Filing Receipt reflecting the changes as shown on the enclosed Application Data Sheet.

Respectfully Submitted,

OBLON, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, L.L.P.

/Maki Saitoh/

Kirsten A. Grüneberg, Ph.D.
Registration No. 47,297

Maki Saitoh
Registration No.: 72,208

Customer Number
22850
Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	504371US
	Application Number	15/540,709
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

The application data sheet is part of the provisional or nonprovisional application for which it is being submitted. The following form contains the bibliographic data arranged in a format specified by the United States Patent and Trademark Office as outlined in 37 CFR 1.76.
This document may be completed electronically and submitted to the Office in electronic format using the Electronic Filing System (EFS) or the document may be printed and included in a paper filed application.

Secrecy Order 37 CFR 5.2

☐ Portions or all of the application associated with this Application Data Sheet may fall under a Secrecy Order pursuant to 37 CFR 5.2 (Paper filers only. Applications that fall under Secrecy Order may not be filed electronically.)

Inventor Information:

Inventor 1

Legal Name

Prefix	Given Name	Middle Name	Family Name	Suffix
	Markus		PRISKE	

Residence Information	Non US Residency		
City	Salzburg	Country of Residence	Austria

Mailing Address of Inventor:

Address 1	Gaisbergstr. 28		
Address 2			
City	Salzburg	State/Province	
Postal Code	5020	Country	Austria

Correspondence Information:

Enter either Customer Number or complete the Correspondence Information section below.
For further information see 37 CFR 1.33(a).

☐ **An Address is being provided for the correspondence Information of this application.**

Customer Number	22850
Email Address	oblonpat@oblon.com

Application Information:

Title of the Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS		
Attorney Docket Number	504371US	Small Entity Status Claimed	☐
Application Type	Nonprovisional		
Subject Matter	Utility		
Total Number of Drawing Sheets (if any)	1	Suggested Figure for Publication (if any)	

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	504371US
	Application Number	15/540,709
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

Filing By Reference:

Only complete this section when filing an application by reference under 35 U.S.C. 111(c) and 37 CFR 1.57(a). Do not complete this section if application papers including a specification and any drawings are being filed. Any domestic benefit or foreign priority information must be provided in the appropriate section(s) below (i.e., "Domestic Benefit/National Stage Information" and "Foreign Priority Information").

For the purposes of a filing date under 37 CFR 1.53(b), the description and any drawings of the present application are replaced by this reference to the previously filed application, subject to conditions and requirements of 37 CFR 1.57(a).

Application number of the previously filed application	Filing date (YYYY-MM-DD)	Intellectual Property Authority or Country

Publication Information:

☐ Request Early Publication (Fee required at time of Request 37 CFR 1.219)

☐ **Request Not to Publish.** I hereby request that the attached application not be published under 35 U.S.C. 122(b) and certify that the invention disclosed in the attached application **has not and will not** be the subject of an application filed in another country, or under a multilateral international agreement, that requires publication at eighteen months after filing.

Representative Information:

Representative information should be provided for all practitioners having a power of attorney in the application. Providing this information in the Application Data Sheet does not constitute a power of attorney in the application (see 37 CFR 1.32). Either enter Customer Number or complete the Representative Name section below. If both sections are completed the customer Number will be used for the Representative Information during processing.

Please Select One:	■ Customer Number	☐ US Patent Practitioner	☐ Limited Recognition (37 CFR 11.9)
Customer Number	22850		

Domestic Benefit/National Stage Information:

This section allows for the applicant to either claim benefit under 35 U.S.C. 119(e), 120, 121, or 365(c) or indicate National Stage entry from a PCT application. Providing this information in the application data sheet constitutes the specific reference required by 35 U.S.C. 119(e) or 120, and 37 CFR 1.78.
When referring to the current application, please leave the application number blank.

Prior Application Status			
Application Number	Continuity Type	Prior Application Number	Filing Date (YYYY-MM-DD)
	a 371 of international	PCT/EP2015/080925	2015-12-22

Foreign Priority Information:

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	504371US
		Application Number	15/540,709
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS		

This section allows for the applicant to claim priority to a foreign application. Providing this information in the application data sheet constitutes the claim for priority as required by 35 U.S.C. 119(b) and 37 CFR 1.55. When priority is claimed to a foreign application that is eligible for retrieval under the priority document exchange program (PDX) the information will be used by the Office to automatically attempt retrieval pursuant to 37 CFR 1.55(i)(1) and (2). Under the PDX program, applicant bears the ultimate responsibility for ensuring that a copy of the foreign application is received by the Office from the participating foreign intellectual property office, or a certified copy of the foreign priority application is filed, within the time period specified in 37 CFR 1.55(g)(1).

Application Number	Country	Filing Date (YYYY-MM-DD)	Access Code (if applicable)
14200384.7	Europe	2014-12-29	

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications

☐ This application (1) claims priority to or the benefit of an application filed before March 16, 2013 and (2) also contains, or contained at any time, a claim to a claimed invention that has an effective filing date on or after March 16, 2013.
NOTE: By providing this statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 this application, with a filing date on or after March 16, 2013, will be examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access:

When this Application Data Sheet is properly signed and filed with the application, applicant has provided written authority to permit a participating foreign intellectual property (IP) office access to the instant application-as-filed (see paragraph A in subsection 1 below) and the European Patent Office (EPO) access to any search results from the instant application (see paragraph B in subsection 1 below).

Should applicant choose not to provide an authorization identified in subsection 1 below, applicant must opt-out of the authorization by checking the corresponding box A or B or both in subsection 2 below.

NOTE: This section of the Application Data Sheet is **ONLY** reviewed and processed with the **INITIAL** filing of an application. After the initial filing of an application, an Application Data Sheet cannot be used to provide or rescind authorization for access by a foreign IP office(s). Instead, Form PTO/SB/39 or PTO/SB/69 must be used as appropriate.

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	504371US
	Application Number	15/540,709
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

1. Authorization to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)

A. Priority Document Exchange (PDX) - Unless box A in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the European Patent Office (EPO), the Japan Patent Office (JPO), the Korean Intellectual Property Office (KIPO), the State Intellectual Property Office of the People's Republic of China (SIPO), the World Intellectual Property Organization (WIPO), and any other foreign intellectual property office participating with the USPTO in a bilateral or multilateral priority document exchange agreement in which a foreign application claiming priority to the instant patent application is filed, access to: (1) the instant patent application-as-filed and its related bibliographic data, (2) any foreign or domestic application to which priority or benefit is claimed by the instant application and its related bibliographic data, and (3) the date of filing of this Authorization. See 37 CFR 1.14(h)(1).

B. Search Results from U.S. Application to EPO - Unless box B in subsection 2 (opt-out of authorization) is checked, the undersigned hereby **grants the USPTO authority** to provide the EPO access to the bibliographic data and search results from the instant patent application when a European patent application claiming priority to the instant patent application is filed. See 37 CFR 1.14(h)(2).

The applicant is reminded that the EPO's Rule 141(1) EPC (European Patent Convention) requires applicants to submit a copy of search results from the instant application without delay in a European patent application that claims priority to the instant application.

2. Opt-Out of Authorizations to Permit Access by a Foreign Intellectual Property Office(s)

☐ A. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to permit a participating foreign IP office access to the instant application-as-filed. If this box is checked, the USPTO will not be providing a participating foreign IP office with any documents and information identified in subsection 1A above.

☐ B. Applicant **DOES NOT** authorize the USPTO to transmit to the EPO any search results from the instant patent application. If this box is checked, the USPTO will not be providing the EPO with search results from the instant application.

NOTE: Once the application has published or is otherwise publicly available, the USPTO may provide access to the application in accordance with 37 CFR 1.14.

Applicant Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Applicant 1

If the applicant is the inventor (or the remaining joint inventor or inventors under 37 CFR 1.45), this section should not be completed. The information to be provided in this section is the name and address of the legal representative who is the applicant under 37 CFR 1.43; or the name and address of the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter who is the applicant under 37 CFR 1.46. If the applicant is an applicant under 37 CFR 1.46 (assignee, person to whom the inventor is obligated to assign, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest) together with one or more joint inventors, then the joint inventor or inventors who are also the applicant should be identified in this section.

■ Assignee	☐ Legal Representative under 35 U.S.C. 117	☐ Joint Inventor
☐ Person to whom the inventor is obligated to assign.	☐ Person who shows sufficient proprietary interest	

If applicant is the legal representative, indicate the authority to file the patent application, the inventor is:

Application Data Sheet 37 CFR 1.76	Attorney Docket Number	504371US
	Application Number	15/540,709
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	

Name of the Deceased or Legally Incapacitated Inventor :			
If the Applicant is an Organization check here. ■			
Organization Name	Evonik Fibres GmbH		
Mailing Address Information For Applicant:			
Address 1	Gewerbepark 4		
Address 2			
City	Schoerfling am Attersee	**State/Province**	
Country Austria		Postal Code	4861
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Assignee Information including Non-Applicant Assignee Information:

Providing assignment information in this section does not substitute for compliance with any requirement of part 3 of Title 37 of CFR to have an assignment recorded by the Office.

Assignee 1

Complete this section if assignee information, including non-applicant assignee information, is desired to be included on the patent application publication. An assignee-applicant identified in the "Applicant Information" section will appear on the patent application publication as an applicant. For an assignee-applicant, complete this section only if identification as an assignee is also desired on the patent application publication.

If the Assignee or Non-Applicant Assignee is an Organization check here. ■			
Organization Name	Evonik Fibres GmbH		
Mailing Address Information For Assignee including Non-Applicant Assignee:			
Address 1	Gewerbepark 4		
Address 2			
City	Schoerfling am Attersee	**State/Province**	
Country Austria		Postal Code	4861
Phone Number		Fax Number	
Email Address			

Signature:

NOTE: This Application Data Sheet must be signed in accordance with 37 CFR 1.33(b). **However, if this Application Data Sheet is submitted with the INITIAL filing of the application and either box A or B is not checked in subsection 2 of the "Authorization or Opt-Out of Authorization to Permit Access" section, then**

Application Data Sheet 37 CFR 1.76		Attorney Docket Number	504371US
		Application Number	15/540,709
Title of Invention	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS		

this form must also be signed in accordance with 37 CFR 1.14(c).

This Application Data Sheet **must** be signed by a patent practitioner if one or more of the applicants is a **juristic entity** (e.g., corporation or association). If the applicant is two or more joint inventors, this form must be signed by a patent practitioner, **all** joint inventors who are the applicant, or one or more joint inventor-applicants who have been given power of attorney (e.g., see USPTO Form PTO/AIA/81) on behalf of **all** joint inventor-applicants.

See 37 CFR 1.4(d) for the manner of making signatures and certifications.

Signature	/Maki Saitoh/			Date (YYYY-MM-DD)	09/12/2017
First Name	Maki	Last Name	Saitoh	Registration Number	72,208

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	30369956
Application Number:	15540709
International Application Number:	
Confirmation Number:	1309
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Customer Number:	22850
Filer:	Bradley Davis Lytle/Hana Kim
Filer Authorized By:	Bradley Davis Lytle
Attorney Docket Number:	504371US
Receipt Date:	14-SEP-2017
Filing Date:	
Time Stamp:	17:27:10
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		504371US.pdf	3853958 4e5df44ca31c03ce5fd37a02baedd2be3847f656	yes	10

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Power of Attorney	1	2
	Assignee showing of ownership per 37 CFR 3.73	3	3
	Miscellaneous Incoming Letter	4	4
	Application Data Sheet	5	10
Warnings:			
Information:			
	Total Files Size (in bytes):	3853958	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

<u>New Applications Under 35 U.S.C. 111</u>
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
<u>National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371</u>
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
<u>New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office</u>
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PATENT APPLICATION FEE DETERMINATION RECORD

Substitute for Form PTO-875

Application or Docket Number: 15/540,709

APPLICATION AS FILED - PART I

FOR	(Column 1) NUMBER FILED	(Column 2) NUMBER EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY FEE($)
BASIC FEE (37 CFR 1.16(a), (b), or (c))	N/A	N/A	N/A			N/A	280
SEARCH FEE (37 CFR 1.16(k), (i), or (m))	N/A	N/A	N/A			N/A	480
EXAMINATION FEE (37 CFR 1.16(o), (p), or (q))	N/A	N/A	N/A			N/A	720
TOTAL CLAIMS (37 CFR 1.16(i))	44 minus 20 =	* 24			OR	x 80 =	1920
INDEPENDENT CLAIMS (37 CFR 1.16(h))	2 minus 3 =	*				x 420 =	0.00
APPLICATION SIZE FEE (37 CFR 1.16(s))	If the specification and drawings exceed 100 sheets of paper, the application size fee due is $310 ($155 for small entity) for each additional 50 sheets or fraction thereof. See 35 U.S.C. 41(a)(1)(G) and 37 CFR 1.16(s).						0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIM PRESENT (37 CFR 1.16(j))							0.00
* If the difference in column 1 is less than zero, enter "0" in column 2.			TOTAL			TOTAL	3400

APPLICATION AS AMENDED - PART II

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	SMALL ENTITY RATE($)	SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)	OR	OTHER THAN SMALL ENTITY RATE($)	OTHER THAN SMALL ENTITY ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT A	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

		(Column 1) CLAIMS REMAINING AFTER AMENDMENT		(Column 2) HIGHEST NUMBER PREVIOUSLY PAID FOR	(Column 3) PRESENT EXTRA	RATE($)	ADDITIONAL FEE($)	OR	RATE($)	ADDITIONAL FEE($)
AMENDMENT B	Total (37 CFR 1.16(i))	*	Minus	**	=	x =		OR	x =	
	Independent (37 CFR 1.16(h))	*	Minus	***	=	x =		OR	x =	
	Application Size Fee (37 CFR 1.16(s))									
	FIRST PRESENTATION OF MULTIPLE DEPENDENT CLAIM (37 CFR 1.16(j))							OR		
						TOTAL ADD'L FEE		OR	TOTAL ADD'L FEE	

* If the entry in column 1 is less than the entry in column 2, write "0" in column 3.

** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 20, enter "20".

*** If the "Highest Number Previously Paid For" IN THIS SPACE is less than 3, enter "3".

The "Highest Number Previously Paid For" (Total or Independent) is the highest found in the appropriate box in column 1.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

U.S. APPLICATION NUMBER NO.	FIRST NAMED INVENTOR	ATTY. DOCKET NO.
15/540,709	Markus PRISKE	504371US

22850
OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	
PCT/EP2015/080925	
I.A. FILING DATE	PRIORITY DATE
12/22/2015	12/29/2014

CONFIRMATION NO. 1309
371 ACCEPTANCE LETTER

OC000000094192981

Date Mailed: 09/20/2017

NOTICE OF ACCEPTANCE OF APPLICATION UNDER 35 U.S.C 371 AND 37 CFR 1.495

The applicant is hereby advised that the United States Patent and Trademark Office, in its capacity as a Designated / Elected Office (37 CFR 1.495), has ACCEPTED the above identified international application for national patentability examination in the United States Patent and Trademark Office.

The United States Application Number assigned to the application is shown above. A Filing Receipt will be issued for the present application in due course. **THE DATE APPEARING ON THE FILING RECEIPT AS THE "FILING DATE or 371(c) DATE" IS THE DATE ON WHICH THE LAST OF THE 35 U.S.C. 371 (c)(1) and (c)(2) REQUIREMENTS HAS BEEN RECEIVED IN THE OFFICE. THIS DATE IS SHOWN BELOW.** The filing date of the above identified application is the international filing date of the international application (Article 11(3) and 35 U.S.C. 363)

06/29/2017
DATE OF RECEIPT OF 35 U.S.C.
371(c)(1) and (c)(2) REQUIREMENTS

The following items have been received:

- Copy of the International Application filed on 06/29/2017
- Copy of the International Search Report filed on 06/29/2017
- Preliminary Amendments filed on 06/29/2017
- Information Disclosure Statements filed on 08/11/2017
- Inventor's Oath or Declaration filed on 08/09/2017
- Request for Immediate Examination filed on 08/09/2017
- U.S. Basic National Fees filed on 06/29/2017
- Assignment filed on 09/14/2017
- Assignee Statement for PGPUB filed on 06/29/2017
- Authorize Access to Search Results filed on 06/29/2017
- Priority Documents filed on 06/29/2017
- Power of Attorney filed on 09/14/2017
- Authorization to Permit Access filed on 06/29/2017
- 37 CFR 1.46(c) request to change applicant or name filed on 09/14/2017
- Application Data Sheet (37 CFR 1.76) filed on 09/14/2017

FORM PCT/DO/EO/903 (371 Acceptance Notice)

Applicant is reminded that any communications to the United States Patent and Trademark Office must be mailed to the address given in the heading and include the U.S. application no. shown above (37 CFR 1.5)

JACQUELINE A WHITFIELD

Telephone: (703) 756-1132

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
15/540,709	06/29/2017		3540	504371US	44	2

CONFIRMATION NO. 1309

22850
OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

FILING RECEIPT

OC000000094192980

Date Mailed: 09/20/2017

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)
Markus PRISKE, Salzburg, AUSTRIA;

Applicant(s)
EVONIK FIBRES GMBH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA;
Markus PRISKE, Saizburg, AUSTRIA;

Assignment For Published Patent Application
Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 22850

Domestic Priority data as claimed by applicant
This application is a 371 of PCT/EP2015/080925 12/22/2015

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
EUROPEAN PATENT OFFICE (EPO) 14200384.7 12/29/2014

Permission to Access Application via Priority Document Exchange: Yes

Permission to Access Search Results: Yes

Applicant may provide or rescind an authorization for access using Form PTO/SB/39 or Form PTO/SB/69 as appropriate.

If Required, Foreign Filing License Granted: 09/19/2017

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 15/540,709**

Projected Publication Date: 12/28/2017

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No
Title

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

Preliminary Class

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

MULTIPLE DEPENDENT CLAIM FEE CALCULATION SHEET

Substitute for Form PTO-1360
(For use with Form PTO/SB/06)

Application Number	Filing Date
15540709	

Applicant(s) Markus PRISKE

* May be used for additional claims or amendments

CLAIMS	AS FILED		AFTER FIRST AMENDMENT		AFTER SECOND AMENDMENT	
	Indep	Depend	Indep	Depend	Indep	Depend
1	1		---	---		
2	1		---	---		
3		2	---	---		
4		(1)	---	---		
5		(1)	---	---		
6		(1)	---	---		
7		(1)	---	---		
8		(1)	---	---		
9		(1)	---	---		
10		(1)	---	---		
11		(1)	---	---		
12		(1)	---	---		
13		(1)	---	---		
14		(1)	---	---		
15		(1)	---	---		
16			1			
17				1		
18				1		
19				1		
20				1		
21				1		
22				1		
23				1		
24				1		
25				1		
26				1		
27				1		
28				1		
29				1		
30				1		
31				1		
32				1		
33				1		
34				1		
35				1		
36				1		
37				1		
38				1		
39			1			
40				1		
41				1		
42				1		
43				1		
44				1		
45				1		
46				1		
47				1		
48				1		
49				1		
50				1		
Total Indep	2		2		0	
Total Depend	14	↵	42	↵	0	↵
Total Claims	16		44		0	

	*		*		*	
	Indep	Depend	Indep	Depend	Indep	Depend
51				1		
52				1		
53				1		
54				1		
55				1		
56				1		
57				1		
58				1		
59				1		
60						
61						
62						
63						
64						
65						
66						
67						
68						
69						
70						
71						
72						
73						
74						
75						
76						
77						
78						
79						
80						
81						
82						
83						
84						
85						
86						
87						
88						
89						
90						
91						
92						
93						
94						
95						
96						
97						
98						
99						
100						

DOCKET NO.: 504371US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:
Markus PRISKE

SERIAL NO: 15/540,709

ATTENTION:
FILING RECEIPT CORRECTIONS

FILED: June 29, 2017

FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

REQUEST FOR CORRECTED OFFICIAL FILING RECEIPT

Office of Initial Patent Examination
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The Patent Office is requested to provide a corrected Official Filing Receipt for the following.

PLEASE NOTE THAT THE DATA FOR THE APPLICANT(S) IS INCORRECT OR HAS BEEN OMITTED. IT SHOULD READ AS FOLLOWS:

Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

No fees are required. If you have any questions, please do not hesitate to contact us.

Respectfully Submitted,

OBLON, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, L.L.P.

/Nema O. Berezny/

Richard L. Treanor
Registration No. 36,379

Nema O. Berezny
Registration No.: 57,706

Customer Number
22850
Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OMMN 08/09)

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
15/540,709	06/29/2017		3540	504371US	44	2

CONFIRMATION NO. 1309

22850
OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

FILING RECEIPT

OC000000094192980

Date Mailed: 09/20/2017

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)

Markus PRISKE, Salzburg, AUSTRIA;

Applicant(s)

~~EVONIK FIBRES GMBH~~, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA; Evonik Fibres GmbH
~~Markus PRISKE, Salzburg, AUSTRIA;~~

Assignment For Published Patent Application

Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 22850

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/EP2015/080925 12/22/2015

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
EUROPEAN PATENT OFFICE (EPO) 14200384.7 12/29/2014

Permission to Access Application via Priority Document Exchange: Yes

Permission to Access Search Results: Yes

Applicant may provide or rescind an authorization for access using Form PTO/SB/39 or Form PTO/SB/69 as appropriate.

If Required, Foreign Filing License Granted: 09/19/2017

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 15/540,709**

Projected Publication Date: 12/28/2017

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No
Title

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

Preliminary Class

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	30570867
Application Number:	15540709
International Application Number:	
Confirmation Number:	1309
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Customer Number:	22850
Filer:	Bradley Davis Lytle/Erin Kane
Filer Authorized By:	Bradley Davis Lytle
Attorney Docket Number:	504371US
Receipt Date:	05-OCT-2017
Filing Date:	29-JUN-2017
Time Stamp:	08:49:38
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Request for Corrected Filing Receipt	504371US_RCOFR.pdf	294785 480fdd2c7801c43133f18fb0be4d098e5ab1f574	no	4

Warnings:

Information:	
Total Files Size (in bytes):	294785

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450
www.uspto.gov

OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA VA 22314

MAILED

DEC 20 2017

INTERNATIONAL PATENT LEGAL ADM.

In re Application of	:	
EVONIK FIBRES GMBH et al.	:	
U.S. Application No. 15/540,709	:	
PCT No. PCT/EP2015/080925	:	COMMUNICATION
Int. Filing Date: 22 December 2015	:	
Priority Date: 29 December 2014	:	
Attorney Docket No. 504371US	:	
For: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	:	

This communication is in response to the request for corrected filing receipt, filed 05 October 2017, requesting correction of the applicant name to Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA.

On 29 June 2017, applicant electronically filed an application requesting entry in the U.S. National stage from international application PCT/EP2015/080925. These papers included, *inter alia*, a transmittal letter to the United States Designated Office/Elected Office Concerning a Submission under 35 USC 371 and an application data sheet. These papers were assigned serial number 15/540,709.

On 14 September 2017, applicant filed a request for corrected filing receipt although no filing receipt had yet been mailed in the present application. The submission included a corrected application data sheet and a statement under 37 CFR 3.73(c). The papers were treated as a request to correct the applicant under 37 CFR 1.46(c).

On 20 September 2017, a Notification of Acceptance and filing receipt were mailed to applicant, naming Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee and Markus PRISKE as the applicants for the present entry into the National Stage from PCT/EP2015/080925.

A review of the published international application reveals that Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee is named as the applicant for numerous designated states except the US. Markus PRISKE is listed as an applicant for the purposes of the US only in the international application.

37 CFR 1.46(b) states, in pertinent part:

> If an application entering the national stage under 35 U.S.C. 371, or a nonprovisional international design application, is applied for by a person other than the inventor under paragraph (a) of this section, the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter must have been identified as the applicant for the United States in the international stage of the

> international application or as the applicant in the publication of the international registration under Hague Agreement Article 10(3).

and

37 CFR 1.46(c) states, in part:

> (c) Any request to correct or update the name of the applicant after an applicant has been specified under paragraph (b) of this section must include an application data sheet under § 1.76 specifying the correct or updated name of the applicant in the applicant information section (§ 1.76(b)(7)). Any request to change the applicant after an original applicant has been specified under paragraph (b) of this section must include an application data sheet under § 1.76 specifying the applicant in the applicant information section (§ 1.76(b)(7)) and comply with§§ 3.71 and 3.73 of this title.

A review of the present application finds no error in the naming of applicants Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee and Markus PRISKE on the application filing receipt, mailed 20 September 2017. Applicant Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee was added via request under 37 CFR 1.46(c). Applicant Markus PRISKE was named as an applicant for purposes of the United States in the international application. Thus, the applicant information as stated on the application filing receipt is correct as written.

This application file is being referred to Technology Center Art Unit 1776 for examination in due course.

Telephone inquiries concerning this communication should be directed to the undersigned at (571) 272-3209.

/BethAnne Dayoan/

BethAnne Dayoan
PCT Legal Examiner
International Patent Legal Administration

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING OR 371(C) DATE	FIRST NAMED APPLICANT	ATTY. DOCKET NO./TITLE
15/540,709	06/29/2017	Markus PRISKE	504371US

CONFIRMATION NO. 1309

22850
OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

PUBLICATION NOTICE

OC000000096341433

Title:PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

Publication No.US-2017-0368497-A1
Publication Date:12/28/2017

NOTICE OF PUBLICATION OF APPLICATION

The above-identified application will be electronically published as a patent application publication pursuant to 37 CFR 1.211, et seq. The patent application publication number and publication date are set forth above.

The publication may be accessed through the USPTO's publically available Searchable Databases via the Internet at www.uspto.gov. The direct link to access the publication is currently http://www.uspto.gov/patft/.

The publication process established by the Office does not provide for mailing a copy of the publication to applicant. A copy of the publication may be obtained from the Office upon payment of the appropriate fee set forth in 37 CFR 1.19(a)(1). Orders for copies of patent application publications are handled by the USPTO's Public Records Division. The Public Records Division can be reached by telephone at (571) 272-3150 or (800) 972-6382, by facsimile at (571) 273-3250, by mail addressed to the United States Patent and Trademark Office, Public Records Division, Alexandria, VA 22313-1450 or via the Internet.

In addition, information on the status of the application, including the mailing date of Office actions and the dates of receipt of correspondence filed in the Office, may also be accessed via the Internet through the Patent Electronic Business Center at www.uspto.gov using the public side of the Patent Application Information and Retrieval (PAIR) system. The direct link to access this status information is currently https://portal.uspto.gov/pair/PublicPair. Prior to publication, such status information is confidential and may only be obtained by applicant using the private side of PAIR.

Further assistance in electronically accessing the publication, or about PAIR, is available by calling the Patent Electronic Business Center at 1-866-217-9197.

Office of Data Managment, Application Assistance Unit (571) 272-4000, or (571) 272-4200, or 1-888-786-0101

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
15/540,709	06/29/2017	1776	3540	504371US	44	2

CONFIRMATION NO. 1309

CORRECTED FILING RECEIPT

22850
OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

OC000000098389884

Date Mailed: 01/24/2018

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)

Markus PRISKE, Salzburg, AUSTRIA;

Applicant(s)

EVONIK FIBRES GMBH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA;

Assignment For Published Patent Application

Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 22850

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/EP2015/080925 12/22/2015

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
EUROPEAN PATENT OFFICE (EPO) 14200384.7 12/29/2014

Permission to Access Application via Priority Document Exchange: Yes

Permission to Access Search Results: Yes

Applicant may provide or rescind an authorization for access using Form PTO/SB/39 or Form PTO/SB/69 as appropriate.

If Required, Foreign Filing License Granted: 09/19/2017

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 15/540,709**

Projected Publication Date: Not Applicable

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

Preliminary Class

095

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Commissioner for Patents
United States Patent and Trademark Office
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450
www.uspto.gov

OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA VA 22314

MAILED

JAN 26 2018

INTERNATIONAL PATENT LEGAL ADM.

In re Application of :
EVONIK FIBRES GMBH et al. :
U.S. Application No. 15/540,709 :
PCT No. PCT/EP2015/080925 : COMMUNICATION
Int. Filing Date: 22 December 2015 :
Priority Date: 29 December 2014 :
Attorney Docket No. 504371US :
For: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES :
WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS :

This corrected communication is in response to the request for corrected filing receipt, filed 05 October 2017, requesting correction of the applicant name to Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA.

