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)
408824US99PCT	

INTERNATIONAL APPLICATION NO.	INTERNATIONAL FILING DATE	PRIORITY DATE CLAIMED
PCT/EP11/58636	May 26, 2011	July 1, 2010

TITLE OF INVENTION
PROCESS FOR SEPARATION OF GASES

APPLICANT(S) FOR DO/EO/US
Markus UNGERANK, et al.

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.
8. ☐ An English language translation of the amendments to the claims under PCT Article 19 (35 U.S.C. 371(c)(3)).
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 3 c. ☐ Statement of Relevancy d. ☐ List of Related Cases.
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 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.
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: Notice of Priority, PCT/IB/304, PCT/IB/308, Drawings (5 Sheets)

AP 1045
Air Products and Chemicals, Inc.
v. Evonik Operations GmbH et al.
IPR2024-00611

U.S. APPLICATION NO. (If known, see 37 CFR 1.5)	INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/EP11/58636	ATTORNEY'S DOCKET NUMBER 408824US99PCT

The following fees are submitted:	CALCULATIONS	PTO USE ONLY
24. ■ Basic national fee..... $390	$390.00	
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..... $250	$250.00	
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 ..... $500 All other situations..... $630	$500.00	
TOTAL OF 24, 25 AND 26 =	$1,140.00	
☐ 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 **$310** for each additional 50 sheets of paper or fraction thereof.		
Total Sheets: - 100 = / Extra Sheets: 0 / 50 = / Number of each additional 50 or fraction thereof (round **up** to a whole): 0 / RATE: x 320.00	$0.00	
☐ Surcharge of **$130.00** 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)).	$0.00	

CLAIMS	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE		
Total claims	20 - 20 =	0	x	$62.00	$0.00
Independent claims	1 - 3 =	0	x	$250.00	$0.00
MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (if applicable) ☐			+	$460.00	$0.00
☐ Non-Electronic Filing Fee **$400.00**					$0.00
TOTAL OF ABOVE CALCULATIONS =					$1,140.00
☐ Applicant claims small entity status. See 37 CFR 1.27. Fees above are reduced by 1/2.					$0.00
SUBTOTAL =					$1,140.00
☐ Processing fee of **$130.00** for furnishing the English translation later than 30 months from the earliest claimed priority date (37 CFR 1.492(i)). +					$0.00
TOTAL NATIONAL FEE =					$1,140.00
☐ 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 +					$0.00
☐ Petition fee of **$1,890.00** for Petition to Revive (37 CFR 1.137 (b)). +					$0.00
TOTAL FEES ENCLOSED =					$1,140.00
				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 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 CORRESPONDCE TO:

CUSTOMER NUMBER
22850
Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 10/08)

SIGNATURE

Richard L. Treanor
NAME

36,379
REGISTRATION NUMBER

James H. Knebel
Registration No. 22,630

Application Data Sheet

Application Information

Application Type::	Regular
Subject Matter::	Utility
Title::	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES
Attorney Docket Number::	408824US99PCT
Total Drawing Sheets::	5
Suggested Drawing::	
Small Entity::	No

Inventor Information

Applicant Authority Type::	Inventor
Primary Citizenship Country::	Austria
Status::	Full Capacity
Given Name::	Markus
Family Name::	UNGERANK
City of Residence::	Perg
State or Province of Residence::	
Country of Residence::	Austria
Street of mailing address::	Muenzbacherstrasse 22
City of mailing address::	Perg
State or Province of mailing address::	
Country of mailing address::	Austria
Postal or Zip Code of mailing address::	A-4320

Applicant Authority Type::	Inventor
Primary Citizenship Country::	Germany
Status::	Full Capacity
Given Name::	Goetz
Family Name::	BAUMGARTEN
City of Residence::	Haltern am See
State or Province of Residence::	
Country of Residence::	Germany
Street of mailing address::	Reinhard-Freericks-Str. 20
City of mailing address::	Haltern am See

State or Province of mailing address::
Country of mailing address:: Germany
Postal or Zip Code of mailing address:: 45721

Applicant Authority Type:: Inventor
Primary Citizenship Country:: Germany
Status:: Full Capacity
Given Name:: Markus
Family Name:: PRISKE
City of Residence:: Duesseldorf
State or Province of Residence::
Country of Residence:: Germany
Street of mailing address:: Am Koenigshof 13
City of mailing address:: Duesseldorf
State or Province of mailing address::
Country of mailing address:: Germany
Postal or Zip Code of mailing address:: 40472

Applicant Authority Type:: Inventor
Primary Citizenship Country:: Austria
Status:: Full Capacity
Given Name:: Harald
Family Name:: ROEGL
City of Residence:: Wallern an der Trattnach
State or Province of Residence::
Country of Residence:: Austria
Street of mailing address:: Muehlbachgasse 20
City of mailing address:: Wallern an der Trattnach
State or Province of mailing address::
Country of mailing address:: Austria
Postal or Zip Code of mailing address:: A-4702

Correspondence Information

Correspondence Customer Number:: 22850

Representative Information

Representative Customer Number:: 22850

Domestic Priority Information

Application::	Continuity Type::	Parent Application::	Parent Filing Date::
This Application	National Stage of	PCT/EP11/058636	05/26/2011

Foreign Priority Information

Application Number::	Country::	Filing Date::	Priority Claimed::
10 168 121.1	Europe	07/01/10	Yes

Assignee Information

Assignee name:: Evonik Fibres GmbH
Street of mailing address:: Gewerbepark 4
City of mailing address:: Schoerfling am Attersee
State or Province of mailing address::
Country of mailing address:: Austria
Postal or Zip Code of mailing address:: A-4861

Docket No. 408824US99PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

INVENTOR(S) Markus UNGERANK, et al.

SERIAL NO: New U.S. PCT Application Based on PCT/EP11/58636 ART UNIT:

FILING DATE: Herewith EXAMINER:

FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES

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.

The Fee has been calculated as shown below:

FOR	NUMBER FILED	NUMBER EXTRA	RATE	CALCULATIONS
TOTAL CLAIMS	20 - 20 =	0	x $62 =	$0.00
INDEPENDENT CLAIMS	1 - 3 =	0	x $250 =	$0.00
☐ MULTIPLE DEPENDENT CLAIMS (If applicable)			+ $460 =	$0.00
☐ LATE FILING OF DECLARATION			+ $130 =	$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			+ $130 =	$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), to cover the filing fee 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**.