On 29 June 2017, applicant electronically filed an application requesting entry in the U.S. National stage from international application PCT/EP2015/080925. These papers included, *inter alia*, a transmittal letter to the United States Designated Office/Elected Office Concerning a Submission under 35 USC 371 and an application data sheet. These papers were assigned serial number 15/540,709.

On 14 September 2017, applicant filed a request for corrected filing receipt although no filing receipt had yet been mailed in the present application. The submission included a corrected application data sheet and a statement under 37 CFR 3.73(c). The papers were treated as a request to correct the applicant under 37 CFR 1.46(c).

On 20 September 2017, a Notification of Acceptance and filing receipt were mailed to applicant, naming Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee and Markus PRISKE as the applicants for the present entry into the National Stage from PCT/EP2015/080925.

A review of the published international application reveals that Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee is named as the applicant for numerous designated states except the US. Markus PRISKE is listed as an applicant for the purposes of the US only in the international application.

37 CFR 1.46(b) states, in pertinent part:

> If an application entering the national stage under 35 U.S.C. 371, or a nonprovisional international design application, is applied for by a person other than the inventor under paragraph (a) of this section, the assignee, person to whom the inventor is under an obligation to assign the invention, or person who otherwise shows sufficient proprietary interest in the matter must have been identified as the applicant for the United States in the international stage of the

> international application or as the applicant in the publication of the international registration under Hague Agreement Article 10(3).

and

37 CFR 1.46(c) states, in part:

> (c) Any request to correct or update the name of the applicant after an applicant has been specified under paragraph (b) of this section must include an application data sheet under § 1.76 specifying the correct or updated name of the applicant in the applicant information section (§ 1.76(b)(7)). Any request to change the applicant after an original applicant has been specified under paragraph (b) of this section must include an application data sheet under § 1.76 specifying the applicant in the applicant information section (§ 1.76(b)(7)) and comply with§§ 3.71 and 3.73 of this title.

A filing receipt naming only Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee accompanies the present communication.

This application file is being referred to Technology Center Art Unit 1776 for examination in due course.

Telephone inquiries concerning this communication should be directed to the undersigned at (571) 272-3209.

/BethAnne Dayoan/

BethAnne Dayoan
PCT Legal Examiner
International Patent Legal Administration

Encl: Corrected Filing Receipt

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/540,709	06/29/2017	Markus PRISKE	504371US	1309

22850 7590 03/11/2019

OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

EXAMINER	
GREENE, JASON M	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1773	

NOTIFICATION DATE	DELIVERY MODE
03/11/2019	ELECTRONIC

Please find below and/or attached an Office communication concerning this application or proceeding.

The time period for reply, if any, is set in the attached communication.

Notice of the Office communication was sent electronically on above-indicated "Notification Date" to the following e-mail address(es):

OBLONPAT@OBLON.COM
iahmadi@oblon.com
patentdocket@oblon.com

Office Action Summary	Application No. 15/540,709	Applicant(s) PRISKE, Markus	
	Examiner JASON M GREENE	Art Unit 1773	AIA (FITF) Status Yes

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address --

Period for Reply

A SHORTENED STATUTORY PERIOD FOR REPLY IS SET TO EXPIRE 3 MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS COMMUNICATION.

- Extensions of time may be available under the provisions of 37 CFR 1.136(a). In no event, however, may a reply be timely filed after SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- If NO period for reply is specified above, the maximum statutory period will apply and will expire SIX (6) MONTHS from the mailing date of this communication.
- Failure to reply within the set or extended period for reply will, by statute, cause the application to become ABANDONED (35 U.S.C. § 133). Any reply received by the Office later than three months after the mailing date of this communication, even if timely filed, may reduce any earned patent term adjustment. See 37 CFR 1.704(b).

Status

1)☐ Responsive to communication(s) filed on _____.

☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2a)☐ This action is **FINAL.** 2b) ☑ This action is non-final.

3)☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

4)☐ Since this application is in condition for allowance except for formal matters, prosecution as to the merits is closed in accordance with the practice under *Ex parte Quayle*, 1935 C.D. 11, 453 O.G. 213.

Disposition of Claims*

5) ☑ Claim(s) 16-59 is/are pending in the application.

5a) Of the above claim(s) _____ is/are withdrawn from consideration.

6) ☐ Claim(s) _____ is/are allowed.

7) ☑ Claim(s) 16-59 is/are rejected.

8) ☐ Claim(s) _____ is/are objected to.

9) ☐ Claim(s) _____ are subject to restriction and/or election requirement

* If any claims have been determined allowable, you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

Application Papers

10)☑ The specification is objected to by the Examiner.

11)☑ The drawing(s) filed on 29 June 2017 is/are: a)☑ accepted or b)☐ objected to by the Examiner.

Applicant may not request that any objection to the drawing(s) be held in abeyance. See 37 CFR 1.85(a).

Replacement drawing sheet(s) including the correction is required if the drawing(s) is objected to. See 37 CFR 1.121(d).

Priority under 35 U.S.C. § 119

12)☑ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

Certified copies:

a)☑ All b)☐ Some** c)☐ None of the:

1.☐ Certified copies of the priority documents have been received.

2.☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____.

3.☑ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this National Stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

** See the attached detailed Office action for a list of the certified copies not received.

Attachment(s)

1) ☑ Notice of References Cited (PTO-892)

2) ☑ Information Disclosure Statement(s) (PTO/SB/08a and/or PTO/SB/08b) Paper No(s)/Mail Date 8/11/17; 8/11/17.

3) ☐ Interview Summary (PTO-413) Paper No(s)/Mail Date _____.

4) ☐ Other: _____.

DETAILED CORRESPONDENCE

Notice of Pre-AIA or AIA Status

1. The present application, filed on or after March 16, 2013, is being examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

2. In the event the determination of the status of the application as subject to AIA 35 U.S.C. 102 and 103 (or as subject to pre-AIA 35 U.S.C. 102 and 103) is incorrect, any correction of the statutory basis for the rejection will not be considered a new ground of rejection if the prior art relied upon, and the rationale supporting the rejection, would be the same under either status.

Specification

3. The reference to the claims in the specification (see e.g. paragraph [0019] of corresponding Pre-Grant Publication US 2017/0368497 A1) should be deleted since the claims can and do change during the course of prosecution. For instance, claims 1-15 have been cancelled.

Claims

4. With regard to claim 16, the Examiner suggests Applicants insert the word "into" between the phrases "the retentate separation stage" and "a second permeate stream" at lines 7-8 to correct an apparent minor typographical error and to improve the readability of the claim language.

Claim Rejections - 35 USC § 102

Claim Rejections - 35 USC § 103

5. The following is a quotation of the appropriate paragraphs of 35 U.S.C. 102 that form the basis for the rejections under this section made in this Office action:

> A person shall be entitled to a patent unless –
>
> (a)(1) the claimed invention was patented, described in a printed publication, or in public use, on sale or otherwise available to the public before the effective filing date of the claimed invention.

6. The following is a quotation of 35 U.S.C. 103 which forms the basis for all obviousness rejections set forth in this Office action:

> A patent for a claimed invention may not be obtained, notwithstanding that the claimed invention is not identically disclosed as set forth in section 102, if the differences between the claimed invention and the prior art are such that the claimed invention as a whole would have been obvious before the effective filing date of the claimed invention to a person having ordinary skill in the art to which the claimed invention pertains. Patentability shall not be negated by the manner in which the invention was made.

7. Claims 16, 17, 19-22, 25-28, 31, 33, 38-40, 42-44, 46-50, 53 and 55 are rejected under 35 U.S.C. 102(a)(1) as anticipated by or, in the alternative, under 35 U.S.C. 103 as obvious over Baker et al. (US 6,565,626 B1).

With regard to claims 16, 20, 21, 25, 38, 42 and 43, Baker et al. discloses a method for separating gases from a crude gas stream (natural gas 201) comprising at least two components, wherein in an apparatus comprising a feed stream separation stage (211), a retentate separation stage (212) and a permeate separation stage (213), each stage being a membrane separation stage with gas separation membranes, a feed stream (202) is separated in the feed stream separation stage into a first permeate stream (204) and a first retentate stream (205), the first retentate stream is separated in the retentate separation stage into a second permeate stream (206) and a second retentate stream (207), the first permeate stream is separated in the permeate separation stage into a third retentate stream (209) and a third permeate stream (208), the second retentate stream (207) is removed as a first product and the third permeate stream (208) is removed as a second product, and the second permeate stream (206) and the

third retentate stream (209) are combined with the crude gas stream (201) to give the feed stream (202), and wherein the combined gas volume (11.3+3.2 = 14.4) of the second permeate stream and the third retentate stream is 144% of the volume (10.0) of the crude gas stream (see Table 7), the total area (800) of the gas separation membranes in the retentate separation stage is higher than the total area (480) of the gas separation membranes in the feed stream separation stage, and the quotient of the pressure ratio (200/20 = 10) over the permeate separation stage to the pressure ratio (1200/200 = 6) over the feed stream separation stage is (10/6 = 1.7) (see Table 7) at Fig. 2, the abstract. col. 21, line 42 to col. 23, line 60 and Example 6 at col. 30, line 7 to col. 31, line 6 and Table 7.

The prior art is seen as disclosing a specific example having a ratio of combined recycle gas volume to crude gas stream volume and quotient of pressure ratio of the permeate separation stage to feed gas stream within the recited ranges. Therefore these limitations are seen as being anticipated. See MPEP 2131.03(I).

Baker et al. does not expressly mention the total capacity as measured for the recited grade of nitrogen for the separation stages. However, the operating temperatures in the retentate separation stage and the feed stream separation stage at Example 6 are substantially similar (see Table 7) and the resultant difference in permeance would not be enough of a factor to overcome the difference in membrane surface area between the two stages. The Examiner particularly notes that there is no evidence on the record showing that the slight temperature difference between the retentate and feed stream separation stages would affect the permeability of the membranes to such a degree to overcompensate for the considerably larger membrane surface area in the retentate separation stage. This is especially true since claim 16 is not directed to any specific membrane materials.

Furthermore, Baker et al. also teaches another example (Example 5) wherein the retentate separation stage has a membrane surface area 2.6 times as large as the feed stream separation stage (see Table 6). Using this larger retentate separation stage membrane area of Example 5 in Example 6 to improve separation performance would be within the scope of one having ordinary skill without exercising inventive effort.

With regard to claims 39 and 47, Baker et al. likewise discloses the corresponding apparatus at Fig. 2, the abstract, col. 21, line 42 to col. 23, line 60 and Example 6 at col. 30, line 7 to col. 31, line 6 and Table 7.

Furthermore, the Examiner notes that the recited total capacity is temperature dependent and thus based on a manner of operating the device. As such, the total capacity limitation is seen as being directed to an intended manner of using or operating the device and is not seen as further limiting the claimed structure of the apparatus. See MPEP 2114(II). The Examiner particularly notes that the device of Baker et al. is fully capable of operating in conditions satisfying the total capacity limitation, e.g. when all of the stages are operated at the same temperature.

With regard to claims 17, 19 and 40, Baker et al. discloses a compressor (210) arranged up-stream of the feed stream separation stage (211), wherein the first permeate stream is not subjected to recompression at Fig. 2 and col. 22, lines 21-24.

With regard to claims 22 and 44, Baker discloses the ratio of the total area (and thus the approximate total capacity) of the gas separation membranes in the permeate stage (1360) to the total area of the gas separation membranes in the feed stream separation stage (480) being (1360/480 = 2.8) at Example 6 and Table 7.

With regard to claims 26-28 and 48-50, Baker et al. discloses the gas separation membranes having a carbon dioxide to methane selectivity of 20 and being made from polyimides at col. 13, lines 51-54 and col. 29, lines 4-10.

With regard to claims 31 and 53, Baker et al. discloses the second permeate stream and the third retentate stream being combined with the crude gas stream on the suction side of the compressor at Fig. 2.

With regard to claims 33 and 55, Baker et al. discloses the gas separation membranes being hollow fiber membranes at col. 18, lines 37-40.

With regard to claim 46, the apparatus of Baker et al. is capable of operating at the recited ratio of recycle gas to crude gas. The recited limitation limitation is seen as being directed to an intended manner of using or operating the device and is thus not seen as further limiting the claimed structure of the apparatus. See MPEP 2114(II).

8. Claims 23 and 45 are rejected under 35 U.S.C. 103 as obvious over Baker et al. (US 6,565,626 B1).

Baker et al. does not teach the recited ratio at Example 6.

However, Baker et al. teaches another Example (Example 7) wherein the ratio of the total area (and thus approximate total capacity) of the gas separation membranes in the permeate separation stage (520) to the total area of the gas separation membranes in the feed stream separation stage (480) is approximately 1 at col. 31, line 27 to col. 32, line 20 and Table 8.

It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to incorporate the smaller membrane area of the permeate separation stage of Example 7 into Example 6 to provide for improved methane recovery, as suggested by Baker et al. at col. 31, lines 55-58.

9. Claims 18, 29, 30, 32, 34-37, 41, 51, 52, 54 and 56-59 are rejected under 35 U.S.C. 103 as obvious over Baker et al. (US 6,565,626 B1) in view of Ungerank et al. (US 2013/0098242 A1).

With regard to claims 18 and 41, Baker et al. does not teach a vacuum device.

Ungerank et al. discloses a system for separating contaminant gases from natural gas wherein vacuum pumps are provided on the permeate side of at least one of the membranes to increase pressure ratio and driving force at paragraphs [0041] and [0082].

It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to incorporate the vacuum pump of Ungerank et al. into the system of Baker et al. to provide increased pressure ratio and driving force, as suggested by Ungerank et al. at paragraphs [0041] and [0082].

With regard to claims 29, 30, 51 and 52, Baker et al. discloses the gas separation membranes comprising polyimides but does not teach the recited polyimides.

Ungerank et al. discloses a system for separating contaminant gases from natural gas including membranes comprising the recited polyimides (e.g. P84® and P84-HT®) at the abstract and paragraphs [0058]-[0061].

It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to incorporate the polyimides of Ungerank et al. into the membranes of Baker et al. to provide membranes having good separation performance in natural gas cleanup, as suggested by Ungerank et al.

With regard to claims 32 and 54, Baker et al. does not disclose a multistage compressor.

Ungerank et al. teaches using a multistage compressor (4) wherein the second permeate stream (9) is introduced into the compressor between compression stages at Fig. 11 and paragraph [0048].