■ 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:

Richard L. Treanor
Registration No. 36,379

James H. Knebel
Registration No. 22,630

Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

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

DOCKET NO: 408824US99PCT

IN THE UNITED STATES PATENT & TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF	:	
MARKUS UNGERANK, ET AL.	:	ATTN: APPLICATION DIVISION
SERIAL NO: NEW U.S. PCT APPLICATION (BASED ON PCT/EP11/58636)	:	
FILED: HEREWITH	:	
FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES	:	

PRELIMINARY AMENDMENT

COMMISSIONER FOR PATENTS
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

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

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

Support for the Amendments begin on page 10 of this paper.

Remarks/Arguments begin on page 10 of this paper.

IN THE CLAIMS

Please amend the claims as follows:

Claim 1 (Currently Amended): An apparatus for separating gases, comprising:

membrane separation stages; and ~~(1) to (3), at least one~~

a compressor, ~~(4) and/or at least one, preferably one or two~~, a vacuum ~~pump(s) (15)~~ pump, or both, [[the]]

wherein the membrane separation stages comprise a feed stream separation stage, a retentate separation stage, and a permeate separation stage:

the feed stream separation stage [[(1)]] is configured to separate ~~separating~~ a feed stream ~~(5) consisting of~~ comprising at least two components into a first permeate stream [[(6)]] and a first retentate stream [[(7)]],

the retentate separation stage [[(2)]] is configured to divide ~~dividing~~ the first retentate stream [[(7)]] into a second permeate stream and a second retentate stream,

wherein

the second permeate stream [[(9)]] ~~which~~ is supplied to the feed stream [[(5)]], and [[a]] the second retentate stream [[(8)]] ~~which~~ is withdrawn as a product, and

the permeate separation stage [[(3)]] is configured to divide ~~dividing~~ the first permeate stream [[(6)]] into a third retentate stream [[(10)]] and a third permeate stream,

wherein

the third retentate stream ~~which~~ is supplied to the feed stream [[(5)]], and [[a]] the third permeate stream [[(11)]] ~~which~~ is withdrawn as a product, ~~characterized in that~~

the apparatus is configured not to subject the first permeate stream [[(6)]] ~~is not subjected~~ to any recompression,

~~at least in~~ the feed stream separation stage comprises ~~(1), but preferably in all three membrane separation stages (1) to (3),~~ a gas separation membrane ~~modules~~ module having a mixed gas selectivity of at least 30 ~~are used~~,

the apparatus is configured such that [[the]] a gas volume recycled in the second permeate stream [[(9)]] and in the third retentate stream [[(10)]] totals less than 60% by volume of ~~the volume of the~~ a crude gas stream [[(17)]],

[[the]] the apparatus is configured to increase a 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 increased by at least 2%, more preferably by at least 3% and more preferably by 3 to 40%, in each case~~ compared to [[the]] a concentration in the crude gas stream [[(17)]].

Claim 2 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in~~ of claim 1,

~~characterized in that~~ wherein

the apparatus is configured to pass the second permeate stream [[(9)]] and the third retentate stream [[(10)]] ~~are passed~~ along [[the]] a suction side of the compressor [[(4)]] ~~for reprocessing~~.

Claim 3 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in~~ of claim 1 [[or 2]], ~~characterized in that~~ comprising:

a multistage compressor as a compressor ~~(4) is used~~.

Claim 4 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in~~ of claim 3, ~~characterized in that~~

wherein

the apparatus is configured to introduce the second permeate stream ~~(9) and/or~~, the third retentate stream, or both ~~(10) is/are introduced~~ into the compressor [[(4)]] between two compression stages.

Claim 5 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in any of claims 1 to 4~~ of claim 1, ~~characterized in that~~ wherein the apparatus is configured to pass at least one selected from the group consisting of the first retentate stream, ~~(7) and/or~~ the second retentate stream, ~~(8) and/or~~ and the third retentate stream ~~(10) is/are passed~~ through a pressure-reducing valve.

Claim 6 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in any of claims 1 to 5~~ of claim 1, ~~characterized in that~~ wherein

[[a]] the gas separation membrane module ~~having~~ in at least one of the membrane separation stages has a mixed gas selectivity of at least 35~~, preferably at least 40 and more preferably at least 45 is used in at least one of the membrane separation stages (1) to (3)~~.

Claim 7 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in any of claims 1 to 6~~ of claim 1, ~~characterized in that~~ wherein

at least one of the membrane separation stages ~~(1) to (3)~~ comprises more than one gas separation membrane module, ~~which~~ wherein the modules are connected in parallel, in series, or in parallel ~~and/or~~ and in series.

Claim 8 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in any of claims 1 to 7~~ of claim 1,

~~characterized in that~~ wherein at least one of the membrane separation stages comprises

[[the]] a gas separation membrane ~~module(s) consist(s) of~~ module comprising a hollow fiber ~~membranes~~ membrane, ~~and/or~~ a flat ~~membranes~~ membrane, or both.

Claim 9 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in any of claims 1 to 8~~ of claim 1,

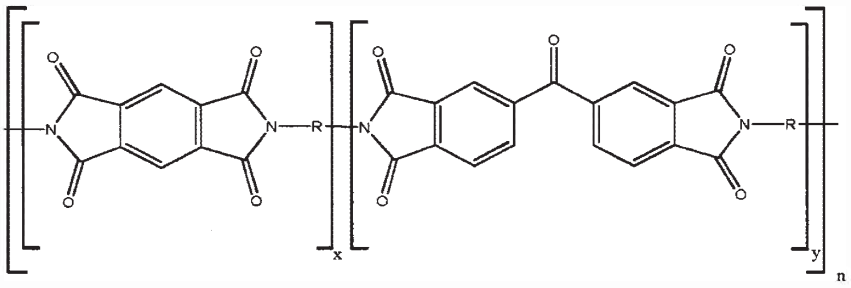
~~characterized in that~~ wherein

~~the materials used for the~~ a separation-active layer of ~~the membranes are~~ a membrane comprises a material that is an amorphous or semicrystalline ~~polymers~~ polymer~~, for example but not exclusively polyimides, polyamides, polysulfones, cellulose acetates and derivatives, polyphenylene oxides, polysiloxanes, polymers with intrinsic microporosity, mixed matrix membranes, facilitated transport membranes, polyethylene oxides, polypropylene oxides or mixtures thereof~~.

Claim 10 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in~~ of claim 9,

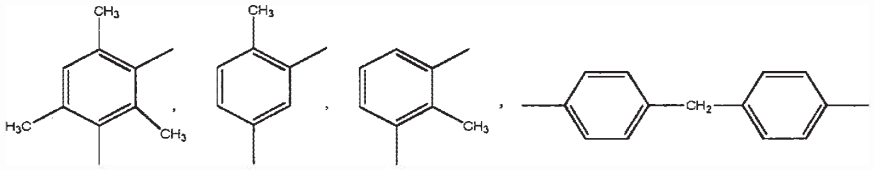
~~characterized in that~~ wherein

the material ~~used for the separation-active layer of the membranes~~ is a polyimide of ~~the general~~ formula



wherein

each R is independently selected from the group consisting of



~~x,y: mol fraction where~~

x and y are mol fractions,

$0 < x < 0.5$, and

$1 > y > 0.5$.

Claim 11 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in any of claims 1 to 10~~ of claim 1,

~~characterized in that~~ wherein

the apparatus is configured to discharge at least 95%~~, preferably at least 97%, more preferably at least 99% and most preferably at least 99.5%~~ of [[the]] a retentate component of the feed stream separation stage [[(1)]] which has been introduced into the apparatus with the crude gas stream [[(17)]] ~~is discharged~~ via the second retentate stream [[(8)]].

Claim 12 (Currently Amended): The apparatus ~~as claimed in any of claims 1 to 11~~ of claim 1,

~~characterized in that~~ wherein

the apparatus is configured to discharge 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]] a retentate component of the feed stream separation stage [[(1)]] introduced into the apparatus with the crude gas stream [[(17)]] ~~is discharged~~ via the third permeate stream [[(11)]].

Claim 13 (Currently Amended): A process for separating a gas ~~mixtures~~ mixture comprising: [[,]]

~~characterized in that~~

[[an]] separating the gas mixture with the apparatus ~~according to any~~ of ~~claims 1 to 12 is used~~ claim 1.

Claim 14 (Currently Amended): The process ~~as claimed in~~ of claim 13, ~~characterized in that~~ wherein

the gas mixture ~~used is a mixture of predominantly but not exclusively~~ comprises:

carbon dioxide and methane; ~~or predominantly but not exclusively~~

hydrogen and methane; ~~or predominantly but not exclusively~~

carbon monoxide and hydrogen; [[or]]

a crude biogas; or

a crude natural gas.

Claim 15 (Currently Amended): The process ~~as claimed in either of claims 13 and 14~~ of claim 13,

~~characterized in that~~ wherein

[[the]] the separating comprises adjusting a pressure on [[the]] a permeate side [[(6)]] of the feed stream separation stage [[(1)]] ~~is adjusted, preferably by means of~~ with a pressure-reducing valve [[(14)]] on [[the]] a retentate side of the permeate separation stage [[(3)]], to from 1 to 30 bar~~, preferably to 2 to 20 bar and more preferably to 3 and 10 bar~~.

Claim 16 (Currently Amended): The process ~~as claimed in any of claims 13 to 15~~ of claim 13,

~~characterized in that~~ wherein

[[the]] the separating comprises adjusting a pressure of the first and second retentate stream ~~(7) and (8) is adjusted, preferably by means of~~ with a pressure-reducing valve [[(13)]] in the second retentate stream [[(8)]], to from 1 to 100 bar~~, preferably to 5 to 80 bar and more preferably to 10 to 70 bar~~.

Claim 17 (Currently Amended): The process ~~as claimed in any of claims 13 to 16~~ of claim 13,

~~characterized in that~~ wherein

[[the]] a driving force ~~used for the separation task~~ is a partial pressure differential between [[the]] a retentate side and [[the]] a permeate side in the respective membrane separation stages,

wherein

the partial pressure differential ~~being~~ is generated by at least one selected from the group consisting of a compressor in the feed stream, ~~(5) and/or by~~ a vacuum pump [[(15)]] in the second permeate stream, ~~and/or~~ a vacuum pump in the third permeate stream, and ~~(9) and/or (11) and/or by~~ a permeate-side purge gas stream.

Claim 18 (Currently Amended): The process ~~as claimed in claim 16 or 17~~ of claim 17, ~~characterized in that~~

wherein

[[the]] a pressure of the permeate side of the feed stream separation stage [[(1)]] is ~~the same or increased relative~~ greater than or equal to [[the]] an ambient pressure, ~~such that a partial pressure differential still exists between retentate and permeate of the permeate separation stage (3), and hence there is a~~

the driving force ~~in the case that~~ comprises the ambient pressure or a reduce pressure at the permeate side of the permeate separation stage ~~(3) is at ambient pressure or reduced pressure is applied~~.

Claim 19 (New): The apparatus of claim 9, wherein the material is at least one selected from the group consisting of a polyimide, a polyamide, a polysulfone, a cellulose acetate, a cellulose acetate derivative, a polyphenylene oxide, a polysiloxane, a polymer with an intrinsic microporosity, a mixed matrix membrane, a facilitated transport membrane, a polyethylene oxide, and a polypropylene oxide.

Claim 20 (New): The process of claim 14, wherein the gas mixture consists essentially of:

carbon dioxide and methane;

hydrogen and methane;

carbon monoxide and hydrogen;

a crude biogas; or

a crude natural gas.

SUPPORT FOR THE AMENDMENTS

Claims 1-18 are amended to eliminate multiple dependencies and to use wording and structure more consistent with U.S. patent law practice. Amendments to Claims 1-18 find support, for example, in the Claims as originally filed.

Claims 19-20 are supported, for example, by the original Claims.

No new matter is added.

Claims 1-20 are active.

REMARKS/ARGUMENTS

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

Respectfully Submitted,

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

Richard L. Treanor
Attorney of Record
Registration No. 36,379

Customer Number
22850
Tel. (703) 413-3000
Fax. (703) 413-2220
(OSMMN 08/09)

DOCKET NO.: 408824US99PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Markus UNGERANK, et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HEREWITH
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP11/58636
INTERNATIONAL FILING DATE: May 26, 2011
FOR: PROCESS FOR SEPARATION OF GASES

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119 AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

COUNTRY	APPLICATION NO	DAY/MONTH/YEAR
EP	10168121.1	01 July 2010

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP11/58636. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, L.L.P.