It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to incorporate the multistage compression arrangement of Ungerank et al. into the system of Baker et al. to improve compression efficiency.

With regard to claims 34-37 and 56-59, Baker et al. does not mention pressure reducing valves.

Ungerank et al. teaches using pressure reducing valves (12,13,14) to regulate pressures within the recited ranges at Fig. 11 and paragraph [0056].

It would have been obvious to one of ordinary skill in the art to incorporate the pressure reducing valves of Ungerank et al. into the system of Baker et al. to control pressures and separation performance.

10. Claims 16, 24, 39 and 46 are rejected under 35 U.S.C. 103 as obvious over Prasad et al. (US 5,709,732).

Prasad et al. discloses a method for separating gases from a crude gas stream (air) comprising at least two components, wherein in an apparatus comprising a feed stream separation stage (first permeator 9), a retentate separation stage (second permeator 2) and a permeate separation stage (third permeator 15), each stage being a membrane separation stage with gas separation membranes, a feed stream (8) is separated in the feed stream separation stage into a first permeate stream (12) and a first retentate stream (10), the first retentate stream is separated in the retentate separation stage into a second permeate stream (4) and a second retentate stream (11), the first permeate stream is separated in the permeate separation stage into a third retentate stream (14) and a third permeate stream (16), the second retentate stream (11) is removed as a first product and the third permeate stream (16) is removed as a second product, and the second permeate stream (4) and the third retentate stream (14) are combined with the crude gas stream (air) to give the feed stream (8), and wherein the total area (and thus the total capacity) of the gas separation membranes in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream stage (see col. 10, lines 18-30) at Figs. 3-5, the abstract and col. 9, line 5 to col. 10, line 53.

Prasad et al. teaches using a stage cut from about 5-35% (see Figs. 4 and 5) and optional recompression of the first permeate stream (see Fig. 3 and col. 9, lines 46-51). Accordingly the ranges disclosed by the reference for the ratio of the combined gas volume of the recycled streams to the volume of the crude gas and the quotient of the pressure ratios are seen as overlapping the instantly claimed ranges. Therefore a prima facie of obviousness exists in the absence of unexpected or unobvious results. See MPEP 2144.05. The Examiner further notes that Prasad et al. expressly recognizes the stage cut being a result effective variable to adjust product purity at col. 10, lines 44-53.

Conclusion

11. The prior art made of record and not relied upon is considered pertinent to applicant's disclosure. The Fukuda et al. reference discloses a similar system.

12. Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to JASON M GREENE whose telephone number is (571)272-1157. The examiner can normally be reached on Mon-Fri 7:00AM - 3:30PM.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Heidi Kelley can be reached on (571)270-1831. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/Jason M Greene/
Primary Examiner, Art Unit 1773

jmg
March 6, 2019

Notice of References Cited	Application/Control No. 15/540,709	Applicant(s)/Patent Under Reexamination PRISKE, Markus	
	Examiner JASON M GREENE	Art Unit 1773	Page 1 of 1

U.S. PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Name	CPC Classification	US Classification
*	A	US-6565626-B1	05-2003	Baker; Richard W.	B01D53/226	95/47
*	B	US-20130098242-A1	04-2013	Ungerank; Markus	B01D53/226	95/51
*	C	US-5709732-A	01-1998	Prasad; Ravi	B01D53/226	95/45
*	D	US-20150273388-A1	10-2015	FUKUDA; Nobuhiko	B01D53/226	95/45
	E					
	F					
	G					
	H					
	I					
	J					
	K					
	L					
	M					

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

*		Document Number Country Code-Number-Kind Code	Date MM-YYYY	Country	Name	CPC Classification
	N					
	O					
	P					
	Q					
	R					
	S					
	T					

NON-PATENT DOCUMENTS

*		Include as applicable: Author, Title Date, Publisher, Edition or Volume, Pertinent Pages)
	U	
	V	
	W	
	X	

*A copy of this reference is not being furnished with this Office action. (See MPEP § 707.05(a).)
Dates in MM-YYYY format are publication dates. Classifications may be US or foreign.

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	Art Unit
	JASON M GREENE	1773

CPC - Searched*		
Symbol	Date	Examiner
B01D 53/22, 53/225, 53/226, 53/227, 53/228, 69/08, 71/64, 2317/022, 2317/025	03/06/2019	JMG

CPC Combination Sets - Searched*		
Symbol	Date	Examiner

US Classification - Searched*			
Class	Subclass	Date	Examiner

* See search history printout included with this form or the SEARCH NOTES box below to determine the scope of the search.

Search Notes		
Search Notes	Date	Examiner
PALM inventor name search	03/06/2019	JMG
EAST text search	03/06/2019	JMG
Reviewed Application 14/442,804	03/06/2019	JMG

Interference Search			
US Class/CPC Symbol	US Subclass/CPC Group	Date	Examiner

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	**Art Unit**
	JASON M GREENE	1773

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

CLAIMS

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	03/06/2019								
	1	-								
	2	-								
	3	-								
	4	-								
	5	-								
	6	-								
	7	-								
	8	-								
	9	-								
	10	-								
	11	-								
	12	-								
	13	-								
	14	-								
	15	-								
	16	✓								
	17	✓								
	18	✓								
	19	✓								
	20	✓								
	21	✓								
	22	✓								
	23	✓								
	24	✓								
	25	✓								
	26	✓								
	27	✓								
	28	✓								
	29	✓								
	30	✓								
	31	✓								
	32	✓								
	33	✓								
	34	✓								
	35	✓								
	36	✓								
	37	✓								
	38	✓								
	39	✓								
	40	✓								
	41	✓								
	42	✓								

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	**Art Unit**
	JASON M GREENE	1773

CLAIM		DATE								
Final	Original	03/06/2019								
	43	✓								
	44	✓								
	45	✓								
	46	✓								
	47	✓								
	48	✓								
	49	✓								
	50	✓								
	51	✓								
	52	✓								
	53	✓								
	54	✓								
	55	✓								
	56	✓								
	57	✓								
	58	✓								
	59	✓								

Bibliographic Data

Application No: 15/540,709

Foreign Priority claimed: (•) Yes ( ) No

35 USC 119 (a-d) conditions met: [✓] Yes [ ] No [ ] Met After Allowance

Verified and Acknowledged: /Jason M Greene/ Examiner's Signature | Initials

Title: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

FILING or 371(c) DATE	CLASS	GROUP ART UNIT	ATTORNEY DOCKET NO.
06/29/2017	095	1773	504371US
RULE			

APPLICANTS

EVONIK FIBRES GMBH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

INVENTORS

Markus PRISKE Salzburg, AUSTRIA

CONTINUING DATA

This application is a 371 of PCT/EP2015/080925 12/22/2015

FOREIGN APPLICATIONS

EPO 14200384.7 12/29/2014

IF REQUIRED, FOREIGN LICENSE GRANTED**

09/19/2017

STATE OR COUNTRY

AUSTRIA

ADDRESS

OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314
UNITED STATES

FILING FEE RECEIVED

$3,540

	Docket No.: 504371US	Serial No.: 15/540,709
LIST OF RELATED CASES CITED BY APPLICANT UNDER 37 CFR 1.56	Inventor: Markus PRISKE	
	Filing Date: June 29, 2017	Group:

NEWLY CITED LIST OF RELATED CASES

	Docket No.	Serial or Patent Number	Filing or Issue Date	Patent App. Publication No.	Inventor or Applicant
/JMG/	PER CLIENT	14/442,804	05/14/2015	US 2015/0336046 A1	Markus UNGERANK, et al.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /JMG/

*Present Application; listed for information
BDL/sbs

/Jason M Greene/ 03/05/2019

EAST Search History

EAST Search History (Prior Art)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
S7	214	b01d53/226.cpc. and membrane$1 with (capacity area)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/04 12:01
S8	190	b01d53/226.cpc. and membrane$1 near3 (capacity area)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/04 12:01
S9	16	b01d53/226.cpc. and baker.in.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/04 12:03
S11	72	b01d53/225.cpc. and membrane$1 with (capacity area)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/04 12:27
S12	35	b01d53/225.cpc. and cascad$3	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/04 12:30
S13	3	b01d53/227.cpc. and cascad$3	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/04 12:31
S14	79	b01d2317/022.cpc. and b01d2317/025.cpc.	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/04 12:32
S16	14	b01d71/64.cpc. and nitrogen with (permeability permeance) with temperature$1	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/05 08:01
S17	10	b01d71/64.cpc. and "n.sub.2" with (permeability permeance) with temperature$1	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/05 08:11
S18	111	b01d71/64.cpc. and p84	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/05 10:51
S19	48	b01d71/64.cpc. and p84ht	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/05 10:54
S21	79	b01d71/64.cpc. and natural near2 gas and (p84 p84ht)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/06 06:57
S22	113	b01d53/228.cpc. and natural near2 gas and (p84 p84ht)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/06 08:23
S23	301	b01d53/225,226,227.cpc. and (recycl$3 cericrulat$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/06 08:27
S24	321	b01d53/225,226,227.cpc. and (recycl$3 recirculat$3)	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/06 08:27
S25	16	b01d53/225,226,227.cpc. and (recycl$3 recirculat$3) and multistage near2	US-PGPUB; USPAT;	OR	OFF	2019/03/06 08:27

		compressor$1	USOCR			
S26	101	b01d53/225,226,227.cpc. and vacuum near2 pump$1	US-PGPUB; USPAT; USOCR	OR	OFF	2019/03/06 09:56

3/6/2019 10:57:26 AM
C:\Users\jgreene1\Documents\EAST\Workspaces\15540709.wsp

SHEET 1 OF 1

Form PTO 1449 (Modified) U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE PATENT AND TRADEMARK OFFICE	ATTY DOCKET NO. 504371US	SERIAL NO. 15/540,709
LIST OF REFERENCES CITED BY APPLICANT	APPLICANT Markus PRISKE	
	FILING DATE June 29, 2017	GROUP

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL		DOCUMENT NUMBER	DATE	NAME	CLASS	SUB CLASS	FILING DATE IF APPROPRIATE
/JMG/	AA	6,565,626 B1	05/20/2003	Richard W. BAKER, et al.			
/JMG/	AB	2013/0098242 A1	04/25/2013	Markus UNGERANK, et al.			
/JMG/	AC	8,999,038 B2	04/07/2015	Markus UNGERANK, et al.			
/JMG/	AD	2015/0336046 A1	11/26/2015	Markus UNGERANK, et al.			
/JMG/	AE	6,168,649 B1	01/02/2001	John A. JENSVOLD, et al.			
/JMG/	AF	5,709,732 A	01/20/1998	Ravi PRASAD			
	AG						
	AH						
	AI						
	AJ						
	AK						
	AL						
	AM						
	AN						

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER	DATE	COUNTRY	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
/JMG/	AO	WO 2014/183977 A1	11/20/2014	WIPO (with English Abstract)		X
/JMG/	AP	WO 2012/000727 A1	01/05/2012	WIPO (with English Abstract, corresponds to US 2013/0098242 A1 and US 8,999,038 B2)		X
/JMG/	AQ	2 735 355 A1	05/28/2014	Europe		X
/JMG/	AR	WO 2014/075850 A1	05/22/2014	WIPO (with English Abstract, corresponds to US 2015/0336046 A1)		X
/JMG/	AS	WO 00/33949 A1	06/15/2000	WIPO (with English Abstract, corresponds to US 6,168,649 B1)		X
/JMG/	AT	2009-242773 A	10/22/2009	Japan (with English Abstract)		X
/JMG/	AU	0 799 634 A1	10/08/1997	Europe (corresponds to US 5,709,732 A)		
	AV					

OTHER REFERENCES (Including Author, Title, Date, Pertinent Pages, etc.)

/JMG/	AW	International Search Report and Written Opinion of the International Searching Authority issued on April 26, 2016 in PCT/EP2015/080925 filed December 22, 2015
	AX	
	AY	
	AZ	☐ Additional References sheet(s) attached

Examiner	/Jason M Greene/	Date considered	03/05/2019

*Examiner: Initial if reference is considered, whether or not citation is in conformance with MPEP 609; Draw line through citation if not in conformance and not considered. Include copy of this form with next communication to applicant.

ALL REFERENCES CONSIDERED EXCEPT WHERE LINED THROUGH. /JMG/

DOCKET NO: 504371US

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF	:	
MARKUS PRISKE	:	EXAMINER: GREENE, JASON M
SERIAL NO: 15/540,709	:	
FILED: JUNE 29, 2017	:	GROUP ART UNIT: 1773
FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS	:	

AMENDMENT

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

Commissioner:

In response to the Office Action dated March 11, 2019, please amend the above-identified application as follows:

Amendments to the Specification begin on page 2 of this paper.

Amendments to the Claims are reflected in the listing of claims which begins on page 3 of this paper.

Remarks begin on page 10 of this paper.

IN THE SPECIFICATION

Please amend the paragraph beginning at page 2, line 25, as follows:

It has now surprisingly been found that the inventive process described herein ~~according to claim 1~~ and the inventive apparatus described herein ~~according to claim 2~~ can afford pure streams of permeate and retentate without requiring more than one compressor respectively without further purification of the permeate or retentate stream by other methods. The inventive apparatus thus enables simultaneous achievement of permeate and retentate streams in high purity. As shown in the examples, the new process, compared to the prior art processes, in particular WO 2012/00727, can be operated with a significantly reduced overall membrane capacity to obtain similar purification results. Thus, the costs for the membranes, which are expendable goods and have to be exchanged time by time, were reduced significantly.

Please amend the paragraph beginning at page 3, line 11, as follows:

The present invention therefore provides a process and an apparatus as claimed ~~in claims 1 to 15~~, and as defined in detail in the description, examples and figure 1 below.

IN THE CLAIMS

Please amend the claims as follows:

Claims 1-15 (Cancelled)

Claim 16 (Currently Amended): A method for separating gases from a crude gas stream comprising at least two components, wherein in an apparatus comprising a feed stream separation stage, a retentate separation stage and a permeate separation stage, each stage being a membrane separation stage with gas separation membranes,

a) a feed stream is separated in the feed stream separation stage into a first permeate stream and a first retentate stream,

b) the first retentate stream is separated in the retentate separation stage into a second permeate stream and a second retentate stream,

c) the first permeate stream is separated in the permeate separation stage into a third retentate stream and a third permeate stream,

d) the second retentate stream is removed as a first product,

e) the third permeate stream is removed as a second product, and

f) the second permeate stream and the third retentate stream are combined with the crude gas stream to give the feed stream,

and wherein

i) the combined gas volume of the second permeate stream and the third retentate stream is from 60 to 100 % [[200 %]] of the volume of the crude gas stream,

ii) the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream

separation stage, the total capacity being measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description, and

iii) the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio over the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 8.