Richard L. Treanor
Attorney of Record
Registration No. 36,379
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

James H. Knebel
Registration No. 22,630

Customer Number
22850
Tel: (703) 413-3000
Fax: (703) 413 -2220
(OSMMN 07/09)

PATENT COOPERATION TREATY

Eingang bei
Intellectual Property
Management
18. AUG. 2011
Standort Wolfgang

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

WOLF, Oliver
Evonik Degussa GmbH
DG-IPM-PAT
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)* 05 August 2011 (05.08.2011)	
Applicant's or agent's file reference 2010P00237WO	**IMPORTANT NOTIFICATION**
International application No. PCT/EP2011/058636	International filing date *(day/month/year)* 26 May 2011 (26.05.2011)
International publication date *(day/month/year)* **Not yet published**	Priority date *(day/month/year)* 01 July 2010 (01.07.2010)
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
01 July 2010 (01.07.2010)	10168121.1	EP	27 June 2011 (27.06.2011)

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 obtain 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 receiving Office or 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.



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

Facsimile No. +41 22 338 89 75

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

WO 2012/000727
PCT/EP2011/058636

PATENT COOPERATION TREATY

Eingang bei
IP & Know-how
Management
08. NOV. 2012

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

SECOND AND SUPPLEMENTARY NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL APPLICATION (TO DESIGNATED OFFICES WHICH APPLY THE 30 MONTH TIME LIMIT UNDER ARTICLE 22(1))

(PCT Rule 47.1(c))

To:

WOLF, Oliver
Evonik Degussa GmbH
DG-IPM-PAT
Rodenbacher Chaussee 4
63457 Hanau
ALLEMAGNE

Date of mailing *(day/month/year)*
01 November 2012 (01.11.2012)

Applicant's or agent's file reference
2010P00237WO

IMPORTANT NOTICE

International application No.	International filing date *(day/month/year)*	Priority date *(day/month/year)*
PCT/EP2011/058636	26 May 2011 (26.05.2011)	01 July 2010 (01.07.2010)

Applicant
EVONIK FIBRES GMBH et al

1. **ATTENTION**: For any designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002 (30 months from the priority date), **does not apply**, please see Form PCT/IB/308(First Notice) issued previously.

2. Notice is hereby given that the following designated Office(s), for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does apply**, has/have requested that the communication of the international application, as provided for in Article 20, be effected under Rule 93*bis*.1. The International Bureau has effected that communication on the date indicated below:
05 January 2012 (05.01.2012)

AU, AZ, BY, CN, CO, DZ, EP, HU, KG, KP, KR, MD, MK, MY, MZ, NA, NG, PG, RU, SY, TM, US

In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(i), those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

3. The following designated Offices, for which the time limit under Article 22(1), as in force from 1 April 2002, **does apply**, have not requested, as at the time of mailing of the present notice, that the communication of the international application be effected under Rule 93*bis*.1 :

AE, AG, AL, AM, AO, AP, AT, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BZ, CA, CH, CL, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, EA, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KM, KN, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LY, MA, ME, MG, MN, MW, MX, NI, NO, NZ, OA, OM, PE, PH, PL, PT, RO, RS, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, TH, TJ, TN, TR, TT, UA, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW

In accordance with Rule 47.1(c-*bis*)(ii), those Offices accept the present notice as conclusive evidence that the Contracting State for which that Office acts as a designated Office does not require the furnishing, under Article 22, by the applicant of a copy of the international application.

4. **TIME LIMITS for entry into the national phase**

For the designated or elected Office(s) listed above, the applicable time limit for entering the national phase will, **subject to what is said in the following paragraph,** be **30 MONTHS** from the priority date.

In practice, **time limits other than the 30-month time limit** will continue to apply, for various periods of time, in respect of certain of the designated or elected Office(s) listed above. For **regular updates on the applicable time limits** (30 or 31 months, or other time limit), Office by Office, refer to the *PCT Gazette*, the *PCT Newsletter* and the *PCT Applicant's Guide*, Volume II, National Chapters, all available from WIPO's Internet site, at http://www.wipo.int/pct/en/index.html.

It is the applicant's **sole responsibility** to monitor all these time limits.

H001031705

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

Facsimile No. +41 22 338 82 70

Authorized officer
Yolaine Cussac

e-mail: pt05.pct@wipo.int

Form PCT/IB/308(Second and Supplementary Notice) (January 2004)

Process for separation of gases

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 increased purity.

By means of a gas separation membrane, it is possible to separate gas mixtures on the basis of different permeabilities (= flow rate per unit time, unit area, pressure differential and layer thickness) of the individual gases in a polymer. The polymers are generally processed to give hollow fibers or flat membranes. The membranes are notable for a very thin separation layer at the surface of the membrane, such that the permeance (flow rate per unit time, unit area and pressure differential) of the membrane is at a maximum.

The separation outcome achievable with a membrane in a single pass depends not only on the selectivity of the membrane but also on the pressure ratio between high-pressure and low-pressure side of the membrane. The greater the pressure ratio, the better the maximum separation outcome achievable.

In the range of low pressure ratios, the curves for the different selectivities run close to one another (see figure 1). The separation outcome in this range is determined by the pressure ratio. This range is therefore referred to as "pressure-limited". In the range of high pressure ratios, the separation outcome can barely be influenced by the pressure ratio. This range is referred to as "selectivity-limited".

A series of membrane connection arrangements for the separation of gases is known from the literature. In Baker, IndEngChemRes, Natural Gas Processing with Membranes, 47 (2008), there is a comprehensive list of

various known connection arrangements. For instance, using the example of the separation of methane (retentate gas) and CO_2 (permeate gas) with a simple one-stage membrane separation step according to fig. 2, high purities can be achieved in the product stream (98% CH_4). However, the quality of the permeate-side offgas stream cannot be influenced and is of low purity (44% CO_2). There is correspondingly large slippage, i.e. loss of methane.

In the case of a one-stage connection arrangement with recycling (fig. 3), the purities can be increased slightly. However, it is not possible thereby to solve the fundamental problem of the low retentate gas yield and of the permeate gas quality.

For higher permeate purities and higher yields of the component retained, a series of multistage connection arrangements are known. In a connection arrangement with a single permeate stage, with recompression and recycling of the first permeate (fig. 4), it is possible to improve permeate purity (86%) and methane yield.

If the better-permeating component occurs in increased concentrations (30%), a connection arrangement according to fig. 5 may be advantageous according to the literature. Two permeate gas-rich streams (82% CO_2, 93% CO_2) and one retentate gas-rich stream (82% CH_4) are produced.

Bhide (MemSci, Hybrid processes for the removal of acid gases from natural gas, 1998) discloses a three-stage operation for the removal of acid gases from natural gas (fig. 6). The gas stream to be treated is subjected to a coarse purification in an upstream membrane. The prepurified natural gas which remains on the pressure side is conducted through a further membrane. On the

retentate side, the target product stream forms, the natural gas depleted of the acid gases. The acid gas-enriched stream on the permeate side is compressed and supplied to a further membrane stage. The retentate of this stage is compressed to the pressure level of the upstream stage and recirculated upstream thereof. This additional energy expenditure and financial investment is intended to increase the yield of methane. Disadvantages of this connection arrangement are the expenditures for the compressors and the inadequate purities of the acid gas-enriched stream.

Chenar (MemSci Application of Cardo-type polyimide (PI) and polyphenylene oxide (PPO) hollow, 2008) describes an operation with staged arrangement for permeate with recompression (fig. 7). Disadvantages of this connection arrangement are the severely limited purities of the retentate gas and the additional expenditure for the recompression.

EP0 799 634 discloses a connection arrangement according to fig. 8. However, disadvantages are an additional potential introduction of oil or water as a sealant and lubricant, additional high capital costs, increased energy consumption resulting from additional compression, and increased likelihood of failure as a result of the moving parts.

Disadvantages of the abovementioned processes are the additional recompression and the purities, which are still much too low, of retentate gas in the overall retentate stream, and the insufficient yields of the retentate gas in the retentate stream.

Fig. 9 shows a technology which is frequently proposed and has also been implemented particularly for the processing of biogas (Air Liquide and Harasek). What is disclosed is a connection arrangement with staged

arrangement for retentate with permeate recycling from the second stage.

Eindhoven University of Technology has developed a connection arrangement with an internal staged arrangement, which enables methane purities of more than 90% (see fig. 10). A disadvantage of this connection arrangement is the inadequate purity of the retentate gas.

EP 0 603 798 discloses a multistage connection arrangement for production of nitrogen. The disadvantage of this process is the insufficient purity of the permeating component and the use of at least two compressors.

EP0695574 discloses a connection arrangement with partial utilization of a permeate stream as a sweep stream for the production of a retentate of maximum purity. A disadvantage of this process is the insufficient quality of the overall permeate.

US5753011 discloses a process in which combination of membrane separation steps with staged arrangement for the permeate and pressure swing adsorption, PSA, achieves high purities for two product streams. A disadvantage of this process is the use of a costly and inconvenient PSA.

EP1634946 discloses a process for processing of biogas. Described therein is a thermal utilization of the methane from the methane-depleted stream. Disadvantages are the high costs and the loss of the gas.

EP0596268, finally, discloses various connection arrangements for production of three different gas compositions.

US 6,565,626 B1 and US 6,168,649 B1 each disclose membrane separation processes with three membrane separation stages, wherein a retentate stream and a permeate stream from stages 2 and 3 respectively are recycled to the crude gas stream.

A disadvantage of the processes known from the prior art is that either a high purity of the permeate gas or a high purity of the retentate gas can be achieved. For the simultaneous achievement of high purities of permeate gas and retentate gas, as necessary, for example, in the processing and feeding of biogas into the natural gas grid as a result of the high demands on the methane purity and as a result of the limitation of methane slippage, there are no processes which do not need a recompression unit or a further purification of the permeate or retentate stream (for example thermal postcombustion of the permeate stream or pressure swing adsorption for the retentate stream).

Proceeding from this prior art, it was 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 processes and apparatuses only to a reduced degree, if at all. More particularly, processes and apparatuses which afford both permeate gas and retentate gas are to be provided in high purities. In a further specific object, this process and this apparatus are to be advantageous in terms of investment and operating costs and/or enable a simpler process regime.

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 been found that, surprisingly, the apparatus according to claim 1 or one of the claims dependent thereon can afford pure streams of permeate and retentate without requiring more than one compressor or any need to purify the permeate or retentate stream further by other methods. The inventive apparatus thus enables simultaneous achievement of permeate and retentate streams in high purity. The capital costs for the plant are low; it does not need any additional downstream purification processes. It was thus possible to achieve the stated objects with a pure membrane separation process.

The present claims therefore provide the apparatus and process claimed in claims 1 to 12 and 13 to 18 respectively, and defined in detail in the description, examples and figure 11.

The present invention is described in detail hereinafter. First, some important terms are defined.

The quotient of the permeances of the individual gases gives the **selectivity** of the membrane for separation

with regard to the two gases, and thus states how well the membrane can separate a gas mixture with regard to the two components. **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 each case in the **permeate stream** relative to the respective input 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 input 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)** refers to a gas mixture of at least two gases or a stream of this gas mixture which is to be separated by means of the process according to the invention or the inventive apparatus.

Feed stream (5) refers to a gas stream which is supplied to the feed stream separation stage (1). This stream, for the performance of the process, may correspond to the crude gas stream (17) or to the crude gas stream compressed by a compressor. After recycling of the second permeate stream (9) 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). The feed stream (5) can be produced either by mixing streams (9) and (10) both with the uncompressed crude gas stream (17), or mixing both with the compressed crude gas stream or mixing one with the uncompressed crude gas stream and one with the

compressed crude gas stream, or by mixing streams (9) and/or (10) with the crude gas stream (17) in the compressor. Combinations of the variants 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 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 descriptions which follow of preferred and specific embodiments of the process according to the invention and the preferred and particularly suitable executions and the drawings and descriptions of the drawings illustrate the invention in detail merely by way of example, which means that it is not restricted to these execution and use examples or to the respective combinations of features within individual execution examples.

Individual features which are specified and/or described in connection with specific execution examples are not restricted to these execution examples

or the combination with the other features of these execution examples; instead, they can be combined, within the range of technical possibilities, with any other variants, even if they are not discussed specifically in the present documents.
Identical reference symbols in the individual figures and diagrams of the drawings refer to identical or similar or identically or similarly acting components. The diagrams in the drawing also make clear those features which are not provided with reference numerals, irrespective of whether such features are described hereinafter or not. On the other hand, features which are included in the present description but are not visible or represented in the drawing are also immediately understandable to a person skilled in the art.