Claim 17 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the apparatus comprises a compressor arranged up-stream of the feed stream separation stage.

Claim 18 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the apparatus comprises at least one vacuum device arranged in at least one permeate stream of the feed stream separation stage, the retentate separation stage and/or the permeate separation stage.

Claim 19 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the first permeate stream is not subjected to a recompression.

Claim 20 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 1.05 to 10.

Claim 21 (Previously Presented): The method of claim 20, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 1.5 to 6.

Claim 22 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the permeate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 0.5 to 3.

Claim 23 (Previously Presented): The method of claim 22, wherein the ratio of the total capacity of the gas separation membranes in the permeate separation stage to the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage is in a range of from 0.8 to 1.

Claim 24 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the combined gas volume recycled with the second permeate stream and the third retentate stream is from 65 to 85 % of the volume of the crude gas stream.

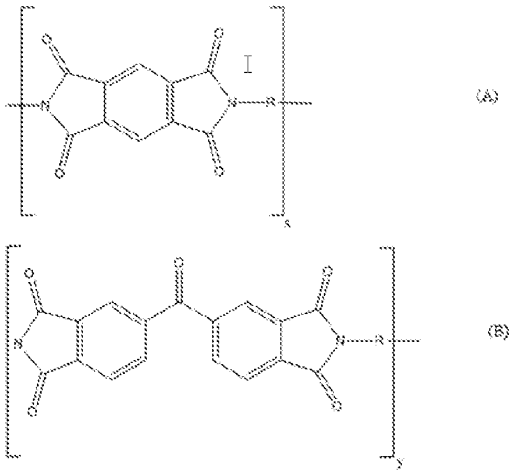
Claim 25 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the quotient of the pressure ratio over the permeate separation stage to the pressure ratio over the feed stream separation stage is in a range of from 1 to 3.

Claim 26 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the gas separation membranes in the feed stream separation stage have a pure gas selectivity for CO_2/CH_4 of at least 10.

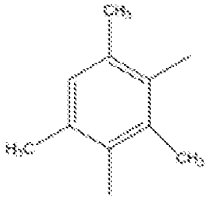
Claim 27 (Previously Presented): The method of claim 26, wherein the gas separation membranes in the feed stream separation stage have a pure gas selectivity for CO_2/CH_4 of from 20 to 100.

Claim 28 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a material selected from the group consisting of polyamides, polyetherimides, polyaramides, polybenzoxazoles, polybenzothiazoles, polybenzimidazoles, polysulfones, cellulose acetate, cellulose acetate derivatives, polyphenylene oxides, polysiloxanes, polymers with intrinsic microporosity, mixed matrix membranes, facilitated transport membranes, polyethylene oxides, polypropylene oxides and polyimides.

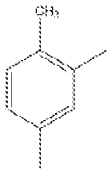
Claim 29 (Previously Presented): The method of claim 28, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a polyimide consisting of monomer units A and B



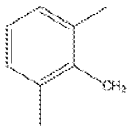
with $0 \leq x \leq 0.5$ and $1 \geq y \geq 0.5$, wherein each R is an identical or different radical selected from the group consisting of radicals L1, L2, L3 and L4



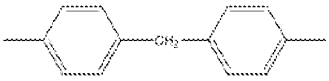
(L1)



(L2)



(L3)



(L4)

Claim 30 (Previously Presented): The method of claim 28, wherein the gas separation membranes comprise a separation-active layer of a polyimide selected from the group of polyimides with CAS number 9046-51-9 and polyimides with CAS number 134119-41-8.

Claim 31 (Previously Presented): The method of claim 17, wherein the second permeate stream and the third retentate stream are combined with the crude gas stream on the suction side of the compressor.

Claim 32 (Previously Presented): The method of claim 17, wherein the compressor is a multistage compressor and the second permeate stream, the third retentate stream, or both are introduced into the compressor between two compression stages.

Claim 33 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the gas separation membranes are hollow fiber membranes.

Claim 34 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the retentate pressure of the feed stream separation stage and of the retentate separation stage are adjusted with a pressure reducing valve in the second retentate stream to a value of from 1 to 100 bar.

Claim 35 (Previously Presented): The method of claim 34, wherein the retentate pressure of the feed stream separation stage and of the retentate separation stage are adjusted to a value of from 10 to 70 bar.

Claim 36 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the pressure on the permeate side of the feed stream separation stage is adjusted with a pressure reducing valve on the retentate side of the permeate separation stage to a value of from 1 to 30 bar.

Claim 37 (Previously Presented): The method of claim 34, wherein the pressure on the permeate side of the feed stream separation stage is adjusted to a value of from 2 to 10 bar.

Claim 38 (Previously Presented): The method of claim 16, wherein the crude gas stream is selected from the group consisting of biogas, natural gas, air, a gas mixture comprising carbon dioxide and methane, a gas mixture comprising hydrogen and methane, a gas mixture comprising carbon monoxide and methane, a gas mixture comprising helium and methan, a gas mixture comprising helium and nitrogen, a gas mixture comprising hydrogen and carbon monoxide, a gas mixture comprising a permanent gas having a boiling point of

less than 110 Kelvin at 1 atm and a non permanent gas having a boiling point above or equal to 110 Kelvin at 1 atm, a gas mixture comprising carbon dioxide and a hydrocarbon, and a gas mixture comprising nitrogen and a hydrocarbon.

Claims 39-59 (Cancelled)

REMARKS

The Specification is amended to delete references to the claims as required by the Examiner (Office Action ("OA"); pg. 2, ¶ 3).

No new matter has been entered.

Claims 16-38 are pending, Claims 1-15 having been previously cancelled and Claims 39-59 being cancelled herein without prejudice or disclaimer.

Claim 16 is amended as suggested by the Examiner (OA; pg. 2, ¶ 4) to insert the word "into". Further, the range in "i)" of Claim 16 is amended, with support from, for example, the original specification at pg. 8, lines 21-26.

No new matter has been entered.

Claims 16, 17, 19-22, 25-28, 31, 33, 38-40, 42-44, 46-50, 53 and 55 are rejected under 35 U.S.C. § 102 as being anticipated by or obvious over US 6,565,626 B1 ("Baker et al."); Claims 23 and 45 are rejected under 35 U.S.C. § 103 as being obvious over Baker et al.; and Claims 18, 29, 30, 32, 34-37, 41, 51, 52, 54 and 56-59 are rejected under 35 U.S.C. § 103 as being obvious over Baker et al. in view of US 2013/0098242 A1 ("Ungerank et al.").

Applicant traverses these rejections.

Claim 16 requires that (i) "the total capacity of the gas separation membranes in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the gas separation membranes in the feed stream separation stage, the total capacity being measured for nitrogen Grade 4.8 under standard conditions as defined in the description" and, as amended herein, (ii) "the combined gas volume of the second permeate stream and the third retentate stream is from **60 to 100 %** of the volume of the crude gas stream" (emphasis added).

In contrast, for all embodiments of Baker et al. where the membrane area in separation stage (212) is larger than the membrane area in separation stage (211), the gas volume recycled with streams (206) and (209) totals **more than 100 %** of the crude gas stream (201). Further, as a consequence of the temperature in separation stage (212) of Baker et al. being lower than in separation stage (211) in all embodiments of Baker et al., the membrane capacity in separation stage (212) will be lower than the membrane capacity in separation stage (211) for all embodiments where the membrane area in separation stage (212) is smaller than the membrane area in separation stage (211).

Therefore, the subject matter of Claim 16 above and of all claims depending therefrom is **not** anticipated by Baker et al.

Baker et al. does not teach or suggest a process for separating gases with a three stage membrane configuration where the total capacity of the membranes used in the retentate separation stage is higher than the total capacity of the membranes used in the feed stream separation stage and the gas volume recycled to the feed stream separation stage totals 60 to 100 % by volume of the crude gas stream. The subject matter of amended claim 16 and all claims depending thereon is therefore not obvious from Baker et al., but the result of an inventive step over this prior art.

Further, this deficiency of Baker et al. is not remedied by Ungerank et al. (US 2013/0098242), which explicitly teaches to operate the three stage membrane process with **a total recycle volume of less than 60 %** and therefore apparently teaches away from using a total recycle volume as claimed.

Therefore, the subject matter of amended Claim 16 and all claims depending thereon is also not obvious over Baker et al. alone or even over a theoretical combination of the teachings of Baker et al. and Ungerank et al.

Claims 16, 24, 39, and 46 are rejected under 35 U.S.C. § 103 as being obvious over US 5,709,732 ("Prasad et al.").

Applicant traverses this rejection.

The OA asserts that "Prasad et al. teaches using a stage cut from about 5-35% (see Figs. 4 and 5) and optional recompression of the first permeate stream (see Fig. 3 and col. 9, lines 46-51)" (OA; pg. 8, ¶ 10). Subsequently, the OA theorizes that "the ranges … for the ratio of the combined gas volume of the recycled streams to the volume of the crude gas and the quotient of the pressure ratios are seen as overlapping" those claimed (OA; pg. 8, ¶ 10).

However, the Office has apparently overlooked the fact that Prasad et al. discloses two different configurations of connecting three membrane units in Fig. 2 and 3 – of which only the embodiment of Fig.3, denoted as alternative 3-stage oxygen process, corresponds to the membrane configuration of the present application. The computer simulations of Prasad et al. were carried out only for the membrane configuration of Fig. 2, as disclosed in column 10, line 66 to column11, line 2, and **not** for the claimed membrane configuration.

The Office also appears to have overlooked that the term "stage cut" in Fig. 4 and 5 does not refer to the stage cut of a single membrane stage, but to the overall stage cut of the entire process, *i.e.,* to the ratio of the oxygen product stream leaving the process to the air stream entering the process, as described in column 11, lines 5-15. However, this overall stage cut is **not** directly related to the total recycle volume within the process, because processes having widely differing recycle volume ratios can provide the same overall stage cut. This is demonstrated by examples 35-37 and tables 36-38 of Baker et al., where the same overall stage cut of 57 % was obtained for operating a three stage membrane assembly with different overall recycle volume ratios of from 155 % to 232 %.

Accordingly, the Office's above-noted assertion, which is the basis of the rejection, is erroneous for at least this reason.

Additionally, and in view of the foregoing, Applicant highlights that Prasad et al. does not disclose any flow rates for recycle streams 4 and 18 for the alternative 3-stage oxygen process of Fig. 3 and does not provide a disclosure from which a person skilled in the art could infer the flow rates of these streams. Furthermore, since the overall stage cut of Prasad et al. is not directly related or correlated to the total recycle volume, the teaching of Prasad et al. on the overall stage cut being a result effective variable does not provide a teaching or suggestion for the total recycle volume being a result effective variable.

Thus, Prasad et al. neither discloses nor suggests a recycle volume ratio as claimed and does not contain a disclosure from which a person skilled in the art could arrive at a recycle volume ratio as claimed by applying common knowledge, and the subject matter of Claim 16 and all claims depending thereon is not obvious over Prasad et al. for at least this reason.

A Notice of Allowance is requested.

Respectfully Submitted,

OBLON, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, L.L.P.

/Daniel J. Pereira/

Richard L. Treanor
Attorney of Record
Registration No. 36,379

Daniel J. Pereira
Registration No. 45,518

Customer Number
22850
Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OMMN 07/09)

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	36247693
Application Number:	15540709
International Application Number:	
Confirmation Number:	1309
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Customer Number:	22850
Filer:	Daniel J. Pereira/Gi Yoon
Filer Authorized By:	Daniel J. Pereira
Attorney Docket Number:	504371US
Receipt Date:	10-JUN-2019
Filing Date:	29-JUN-2017
Time Stamp:	11:58:04
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1		504371US.pdf	313584 c7de46f8c7c5f1a53c02f252d5852d324da6c31d	yes	14

	Multipart Description/PDF files in .zip description		
	Document Description	**Start**	**End**
	Miscellaneous Incoming Letter	1	1
	Amendment/Req. Reconsideration-After Non-Final Reject	2	2
	Specification	3	3
	Claims	4	10
	Applicant Arguments/Remarks Made in an Amendment	11	14
Warnings:			
Information:			
	Total Files Size (in bytes):	313584	

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

Docket No. 504371US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

INVENTOR(S) Markus PRISKE

SERIAL NO: 15/540,709 ART UNIT: 1773

FILING DATE: June 29, 2017 EXAMINER: GREENE, JASON M

FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

FEE TRANSMITTAL

■ No additional fee is required

☐ Small entity status of this application under 37 C.F.R. §1.9 and §1.27 is claimed.

☐ Track 1 Prioritized Examination

The Fee has been calculated as shown below:

FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE	CALCULATIONS
TOTAL CLAIMS	23 - 23 =	0	x $100 =	$ 0.00
INDEPENDENT CLAIMS	1 - 3 =	0	x $460 =	$ 0.00
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (If applicable)			+ $820 =	$0.00
☐ LATE FILING OF DECLARATION			+ 160 =	$0.00
☐ NON-ELECTRONIC FILING FEE			+ $400 =	$0.00
			BASIC FEES	$0.00
			TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS	$ 0.00
☐ REDUCTION BY 50% FOR FILING BY SMALL ENTITY				$0.00
☐ FILING IN NON-ENGLISH LANGUAGE			+ $140 =	$0.00
			TOTAL	$ 0.00

☐ Please charge Deposit Account No. **15-0030** in the amount of **$0.00**

☐ Credit card payment is being made online (if electronically filed), or is attached hereto (if paper filed), in the amount of **$0.00**.

■ The Director is hereby authorized to charge any additional fees which may be required for the papers being filed herewith and for which no payment is enclosed herewith, or credit any overpayment to Deposit Account No. **15-0030**, with the **EXCEPTION** of deficiencies in fees for multiple dependent claims in new applications.