The inventive apparatus (see, for example, figure 11) comprises a chain of three membrane separation stages. Each stage consists of one or more physical gas separation modules, which are connected in parallel and/or in series within one stage. The driving force produced for the gas separation in the modules is a partial pressure differential between the retentate side and the permeate side in the respective membrane separation stages. The partial pressure differential can be generated either by means of a compressor (4) arranged on the feed side of the feed stream separation stage (1) and/or by means of at least one, preferably one or two, vacuum pump(s) (not shown in fig. 11), preferably 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 permeate-side purge gas stream.

In a preferred configuration of the present invention, a compressor (4) brings the crude gas mixture or the gas mixture of the crude gas stream (17) and the second permeate stream (9) and/or the third retentate stream (10) to the desired pressure in the range from 5 to 100 bar, but preferably to a pressure of 9 to 75 bar. The resulting feed stream (5) is introduced into the feed stream separation stage (1). In the feed stream separation stage (1), a preseparation of the crude gas mixture into more easily permeating components (permeate gas), which pass mainly into the permeate of the first stage, and components which permeate less quickly (retentate gas), 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 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%, more preferably by at least 3% and most preferably by 3 to 40%, 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 marked in the case of low concentrations of a permeate gas (10 to 20%). In general, the increase in concentration of one of the permeate gases is between 2 and 15%, more preferably between 3 and 8%, when the content of the permeate gas in the crude gas stream (17) is between 30 and 70%. 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. At the same

cut in the separation stage (=ratio of permeate stream to feed stream in the stage in question), much less permeate gas passes into the permeate of the feed stream separation stage (1) when the concentration of at least one component A which permeates relatively easily in the feed stream separation stage (1) or of a permeate gas (A) is increased in feed stream (5). Analogously, a lowering was found when the concentration of component A or of a permeate gas A in the feed stream (5) to be purified is reduced. For instance, 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 20 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 50% by volume and very particularly more than 55% 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 pressure in the system 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) is 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 discharged via the second retentate stream (8).

The cut in the separation stage of retentate separation stage (2), at a concentration of component A or of a permeate gas A of 50% in the first retentate stream (7), is between 10 and 60%, preferably between 20 and 50%.

The permeate of the retentate separation stage (2) is recycled by means of the second permeate stream (9), supplied to the feed stream (5) and reprocessed. This can, as already explained above in the definition of the term "feed stream", be effected in different ways according to whether a compressor (4) or even a multistage compressor (4) is used. In the case of a one-stage compressor (4), the second permeate stream (9) is preferably supplied to the suction side of the compressor (4) (see fig. 11). If a multistage compressor is used, it is preferable that the second permeate stream (9) is introduced into the compressor between two compression stages.

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 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. 11). In this way, the driving force for the permeate separation stage (3) can be maintained. The permeate separation stage (3) produces a permeate with a content of component B or of a retentate gas B of greater than 95%, preferably greater than 97% and more preferably greater than 99%, which is discharged from the apparatus via the third permeate stream (11). 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 of the feed stream separation stage (1) introduced into the apparatus with the crude gas

stream (17) is discharged via the third permeate stream (11).

The cut in the separation stage of the permeate separation stage (3) is between 50 and 95%, preferably between 70 and 93%.

The third retentate stream (10) is 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), the third retentate stream (10) is preferably supplied to the suction side of the compressor (4) (see fig. 11). If a multistage compressor is used, it is preferable that the third retentate stream (10) is introduced into the compressor between two compression stages. In a preferred embodiment the retentate of the permeate separation stage (3) is 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).

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 less than 60% by volume, preferably 10 to 50% by volume, most preferably 20 to 40% by volume, of the volume of the crude gas stream (17). The control of the amount of the retentate 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 process according to the invention or the apparatus is thus

notable in that, in spite of very low return streams, the increase in the concentration of the permeate component in the feed stream (5), which has been explained in detail above, is ensured. This distinctly increases the efficiency of the overall process.

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 30 bar, preferably between 2 and 20 bar and more preferably 3 and 10 bar.

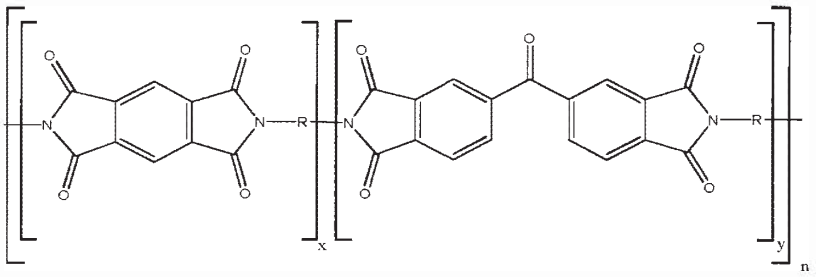
As already explained, it is particularly advantageous when a multistage compressor (4) is used. This is because it is possible in this case to dispense with a complete decompression of the retentate of the permeate separation stage (3), since the retentate of the permeate separation stage (3) can be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

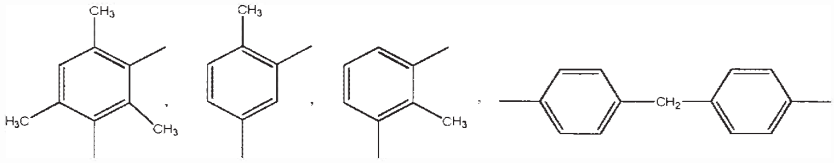
As already mentioned, the inventive apparatus may comprise one or more pressure-reducing valves (12), (13) or (14). In a preferred embodiment, preferably by means of a pressure-reducing valve (14), it is ensured that the pressure drop over the feed stream separation stage (1) is restricted to 1 and 30 bar, preferably between 2 and 20 bar and more preferably between 3 and 10 bar. 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 100 bar, preferably between 5 and 80 bar and more preferably between 10 and 70 bar.

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, 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 comprise, as materials for the separation-active layer or as a material for the complete membrane, a polyimide of the general formula



R is selected from the group consisting of



x,y: mol fraction where $0 < x < 0.5$ and $1 > y > 0.5$.