■ If these papers are not considered timely filed by the Patent and Trademark Office, then a petition is hereby made under 37 C.F.R. §1.136, and any additional fees required under 37 C.F.R. §1.136 for any necessary extension of time may be charged to Deposit Account No. 15-0030.

Submitted by: /Daniel J. Pereira/

Richard L. Treanor
Registration No. 36,379

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OMMN 02/12)

Daniel J. Pereira
Registration No. 45,518

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

NOTICE OF ALLOWANCE AND FEE(S) DUE

22850 7590 07/10/2019

OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

EXAMINER
GREENE, JASON M

ART UNIT	PAPER NUMBER
1773	

DATE MAILED: 07/10/2019

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/540,709	06/29/2017	Markus PRISKE	504371US	1309

TITLE OF INVENTION: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$1000	$0.00	$0.00	$1000	10/10/2019

THE APPLICATION IDENTIFIED ABOVE HAS BEEN EXAMINED AND IS ALLOWED FOR ISSUANCE AS A PATENT. PROSECUTION ON THE MERITS IS CLOSED. THIS NOTICE OF ALLOWANCE IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS. THIS APPLICATION IS SUBJECT TO WITHDRAWAL FROM ISSUE AT THE INITIATIVE OF THE OFFICE OR UPON PETITION BY THE APPLICANT. SEE 37 CFR 1.313 AND MPEP 1308.

THE ISSUE FEE AND PUBLICATION FEE (IF REQUIRED) MUST BE PAID WITHIN THREE MONTHS FROM THE MAILING DATE OF THIS NOTICE OR THIS APPLICATION SHALL BE REGARDED AS ABANDONED. THIS STATUTORY PERIOD CANNOT BE EXTENDED. SEE 35 U.S.C. 151. THE ISSUE FEE DUE INDICATED ABOVE DOES NOT REFLECT A CREDIT FOR ANY PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE IN THIS APPLICATION. IF AN ISSUE FEE HAS PREVIOUSLY BEEN PAID IN THIS APPLICATION (AS SHOWN ABOVE), THE RETURN OF PART B OF THIS FORM WILL BE CONSIDERED A REQUEST TO REAPPLY THE PREVIOUSLY PAID ISSUE FEE TOWARD THE ISSUE FEE NOW DUE.

HOW TO REPLY TO THIS NOTICE:

I. Review the ENTITY STATUS shown above. If the ENTITY STATUS is shown as SMALL or MICRO, verify whether entitlement to that entity status still applies.

If the ENTITY STATUS is the same as shown above, pay the TOTAL FEE(S) DUE shown above.

If the ENTITY STATUS is changed from that shown above, on PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, complete section number 5 titled "Change in Entity Status (from status indicated above)".

For purposes of this notice, small entity fees are 1/2 the amount of undiscounted fees, and micro entity fees are 1/2 the amount of small entity fees.

II. PART B - FEE(S) TRANSMITTAL, or its equivalent, must be completed and returned to the United States Patent and Trademark Office (USPTO) with your ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). If you are charging the fee(s) to your deposit account, section "4b" of Part B - Fee(s) Transmittal should be completed and an extra copy of the form should be submitted. If an equivalent of Part B is filed, a request to reapply a previously paid issue fee must be clearly made, and delays in processing may occur due to the difficulty in recognizing the paper as an equivalent of Part B.

III. All communications regarding this application must give the application number. Please direct all communications prior to issuance to Mail Stop ISSUE FEE unless advised to the contrary.

IMPORTANT REMINDER: Maintenance fees are due in utility patents issuing on applications filed on or after Dec. 12, 1980. It is patentee's responsibility to ensure timely payment of maintenance fees when due. More information is available at www.uspto.gov/PatentMaintenanceFees.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), by mail or fax, or via EFS-Web.

By mail, send to: Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

By fax, send to: (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

22850 7590 07/10/2019

OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being transmitted to the USPTO via EFS-Web or by facsimile to (571) 273-2885, on the date below.

(Typed or printed name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/540,709	06/29/2017	Markus PRISKE	504371US	1309

TITLE OF INVENTION: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$1000	$0.00	$0.00	$1000	10/10/2019

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
GREENE, JASON M	1773	095-050000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

❑ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.

❑ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-09 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list
(1) The names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
(2) The name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1_____
2_____
3_____

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document must have been previously recorded, or filed for recordation, as set forth in 37 CFR 3.11 and 37 CFR 3.81(a). Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE (B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ❑ Individual ❑ Corporation or other private group entity ❑ Government

4a. Fees submitted: ❑Issue Fee ❑Publication Fee (if required) ❑Advance Order - # of Copies _____

4b. Method of Payment: *(Please first reapply any previously paid fee shown above)*

❑ Electronic Payment via EFS-Web ❑ Enclosed check ❑ Non-electronic payment by credit card (Attach form PTO-2038)

❑ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment to Deposit Account No. _____

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

❑ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29

❑ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27

❑ Applicant changing to regular undiscounted fee status.

NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see forms PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.
NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.
NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature _____ Date _____

Typed or printed name _____ Registration No. _____

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/540,709	06/29/2017	Markus PRISKE	504371US	1309

22850 7590 07/10/2019

OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

EXAMINER	
GREENE, JASON M	

ART UNIT	PAPER NUMBER
1773	

DATE MAILED: 07/10/2019

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(Applications filed on or after May 29, 2000)

The Office has discontinued providing a Patent Term Adjustment (PTA) calculation with the Notice of Allowance.

Section 1(h)(2) of the AIA Technical Corrections Act amended 35 U.S.C. 154(b)(3)(B)(i) to eliminate the requirement that the Office provide a patent term adjustment determination with the notice of allowance. See Revisions to Patent Term Adjustment, 78 Fed. Reg. 19416, 19417 (Apr. 1, 2013). Therefore, the Office is no longer providing an initial patent term adjustment determination with the notice of allowance. The Office will continue to provide a patent term adjustment determination with the Issue Notification Letter that is mailed to applicant approximately three weeks prior to the issue date of the patent, and will include the patent term adjustment on the patent. Any request for reconsideration of the patent term adjustment determination (or reinstatement of patent term adjustment) should follow the process outlined in 37 CFR 1.705.

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Customer Service Center of the Office of Patent Publication at 1-(888)-786-0101 or (571)-272-4200.

OMB Clearance and PRA Burden Statement for PTOL-85 Part B

The Paperwork Reduction Act (PRA) of 1995 requires Federal agencies to obtain Office of Management and Budget approval before requesting most types of information from the public. When OMB approves an agency request to collect information from the public, OMB (i) provides a valid OMB Control Number and expiration date for the agency to display on the instrument that will be used to collect the information and (ii) requires the agency to inform the public about the OMB Control Number's legal significance in accordance with 5 CFR 1320.5(b).

The information collected by PTOL-85 Part B is required by 37 CFR 1.311. The information is required to obtain or retain a benefit by the public which is to file (and by the USPTO to process) an application. Confidentiality is governed by 35 U.S.C. 122 and 37 CFR 1.14. This collection is estimated to take 30 minutes to complete, including gathering, preparing, and submitting the completed application form to the USPTO. Time will vary depending upon the individual case. Any comments on the amount of time you require to complete this form and/or suggestions for reducing this burden, should be sent to the Chief Information Officer, U.S. Patent and Trademark Office, U.S. Department of Commerce, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. DO NOT SEND FEES OR COMPLETED FORMS TO THIS ADDRESS. SEND TO: Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, Virginia 22313-1450. Under the Paperwork Reduction Act of 1995, no persons are required to respond to a collection of information unless it displays a valid OMB control number.

Privacy Act Statement

The Privacy Act of 1974 (P.L. 93-579) requires that you be given certain information in connection with your submission of the attached form related to a patent application or patent. Accordingly, pursuant to the requirements of the Act, please be advised that: (1) the general authority for the collection of this information is 35 U.S.C. 2(b)(2); (2) furnishing of the information solicited is voluntary; and (3) the principal purpose for which the information is used by the U.S. Patent and Trademark Office is to process and/or examine your submission related to a patent application or patent. If you do not furnish the requested information, the U.S. Patent and Trademark Office may not be able to process and/or examine your submission, which may result in termination of proceedings or abandonment of the application or expiration of the patent.

The information provided by you in this form will be subject to the following routine uses:

1. The information on this form will be treated confidentially to the extent allowed under the Freedom of Information Act (5 U.S.C. 552) and the Privacy Act (5 U.S.C 552a). Records from this system of records may be disclosed to the Department of Justice to determine whether disclosure of these records is required by the Freedom of Information Act.
2. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, in the course of presenting evidence to a court, magistrate, or administrative tribunal, including disclosures to opposing counsel in the course of settlement negotiations.
3. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Member of Congress submitting a request involving an individual, to whom the record pertains, when the individual has requested assistance from the Member with respect to the subject matter of the record.
4. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to a contractor of the Agency having need for the information in order to perform a contract. Recipients of information shall be required to comply with the requirements of the Privacy Act of 1974, as amended, pursuant to 5 U.S.C. 552a(m).
5. A record related to an International Application filed under the Patent Cooperation Treaty in this system of records may be disclosed, as a routine use, to the International Bureau of the World Intellectual Property Organization, pursuant to the Patent Cooperation Treaty.
6. A record in this system of records may be disclosed, as a routine use, to another federal agency for purposes of National Security review (35 U.S.C. 181) and for review pursuant to the Atomic Energy Act (42 U.S.C. 218(c)).
7. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the Administrator, General Services, or his/her designee, during an inspection of records conducted by GSA as part of that agency's responsibility to recommend improvements in records management practices and programs, under authority of 44 U.S.C. 2904 and 2906. Such disclosure shall be made in accordance with the GSA regulations governing inspection of records for this purpose, and any other relevant (i.e., GSA or Commerce) directive. Such disclosure shall not be used to make determinations about individuals.
8. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to the public after either publication of the application pursuant to 35 U.S.C. 122(b) or issuance of a patent pursuant to 35 U.S.C. 151. Further, a record may be disclosed, subject to the limitations of 37 CFR 1.14, as a routine use, to the public if the record was filed in an application which became abandoned or in which the proceedings were terminated and which application is referenced by either a published application, an application open to public inspection or an issued patent.
9. A record from this system of records may be disclosed, as a routine use, to a Federal, State, or local law enforcement agency, if the USPTO becomes aware of a violation or potential violation of law or regulation.

Notice of Allowability	Application No. 15/540,709	Applicant(s) PRISKE, Markus	
	Examiner JASON M GREENE	Art Unit 1773	AIA (FITF) Status Yes

-- The MAILING DATE of this communication appears on the cover sheet with the correspondence address--

All claims being allowable, PROSECUTION ON THE MERITS IS (OR REMAINS) CLOSED in this application. If not included herewith (or previously mailed), a Notice of Allowance (PTOL-85) or other appropriate communication will be mailed in due course. **THIS NOTICE OF ALLOWABILITY IS NOT A GRANT OF PATENT RIGHTS.** This application is subject to withdrawal from issue at the initiative of the Office or upon petition by the applicant. See 37 CFR 1.313 and MPEP 1308.

1. ☑ This communication is responsive to Applicants' reply filed 10 June 2019.
   ☐ A declaration(s)/affidavit(s) under **37 CFR 1.130(b)** was/were filed on _____.

2. ☐ An election was made by the applicant in response to a restriction requirement set forth during the interview on _____; the restriction requirement and election have been incorporated into this action.

3. ☑ The allowed claim(s) is/are 16-38 . As a result of the allowed claim(s), you may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at a participating intellectual property office for the corresponding application. For more information, please see **http://www.uspto.gov/patents/init_events/pph/index.jsp** or send an inquiry to **PPHfeedback@uspto.gov.**

4. ☑ Acknowledgment is made of a claim for foreign priority under 35 U.S.C. § 119(a)-(d) or (f).

   Certified copies:

   a) ☑ All b) ☐ Some *c) ☐ None of the:

   1. ☐ Certified copies of the priority documents have been received.
   2. ☐ Certified copies of the priority documents have been received in Application No. _____ .
   3. ☑ Copies of the certified copies of the priority documents have been received in this national stage application from the International Bureau (PCT Rule 17.2(a)).

   * Certified copies not received: _____ .

Applicant has THREE MONTHS FROM THE "MAILING DATE" of this communication to file areply complying with the requirements noted below. Failure to timely comply will result in ABANDONMENT of this application.
THIS THREE-MONTH PERIOD IS NOT EXTENDABLE.

5. ☐ CORRECTED DRAWINGS (as "replacement sheets") must be submitted.
   ☐ including changes required by the attached Examiner's Amendment / Comment or in the Office action of Paper No./Mail Date _____ .

   Identifying indicia such as the application number (see 37 CFR 1.84(c)) should be written on the drawings in the front (not the back) of each sheet. Replacement sheet(s) should be labeled as such in the header according to 37 CFR 1.121(d).

6. ☐ DEPOSIT OF and/or INFORMATION about the deposit of BIOLOGICAL MATERIAL must be submitted. Note the attached Examiner's comment regarding REQUIREMENT FOR THE DEPOSIT OF BIOLOGICAL MATERIAL.

Attachment(s)

1. ☐ Notice of References Cited (PTO-892)
2. ☐ Information Disclosure Statements (PTO/SB/08), Paper No./Mail Date _____.
3. ☐ Examiner's Comment Regarding Requirement for Deposit of Biological Material _____.
4. ☐ Interview Summary (PTO-413), Paper No./Mail Date. _____.
5. ☐ Examiner's Amendment/Comment
6. ☐ Examiner's Statement of Reasons for Allowance
7. ☑ Other Detailed Correspondence.

/Jason M Greene/
Primary Examiner, Art Unit 1773

DETAILED ACTION

Notice of Pre-AIA or AIA Status

1. The present application, filed on or after March 16, 2013, is being examined under the first inventor to file provisions of the AIA.

Response to Arguments

2. Applicant's arguments, see page 10, lines 2-4, filed 10 June 2019, with respect to the objection to the specification have been fully considered and are persuasive. The objection to the specification has been withdrawn in view of the amendment to the specification.

3. Applicant's arguments, see page 10, lines 11 to page 13, line 12, especially page 10, line 17 to page 11, line 21 and page 12, line 4 to page 13, line 7, filed 10 June 2019, with respect to the 35 USC 102 and 103 rejections of claims 16-38 have been fully considered and are persuasive. The 35 USC 103 rejections of claims 16-38 have been withdrawn. In particular, the Examiner agrees with Applicants that the prior art made of record fails to teach or fairly suggest the method of claim 16 wherein the combined gas volume of the second permeate stream and the third retentate stream is between 60% and 100% of the volume of crude gas stream.

4. Applicant's arguments, see page 10, lines 5-6, filed 10 June 2019, with respect to the 35 USC 102 and 103 rejections of claims 39-59 have been fully considered and are persuasive. The 35 USC 102 and 103 rejections of claims 39-59 have been withdrawn in view of the cancellation of the claims.

Allowable Subject Matter

5. Claims 16-38 are allowed.

Conclusion

6. Any inquiry concerning this communication or earlier communications from the examiner should be directed to JASON M GREENE whose telephone number is (571)272-1157. The examiner can normally be reached on Mon-Fri 7:00AM - 3:30PM.

Examiner interviews are available via telephone, in-person, and video conferencing using a USPTO supplied web-based collaboration tool. To schedule an interview, applicant is encouraged to use the USPTO Automated Interview Request (AIR) at http://www.uspto.gov/interviewpractice.

If attempts to reach the examiner by telephone are unsuccessful, the examiner's supervisor, Heidi Kelley can be reached on (571)270-1831. The fax phone number for the organization where this application or proceeding is assigned is 571-273-8300.

Information regarding the status of an application may be obtained from the Patent Application Information Retrieval (PAIR) system. Status information for published applications may be obtained from either Private PAIR or Public PAIR. Status information for unpublished applications is available through Private PAIR only. For more information about the PAIR system, see http://pair-direct.uspto.gov. Should you have questions on access to the Private PAIR system, contact the Electronic Business Center (EBC) at 866-217-9197 (toll-free). If you would like assistance from a USPTO Customer Service Representative or access to the automated information system, call 800-786-9199 (IN USA OR CANADA) or 571-272-1000.

/Jason M Greene/
Primary Examiner, Art Unit 1773

jmg
July 3, 2019

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	**Art Unit**
	JASON M GREENE	1773

✓	Rejected	-	Cancelled	N	Non-Elected	A	Appeal
=	Allowed	÷	Restricted	I	Interference	O	Objected

CLAIMS

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIM		DATE								
Final	Original	03/06/2019	07/03/2019							
	1	-	-							
	2	-	-							
	3	-	-							
	4	-	-							
	5	-	-							
	6	-	-							
	7	-	-							
	8	-	-							
	9	-	-							
	10	-	-							
	11	-	-							
	12	-	-							
	13	-	-							
	14	-	-							
	15	-	-							
1	16	✓	=							
2	17	✓	=							
3	18	✓	=							
4	19	✓	=							
5	20	✓	=							
6	21	✓	=							
7	22	✓	=							
8	23	✓	=							
9	24	✓	=							
10	25	✓	=							
11	26	✓	=							
12	27	✓	=							
13	28	✓	=							
14	29	✓	=							
15	30	✓	=							
16	31	✓	=							
17	32	✓	=							
18	33	✓	=							
19	34	✓	=							
20	35	✓	=							
21	36	✓	=							
22	37	✓	=							
23	38	✓	=							
	39	✓	-							
	40	✓	-							
	41	✓	-							
	42	✓	-							

Index of Claims	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	**Art Unit**
	JASON M GREENE	1773

CLAIM		DATE								
Final	Original	03/06/2019	07/03/2019							
	43	✓	-							
	44	✓	-							
	45	✓	-							
	46	✓	-							
	47	✓	-							
	48	✓	-							
	49	✓	-							
	50	✓	-							
	51	✓	-							
	52	✓	-							
	53	✓	-							
	54	✓	-							
	55	✓	-							
	56	✓	-							
	57	✓	-							
	58	✓	-							
	59	✓	-							

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	**Art Unit**
	JASON M GREENE	1773

CPC						
Symbol					**Type**	**Version**
B01D	/	53	/	226	F	2013-01-01
B01D	/	53	/	225	I	2013-01-01
B01D	/	53	/	228	I	2013-01-01
B01D	/	69	/	08	I	2013-01-01
B01D	/	71	/	64	I	2013-01-01
B01D	/	53	/	227	A	2013-01-01
B01D	/	2053	/	224	A	2013-01-01
B01D	/	2317	/	022	A	2013-01-01
B01D	/	2317	/	025	A	2013-01-01

CPC Combination Sets								
Symbol					**Type**	**Set**	**Ranking**	**Version**
	/		/					

NONE (Assistant Examiner)	(Date)	**Total Claims Allowed:** 23	
/Jason M Greene/ Primary Examiner, Art Unit 1773 (Primary Examiner)	03 July 2019 (Date)	O.G. Print Claim(s) 1	O.G. Print Figure 1

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20190703

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	**Art Unit**
	JASON M GREENE	1773

INTERNATIONAL CLASSIFICATION				
CLAIMED				
B01D53/22	/	53	/	22
B01D69/08	/	69	/	08
B01D71/64	/	71	/	64

NON-CLAIMED				
	/		/	

US ORIGINAL CLASSIFICATION	
CLASS	**SUBCLASS**

CROSS REFERENCES(S)						
CLASS	**SUBCLASS (ONE SUBCLASS PER BLOCK)**					

NONE (Assistant Examiner)	(Date)	**Total Claims Allowed:** 23	
/Jason M Greene/ Primary Examiner, Art Unit 1773 (Primary Examiner)	03 July 2019 (Date)	O.G. Print Claim(s) 1	O.G. Print Figure 1

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20190703

Issue Classification	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	**Art Unit**
	JASON M GREENE	1773

☐ Claims renumbered in the same order as presented by applicant ☐ CPA ☐ T.D. ☐ R.1.47

CLAIMS

Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original	Final	Original
	1		10	4	19	13	28	22	37		46		55		
	2		11	5	20	14	29	23	38		47		56		
	3		12	6	21	15	30		39		48		57		
	4		13	7	22	16	31		40		49		58		
	5		14	8	23	17	32		41		50		59		
	6		15	9	24	18	33		42		51				
	7	1	16	10	25	19	34		43		52				
	8	2	17	11	26	20	35		44		53				
	9	3	18	12	27	21	36		45		54				

NONE		**Total Claims Allowed:**	
(Assistant Examiner)	(Date)	23	
/Jason M Greene/ Primary Examiner, Art Unit 1773	03 July 2019	O.G. Print Claim(s)	O.G. Print Figure
(Primary Examiner)	(Date)	1	1

U.S. Patent and Trademark Office — Part of Paper No.: 20190703

Search Notes	Application/Control No.	Applicant(s)/Patent Under Reexamination
	15/540,709	PRISKE, Markus
	Examiner	Art Unit
	JASON M GREENE	1773

CPC - Searched*		
Symbol	**Date**	**Examiner**
B01D 53/22, 53/225, 53/226, 53/227, 53/228, 69/08, 71/64, 2317/022, 2317/025	03/06/2019	JMG
Updated Search	07/03/2019	JMG

CPC Combination Sets - Searched*		
Symbol	**Date**	**Examiner**

US Classification - Searched*			
Class	**Subclass**	**Date**	**Examiner**

* See search history printout included with this form or the SEARCH NOTES box below to determine the scope of the search.

Search Notes		
Search Notes	**Date**	**Examiner**
PALM inventor name search	03/06/2019	JMG
EAST text search	03/06/2019	JMG
Reviewed Application 14/442,804	03/06/2019	JMG

Interference Search			
US Class/CPC Symbol	**US Subclass/CPC Group**	**Date**	**Examiner**
B01D	53/22, 53/225, 53/226, 53/227, 53/228, 69/08, 71/64, 2317/022, 2317/025	07/03/2019	JMG
	EAST interference text search	07/03/2019	JMG

EAST Search History

EAST Search History (Interference)

Ref #	Hits	Search Query	DBs	Default Operator	Plurals	Time Stamp
L1	76	b01d53/226.cpc. and membrane$1 near3 (capacity area)	US-PGPUB	OR	OFF	2019/07/03 12:26
L2	33	b01d53/225.cpc. and membrane$1 with (capacity area)	US-PGPUB	OR	OFF	2019/07/03 12:26
L3	11	b01d53/225.cpc. and cascad$3	US-PGPUB	OR	OFF	2019/07/03 12:26
L4	1	b01d53/227.cpc. and cascad$3	US-PGPUB	OR	OFF	2019/07/03 12:27
L5	55	b01d2317/022.cpc. and b01d2317/025.cpc.	US-PGPUB	OR	OFF	2019/07/03 12:27
L6	7	b01d53/225,226,227.cpc. and (recycl$3 recirculat$3) and multistage near2 compressor$1	US-PGPUB	OR	OFF	2019/07/03 12:27
L7	43	b01d53/225,226,227.cpc. and vacuum near2 pump$1	US-PGPUB	OR	OFF	2019/07/03 12:27

7/ 3/ 2019 12:28:05 PM
C:\ Users\ jgreene1\ Documents\ EAST\ Workspaces\ 15540709.wsp

DOCKET NO.: 504371US

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:
Markus PRISKE

SERIAL NO: 15/540,709

ATTENTION:
FILING RECEIPT CORRECTIONS

FILED: June 29, 2017

FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

REQUEST FOR CORRECTED OFFICIAL FILING RECEIPT

Office of Initial Patent Examination
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The Patent Office is requested to provide a corrected Official Filing Receipt for the following.

PLEASE NOTE THAT THE DATA FOR THE APPLICANT(S) IS INCORRECT OR HAS BEEN OMITTED. IT SHOULD READ AS FOLLOWS:

Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

No fees are required. If you have any questions, please do not hesitate to contact us.

Respectfully Submitted,

OBLON, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, L.L.P.

/Ching-Cheng Chang/

Richard L. Treanor
Registration No. 36,379

Ching-Cheng Chang
Registration No.: 73,240

Customer Number
22850
Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OMMN 08/09)

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
15/540,709	06/29/2017	1776	3540	504371US	44	2

CONFIRMATION NO. 1309

CORRECTED FILING RECEIPT

22850
OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

OC000000098389884

Date Mailed: 01/24/2018

Receipt is acknowledged of this non-provisional patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF APPLICANT, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection. Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. **If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a Filing Receipt Correction. Please provide a copy of this Filing Receipt with the changes noted thereon. If you received a "Notice to File Missing Parts" for this application, please submit any corrections to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections**

Inventor(s)

Markus PRISKE, Salzburg, AUSTRIA;

Applicant(s) Evonik Fibres GmbH
~~EVONIK FIBRES GMBH;~~ Schoerfling am Attersee, AUSTRIA;

Assignment For Published Patent Application

Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 22850

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/EP2015/080925 12/22/2015

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
EUROPEAN PATENT OFFICE (EPO) 14200384.7 12/29/2014

Permission to Access Application via Priority Document Exchange: Yes

Permission to Access Search Results: Yes

Applicant may provide or rescind an authorization for access using Form PTO/SB/39 or Form PTO/SB/69 as appropriate.

If Required, Foreign Filing License Granted: 09/19/2017

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 15/540,709**

Projected Publication Date: Not Applicable

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

Preliminary Class

095

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

Electronic Acknowledgement Receipt

EFS ID:	37352345
Application Number:	15540709
International Application Number:	
Confirmation Number:	1309
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Customer Number:	22850
Filer:	Philippe Jean-Claude Signore/Cynthia Sunga
Filer Authorized By:	Philippe Jean-Claude Signore
Attorney Docket Number:	504371US
Receipt Date:	03-OCT-2019
Filing Date:	29-JUN-2017
Time Stamp:	08:36:31
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	no

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Request for Corrected Filing Receipt	504371US-RCOFR.pdf	1048428 e7ad384e79dacafb2cdba7aefd3d0360039eb390	no	4

Warnings:

Information:	
Total Files Size (in bytes):	1048428

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

PART B - FEE(S) TRANSMITTAL

Complete and send this form, together with applicable fee(s), by mail or fax, or via EFS-Web.

By mail, send to: Mail Stop ISSUE FEE
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450

By fax, send to: (571)-273-2885

INSTRUCTIONS: This form should be used for transmitting the ISSUE FEE and PUBLICATION FEE (if required). Blocks 1 through 5 should be completed where appropriate. All further correspondence including the Patent, advance orders and notification of maintenance fees will be mailed to the current correspondence address as indicated unless corrected below or directed otherwise in Block 1, by (a) specifying a new correspondence address; and/or (b) indicating a separate "FEE ADDRESS" for maintenance fee notifications.

CURRENT CORRESPONDENCE ADDRESS (Note: Use Block 1 for any change of address)

CUSTOMER NUMBER
22850

Note: A certificate of mailing can only be used for domestic mailings of the Fee(s) Transmittal. This certificate cannot be used for any other accompanying papers. Each additional paper, such as an assignment or formal drawing, must have its own certificate of mailing or transmission.

Certificate of Mailing or Transmission

I hereby certify that this Fee(s) Transmittal is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage for first class mail in an envelope addressed to the Mail Stop ISSUE FEE address above, or being transmitted to the USPTO via EFS-Web or by facsimile to (571) 273-2885, on the date below.

(Typed or printed name)
(Signature)
(Date)

APPLICATION NO.	FILING DATE	FIRST NAMED INVENTOR	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/540,709	06/29/2017	Markus PRISKE	504371US	1309

TITLE OF INVENTION: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

APPLN. TYPE	ENTITY STATUS	ISSUE FEE DUE	PUBLICATION FEE DUE	PREV. PAID ISSUE FEE	TOTAL FEE(S) DUE	DATE DUE
nonprovisional	UNDISCOUNTED	$1000	$0.00	$0.00	$1000	10/10/2019

EXAMINER	ART UNIT	CLASS-SUBCLASS
GREENE, JASON M	1773	095-050000

1. Change of correspondence address or indication of "Fee Address" (37 CFR 1.363).

❑ Change of correspondence address (or Change of Correspondence Address form PTO/SB/122) attached.

❑ "Fee Address" indication (or "Fee Address" Indication form PTO/SB/47; Rev 03-09 or more recent) attached. **Use of a Customer Number is required.**

2. For printing on the patent front page, list
(1) The names of up to 3 registered patent attorneys or agents OR, alternatively,
(2) The name of a single firm (having as a member a registered attorney or agent) and the names of up to 2 registered patent attorneys or agents. If no name is listed, no name will be printed.