Such membranes are obtainable from Evonik Fibres GmbH under the Polyimid P84 and Polyimid P84 HT names. A process for producing these preferred membranes is disclosed in WO 2011/009919 A1. All membranes disclosed in this publication can be used with preference in the process according to the invention. To avoid straightforward repetition, reference is hereby made completely to the content of this patent application. It has been found that these membranes can achieve the best 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.

According to the invention, the gas separation membrane modules have a mixed gas selectivity of components A and B (= ratio of stream A to stream B through the membrane) of at least 30, preferably at least 35, more preferably at least 40, even more preferably of at least 45 and especially preferably of at least 45 to 80. Membranes of higher selectivity have the advantage that the separation becomes more effective and less permeate has to be recycled from retentate separation stage (2), or less retentate from permeate separation stage (3). Thus, especially in the case of use of a one-stage compressor (4), it is necessary to compress less gas twice, which entails economic advantages in the operation of the plant. In the case of very selective membrane modules having a selectivity of 45, only approx. 35% of the gas introduced into the feed stream separation stage (1) as crude gas need be compressed twice; with a membrane module having a selectivity of only 10, it may be the case that the double compression is up to 300%. The figures of 35% and 300% are based on experiments in which a gas mixture with equimolar amounts of components A and B (= feed) was applied, with 98.5% component B present in the retentate gas of stage (2) and 99% of component B in the permeate stream of stage (3).

It is evident that the inventive operation can be conducted in a much more economically viable manner with more selective membranes, and the necessary size of the compressor and the energy required can be reduced.

The process according to the invention / the inventive apparatus has the particular advantages that it is a pure membrane process and does not need 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.

In addition, with the process according to the invention / the inventive apparatus, it is possible at the same time to produce a pure retentate stream (8) and a pure permeate stream (11) in the biogas and natural gas purification. It can therefore be released into the atmosphere without any great losses of methane and without any great impairment of the environment, without any need for further treatment of the gas by a catalytic postcombustion or utilization in a combined heat and power plant. There is therefore no need for investment in further plant parts, which leads to a more economically viable 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 mixed gas selectivity, control of the amount of the retentate streams recycled and increase in the permeate component in the feed stream (5), an apparatus or a process much superior 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 gas mixtures comprising at least two gases, the gas mixture separated most preferably being a mixture of predominantly but not exclusively carbon dioxide and

methane or predominantly but not exclusively hydrogen and methane or predominantly but not exclusively carbon monoxide and hydrogen or crude biogas or crude natural gas.

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

In the examples which follow, it was shown that, according to inventive connection arrangement of the modules and application of particular pressures, it was possible to simultaneously produce methane with a purity of more than 96% and carbon dioxide with a purity of more than 97% from a mixture of carbon dioxide and methane in a ratio of 50 to 50.

Comparative example 1: Separation of a mixture of methane and carbon dioxide with a mixing ratio of 50 to 50 with a moderately selective polyimide membrane

The fig. 11 shown connection arrangement was used. Each stage consisted of a hollow fiber membrane module consisting of hollow polyimide fibers from UBE (NM B01 A type). 1.78 m^3/h of a crude gas mixture of 50% methane and 50% carbon dioxide, which corresponds approximately to a gas mixture of biogas, is introduced into a mixing chamber (not shown in fig. 11) and then compressed to 25 bar together with recycled gas composed of gas streams (9) and (10). The gas which has been compressed and cooled to 20°C is applied to the feed stream separation stage (1). The retentate of the feed stream separation stage (1) is subsequently passed via the first retentate stream (7) to the retentate separation stage (2). A reducing valve (13) on the retentate side of the retentate separation stage (2) is set to 18.2 bara and thus determines the driving force through the membrane of membrane separation stages (1)

and (2). The retentate of the retentate separation stage (2) has a content of 98.5% methane and 1.5% carbon dioxide. 0.895 m^3/h of this mixture leaves retentate separation stage (2). The permeate of retentate separation stage (2) has a volume flow rate of 0.743 m^3/h with a methane content of 34.5% and a carbon dioxide content of 65.5%, and is recycled via the second permeate stream (9) into the mixing chamber and compressed again by the compressor (4).

The permeate of the feed stream separation stage (1) has a volume flow rate of 1.67 m^3/h with a carbon dioxide content of 91.0% and a methane content of 9.0%, and is passed via the first permeate stream (6) as feed into the permeate separation stage (3). The pressure drop over the membrane of stage (1) does not extend to ambient pressure, but is limited to 4.2 bara by a reducing valve (14) on the retentate side of the permeate separation stage (3). This gives a third permeate stream (11) from permeate separation stage (3) of 0.885 m^3/h with a composition of 99.0% carbon dioxide and only 1.0% methane. The third retentate stream (10) from the permeate separation stage (3) is 0.801 m^3/h with a composition of 17.9% methane and 82.1% carbon dioxide and is recycled into the mixing chamber and compressed again. The sum of recycled gas streams (9) and (10) is therefore 1.544 m^3/h or 86.7% based on the amount of gas to be separated supplied. Pure product streams are obtained with a relatively high double compression rate. The membranes used exhibit a moderate mixed gas selectivity for carbon dioxide over methane of 20.

Example 1: Separation of a mixture of methane and carbon dioxide with a mixing ratio of 50 to 50 with a highly selective polyimide membrane

The fig. 11 shown connection arrangement was used. Each stage consisted of a hollow fiber membrane module

consisting of highly selective hollow polyimide fibers with a separation area of about 5 m^2 per module. These hollow polyimide fibers were produced according to example 19 of Austrian patent application A1164/2009, except working with a precipitation bath temperature of 40°C rather than 10°C. 1 m^3/h of a crude gas mixture of 50% methane and 50% carbon dioxide, which corresponds approximately to a gas mixture of biogas, is introduced into a mixing chamber and then compressed to 25 bar together with recycled gas composed of gas streams (9) and (10). The gas which has been compressed and cooled to 20°C is applied to the feed stream separation stage (1). The retentate of this stage is passed via the first retentate stream (7) to the retentate separation stage (2). A reducing valve (13) on the retentate side of the retentate separation stage (2) is set to 18.4 bara and thus determines the driving force through the membrane of membrane separation stages (1) and (2). The retentate of the retentate separation stage (2) has a content of 98.5% methane and 1.5% carbon dioxide. 0.503 m^3/h of this mixture leaves retentate separation stage (2). The permeate of retentate separation stage (2) has a volume flow rate of 0.262 m^3/h with a methane content of 24.6% and a carbon dioxide content of 75.4%, and is recycled via the second permeate stream (9) into the mixing chamber and compressed again by the compressor (4).