1 Oblon, McClelland,
2 Maier & Neustadt, L.L.P.
3

3. ASSIGNEE NAME AND RESIDENCE DATA TO BE PRINTED ON THE PATENT (print or type)

PLEASE NOTE: Unless an assignee is identified below, no assignee data will appear on the patent. If an assignee is identified below, the document must have been previously recorded, or filed for recordation, as set forth in 37 CFR 3.11 and 37 CFR 3.81(a). Completion of this form is NOT a substitute for filing an assignment.

(A) NAME OF ASSIGNEE	(B) RESIDENCE: (CITY and STATE OR COUNTRY)
Evonik Fibres GmbH	Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

Please check the appropriate assignee category or categories (will not be printed on the patent) : ❑ Individual ☒ Corporation or other private group entity ❑ Government

4a. Fees submitted: ☒ Issue Fee ❑ Publication Fee (if required) ❑ Advance Order - # of Copies _____

4b. Method of Payment: *(Please first reapply any previously paid fee shown above)*

☒ Electronic Payment via EFS-Web ❑ Enclosed check ❑ Non-electronic payment by credit card (Attach form PTO-2038)

☒ The Director is hereby authorized to charge the required fee(s), any deficiency, or credit any overpayment to Deposit Account No. 15-0030

5. **Change in Entity Status** (from status indicated above)

❑ Applicant certifying micro entity status. See 37 CFR 1.29

❑ Applicant asserting small entity status. See 37 CFR 1.27

❑ Applicant changing to regular undiscounted fee status.

NOTE: Absent a valid certification of Micro Entity Status (see forms PTO/SB/15A and 15B), issue fee payment in the micro entity amount will not be accepted at the risk of application abandonment.
NOTE: If the application was previously under micro entity status, checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to micro entity status.
NOTE: Checking this box will be taken to be a notification of loss of entitlement to small or micro entity status, as applicable.

NOTE: This form must be signed in accordance with 37 CFR 1.31 and 1.33. See 37 CFR 1.4 for signature requirements and certifications.

Authorized Signature /Michael V. Pack/ Date 10/4/2019

Typed or printed name Michael V. Pack, Ph.D. Registration No. 71,799

Electronic Patent Application Fee Transmittal

Application Number:	15540709
Filing Date:	29-Jun-2017
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Filer:	Daniel J. Pereira/Dakota Brown
Attorney Docket Number:	504371US

Filed as Large Entity

Filing Fees for U.S. National Stage under 35 USC 371

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Basic Filing:				
Pages:				
Claims:				
Miscellaneous-Filing:				
Petition:				
Patent-Appeals-and-Interference:				
Post-Allowance-and-Post-Issuance:				
UTILITY APPL ISSUE FEE	1501	1	1000	1000

Description	Fee Code	Quantity	Amount	Sub-Total in USD($)
Extension-of-Time:				
Miscellaneous:				
			Total in USD ($)	**1000**

Electronic Acknowledgement Receipt	
EFS ID:	37370810
Application Number:	15540709
International Application Number:	
Confirmation Number:	1309
Title of Invention:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS
First Named Inventor/Applicant Name:	Markus PRISKE
Customer Number:	22850
Filer:	Daniel J. Pereira/Dakota Brown
Filer Authorized By:	Daniel J. Pereira
Attorney Docket Number:	504371US
Receipt Date:	04-OCT-2019
Filing Date:	29-JUN-2017
Time Stamp:	15:08:29
Application Type:	U.S. National Stage under 35 USC 371

Payment information:

Submitted with Payment	yes
Payment Type	CARD
Payment was successfully received in RAM	$1000
RAM confirmation Number	E201904F08456803
Deposit Account	
Authorized User	
The Director of the USPTO is hereby authorized to charge indicated fees and credit any overpayment as follows:	

File Listing:

Document Number	Document Description	File Name	File Size(Bytes)/ Message Digest	Multi Part /.zip	Pages (if appl.)
1	Issue Fee Payment (PTO-85B)	504371us.pdf	2478084 cd54f2fa329bbd3c5da7c32eb18064d0d5306576	no	1
Warnings:					
Information:					
2	Fee Worksheet (SB06)	fee-info.pdf	30359 37fe04cef6d60121628d4c37a67d515c39001f05	no	2
Warnings:					
Information:					
		Total Files Size (in bytes):	2508443		

This Acknowledgement Receipt evidences receipt on the noted date by the USPTO of the indicated documents, characterized by the applicant, and including page counts, where applicable. It serves as evidence of receipt similar to a Post Card, as described in MPEP 503.

New Applications Under 35 U.S.C. 111
If a new application is being filed and the application includes the necessary components for a filing date (see 37 CFR 1.53(b)-(d) and MPEP 506), a Filing Receipt (37 CFR 1.54) will be issued in due course and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the filing date of the application.
National Stage of an International Application under 35 U.S.C. 371
If a timely submission to enter the national stage of an international application is compliant with the conditions of 35 U.S.C. 371 and other applicable requirements a Form PCT/DO/EO/903 indicating acceptance of the application as a national stage submission under 35 U.S.C. 371 will be issued in addition to the Filing Receipt, in due course.
New International Application Filed with the USPTO as a Receiving Office
If a new international application is being filed and the international application includes the necessary components for an international filing date (see PCT Article 11 and MPEP 1810), a Notification of the International Application Number and of the International Filing Date (Form PCT/RO/105) will be issued in due course, subject to prescriptions concerning national security, and the date shown on this Acknowledgement Receipt will establish the international filing date of the application.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NUMBER	FILING or 371(c) DATE	GRP ART UNIT	FIL FEE REC'D	ATTY.DOCKET.NO	TOT CLAIMS	IND CLAIMS
15/540,709	06/29/2017	1773	3540	504371US	44	2

CONFIRMATION NO. 1309

CORRECTED FILING RECEIPT

22850
OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

OC000000111670436

Date Mailed: 10/07/2019

Receipt is acknowledged of this non-provisional utility patent application. The application will be taken up for examination in due course. Applicant will be notified as to the results of the examination. Any correspondence concerning the application must include the following identification information: the U.S. APPLICATION NUMBER, FILING DATE, NAME OF FIRST INVENTOR, and TITLE OF INVENTION. Fees transmitted by check or draft are subject to collection.

Please verify the accuracy of the data presented on this receipt. If an error is noted on this Filing Receipt, please submit a written request for a corrected Filing Receipt, including a properly marked-up ADS showing the changes with strike-through for deletions and underlining for additions. If you received a "Notice to File Missing Parts" or other Notice requiring a response for this application, please submit any request for correction to this Filing Receipt with your reply to the Notice. When the USPTO processes the reply to the Notice, the USPTO will generate another Filing Receipt incorporating the requested corrections provided that the request is grantable.

Inventor(s)

Markus PRISKE, Salzburg, AUSTRIA;

Applicant(s)

Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA;

Assignment For Published Patent Application

Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA

Power of Attorney: The patent practitioners associated with Customer Number 22850

Domestic Priority data as claimed by applicant

This application is a 371 of PCT/EP2015/080925 12/22/2015

Foreign Applications (You may be eligible to benefit from the **Patent Prosecution Highway** program at the USPTO. Please see http://www.uspto.gov for more information.)
EUROPEAN PATENT OFFICE (EPO) 14200384.7 12/29/2014

Permission to Access Application via Priority Document Exchange: Yes

Permission to Access Search Results: Yes

Applicant may provide or rescind an authorization for access using Form PTO/SB/39 or Form PTO/SB/69 as appropriate.

If Required, Foreign Filing License Granted: 09/19/2017

The country code and number of your priority application, to be used for filing abroad under the Paris Convention, is **US 15/540,709**

Projected Publication Date: Not Applicable

Non-Publication Request: No

Early Publication Request: No

Title

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES WITH REDUCED MAINTENANCE COSTS

Preliminary Class

095

Statement under 37 CFR 1.55 or 1.78 for AIA (First Inventor to File) Transition Applications: No

PROTECTING YOUR INVENTION OUTSIDE THE UNITED STATES

Since the rights granted by a U.S. patent extend only throughout the territory of the United States and have no effect in a foreign country, an inventor who wishes patent protection in another country must apply for a patent in a specific country or in regional patent offices. Applicants may wish to consider the filing of an international application under the Patent Cooperation Treaty (PCT). An international (PCT) application generally has the same effect as a regular national patent application in each PCT-member country. The PCT process **simplifies** the filing of patent applications on the same invention in member countries, but **does not result** in a grant of "an international patent" and does not eliminate the need of applicants to file additional documents and fees in countries where patent protection is desired.

Almost every country has its own patent law, and a person desiring a patent in a particular country must make an application for patent in that country in accordance with its particular laws. Since the laws of many countries differ in various respects from the patent law of the United States, applicants are advised to seek guidance from specific foreign countries to ensure that patent rights are not lost prematurely.

Applicants also are advised that in the case of inventions made in the United States, the Director of the USPTO must issue a license before applicants can apply for a patent in a foreign country. The filing of a U.S. patent application serves as a request for a foreign filing license. The application's filing receipt contains further information and guidance as to the status of applicant's license for foreign filing.

Applicants may wish to consult the USPTO booklet, "General Information Concerning Patents" (specifically, the section entitled "Treaties and Foreign Patents") for more information on timeframes and deadlines for filing foreign patent applications. The guide is available either by contacting the USPTO Contact Center at 800-786-9199, or it can be viewed on the USPTO website at http://www.uspto.gov/web/offices/pac/doc/general/index.html.

For information on preventing theft of your intellectual property (patents, trademarks and copyrights), you may wish to consult the U.S. Government website, http://www.stopfakes.gov. Part of a Department of Commerce initiative, this website includes self-help "toolkits" giving innovators guidance on how to protect intellectual property in specific countries such as China, Korea and Mexico. For questions regarding patent enforcement issues, applicants may call the U.S. Government hotline at 1-866-999-HALT (1-866-999-4258).

LICENSE FOR FOREIGN FILING UNDER

Title 35, United States Code, Section 184

Title 37, Code of Federal Regulations, 5.11 & 5.15

GRANTED

The applicant has been granted a license under 35 U.S.C. 184, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" followed by a date appears on this form. Such licenses are issued in all applications where the conditions for issuance of a license have been met, regardless of whether or not a license may be required as set forth in 37 CFR 5.15. The scope and limitations of this license are set forth in 37 CFR 5.15(a) unless an earlier license has been issued under 37 CFR 5.15(b). The license is subject to revocation upon written notification. The date indicated is the effective date of the license, unless an earlier license of similar scope has been granted under 37 CFR 5.13 or 5.14.

This license is to be retained by the licensee and may be used at any time on or after the effective date thereof unless it is revoked. This license is automatically transferred to any related applications(s) filed under 37 CFR 1.53(d). This license is not retroactive.

The grant of a license does not in any way lessen the responsibility of a licensee for the security of the subject matter as imposed by any Government contract or the provisions of existing laws relating to espionage and the national security or the export of technical data. Licensees should apprise themselves of current regulations especially with respect to certain countries, of other agencies, particularly the Office of Defense Trade Controls, Department of State (with respect to Arms, Munitions and Implements of War (22 CFR 121-128)); the Bureau of Industry and Security, Department of Commerce (15 CFR parts 730-774); the Office of Foreign AssetsControl, Department of Treasury (31 CFR Parts 500+) and the Department of Energy.

NOT GRANTED

No license under 35 U.S.C. 184 has been granted at this time, if the phrase "IF REQUIRED, FOREIGN FILING LICENSE GRANTED" DOES NOT appear on this form. Applicant may still petition for a license under 37 CFR 5.12, if a license is desired before the expiration of 6 months from the filing date of the application. If 6 months has lapsed from the filing date of this application and the licensee has not received any indication of a secrecy order under 35 U.S.C. 181, the licensee may foreign file the application pursuant to 37 CFR 5.15(b).

SelectUSA

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The U.S. offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to promote and facilitate business investment. SelectUSA provides information assistance to the international investor community; serves as an ombudsman for existing and potential investors; advocates on behalf of U.S. cities, states, and regions competing for global investment; and counsels U.S. economic development organizations on investment attraction best practices. To learn more about why the United States is the best country in the world to develop technology, manufacture products, deliver services, and grow your business, visit http://www.SelectUSA.gov or call +1-202-482-6800.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE
United States Patent and Trademark Office
Address: COMMISSIONER FOR PATENTS
P.O. Box 1450
Alexandria, Virginia 22313-1450
www.uspto.gov

APPLICATION NO.	ISSUE DATE	PATENT NO.	ATTORNEY DOCKET NO.	CONFIRMATION NO.
15/540,709	11/12/2019	10471380	504371US	1309

22850 7590 10/23/2019

OBLON, MCCLELLAND, MAIER & NEUSTADT, L.L.P.
1940 DUKE STREET
ALEXANDRIA, VA 22314

ISSUE NOTIFICATION

The projected patent number and issue date are specified above.

Determination of Patent Term Adjustment under 35 U.S.C. 154 (b)
(application filed on or after May 29, 2000)

The Patent Term Adjustment is 194 day(s). Any patent to issue from the above-identified application will include an indication of the adjustment on the front page.

If a Continued Prosecution Application (CPA) was filed in the above-identified application, the filing date that determines Patent Term Adjustment is the filing date of the most recent CPA.

Applicant will be able to obtain more detailed information by accessing the Patent Application Information Retrieval (PAIR) WEB site (http://pair.uspto.gov).

Any questions regarding the Patent Term Extension or Adjustment determination should be directed to the Office of Patent Legal Administration at (571)-272-7702. Questions relating to issue and publication fee payments should be directed to the Application Assistance Unit (AAU) of the Office of Data Management (ODM) at (571)-272-4200.

APPLICANT(s) (Please see PAIR WEB site http://pair.uspto.gov for additional applicants):

Markus PRISKE, Salzburg, AUSTRIA;
Evonik Fibres GmbH, Schoerfling am Attersee, AUSTRIA;

The United States represents the largest, most dynamic marketplace in the world and is an unparalleled location for business investment, innovation, and commercialization of new technologies. The USA offers tremendous resources and advantages for those who invest and manufacture goods here. Through SelectUSA, our nation works to encourage and facilitate business investment. To learn more about why the USA is the best country in the world to develop technology, manufacture products, and grow your business, visit SelectUSA.gov.

IR103 (Rev. 10/09)