The permeate of the feed stream separation stage (1) has a volume flow rate of 0.547 m^3/h with a carbon dioxide content of 92.4% and a methane content of 7.6%, and is passed via the first permeate stream (6) as feed into the permeate separation stage (3). The pressure drop over the membrane of stage (1) does not extend to ambient pressure, but is limited to 5.0 bara by a reducing valve (14) on the retentate side of the permeate separation stage (3). This gives a third permeate stream (11) from permeate separation stage (3) of 0.497 m^3/h with a composition of 99.0% carbon dioxide

and only 1.0% methane. The third retentate stream (10) from the permeate separation stage (3) is 0.050 m^3/h. The sum of recycled gas streams (9) and (10) is therefore 0.312 m^3/h or 31.2% based on the amount of gas to be separated supplied. Pure product streams are obtained with a moderate double compression rate. The membranes used exhibit a high mixed gas selectivity for carbon dioxide over methane of 45. The high selectivity of 45 compared to 20 in the comparative example therefore enables a more economically favorable process by a lower recompression of 31.2% rather than 86.7%.

Example 2: Separation of a mixture of methane and carbon dioxide with a mixing ratio of 50 to 50 with a highly selective polyimide membrane with a methane content in the permeate stream of less than 0.5%

In order to satisfy various legislators, it is necessary to minimize the methane loss into the atmosphere. The fig. 11 shown connection arrangement was used to lower the concentration of methane in the third permeate stream (11) to below 0.5% by volume. Each stage consisted of a hollow fiber membrane module consisting of highly selective polyimide with a separation area of about 5 m^2 per module. These hollow polyimide fibers were produced according to example 19 of Austrian patent application A1164/2009, except working with a precipitation bath temperature of 40°C rather than 10°C. 1 m^3/h of a crude gas mixture of 50% methane and 50% carbon dioxide, which corresponds approximately to a gas mixture of biogas, is introduced into a mixing chamber and then compressed to 25 bar together with recycled gas composed of gas streams (9) and (10). The gas which has been compressed and cooled to 20°C is applied to the feed stream separation stage (1). The retentate of this stage is passed via the first retentate stream (7) to the retentate separation stage (2). A reducing valve (13) on the retentate side

of the retentate separation stage (2) is set to 18.1 bara and thus determines the driving force through the membrane of membrane separation stages (1) and (2). The retentate of the retentate separation stage (2) has a content of 98.5% methane and 1.5% carbon dioxide. 0.505 m^3/h of this mixtures leaves retentate separation stage (2). The permeate of retentate separation stage (2) has a volume flow rate of 0.244 m^3/h with a methane content of 26.1% and a carbon dioxide content of 73.9%, and is recycled via the second permeate stream (9) into the mixing chamber and compressed again by the compressor (4).

The permeate of the feed stream separation stage (1) has a volume flow rate of 0.607 m^3/h with a carbon dioxide content of 93.1% and a methane content of 6.9%, and is passed via the first permeate stream (6) as feed into the permeate separation stage (3). The pressure drop over the membrane of stage (1) does not extend to ambient pressure, but is limited to 4.4 bara by a reducing valve (14) on the retentate side of the permeate separation stage (3). This gives a third permeate stream (11) from permeate separation stage (3) of 0.495 m^3/h with a composition of 99.5% carbon dioxide and only 0.5% methane. The third retentate stream (10) from the permeate separation stage (3) is 0.112 m^3/h and has a composition of 35% methane and 65% carbon dioxide and is recycled into the mixing chamber and compressed again. The sum of recycled streams (9) and (10) is therefore 0.356 m^3/h or 35.6% based on the amount of gas to be separated supplied. Pure product streams are obtained with a moderate double compression rate. The membranes used exhibit a high mixed gas selectivity for carbon dioxide over methane of 45.

Example 3: Separation of a mixture of methane and carbon dioxide with a mixing ratio of 50 to 50 with a highly selective polyimide membrane with a methane

content in the permeate stream of less than 0.5% with the aid of a vacuum pump for the permeate of stage 2

In order to satisfy various legislators, it is necessary to minimize the methane loss into the atmosphere. The fig. 11 shown connection arrangement, supplemented with a vacuum pump not shown in fig. 11, was used to lower the concentration of methane in the third permeate stream (11) to below 0.5% by volume. Each stage consisted of a hollow fiber membrane module consisting of highly selective hollow polyimide fibers with a separation area of about 5 m^2 per module. These hollow polyimide fibers were produced according to example 19 of Austrian patent application A1164/2009, except working with a precipitation bath temperature of 40°C rather than 10°C. 1 m^3/h of a crude gas mixture of 50% methane and 50% carbon dioxide, which corresponds approximately to a gas mixture of biogas, is introduced into a mixing chamber and then compressed to 25 bar together with recycled gas composed of gas streams (9) and (10). The gas which has been compressed and cooled to 20°C is applied to the feed stream separation stage (1). The retentate of this stage is passed via the first retentate stream (7) to the retentate separation stage (2). A reducing valve (13) on the retentate side of the retentate separation stage (2) is set to 14.5 bara and thus determines the driving force through the membrane of membrane separation stages (1) and (2). The retentate of the retentate separation stage (2) has a content of 98.5% methane and 1.5% carbon dioxide. 0.505 m^3/h of this mixture leaves retentate separation stage (2). The permeate of retentate separation stage (2) has a pressure of 0.2 bara, established by a vacuum pump, and has a volume flow rate of 0.371 m^3/h with a methane content of 13.3% and a carbon dioxide content of 86.7%. The gas stream is recycled from the pressure side of the vacuum pump via the second permeate stream

(9) into the mixing chamber and compressed again by the compressor (4).

The permeate of the feed stream separation stage (1) has a volume flow rate of 0.542 m^3/h with a carbon dioxide content of 94.8% and a methane content of 5.2%, and is passed via the first permeate stream (6) as feed into the permeate separation stage (3). The pressure drop over the membrane of stage (1) does not extend to ambient pressure, but is limited to 4.4 bara by a reducing valve (14) on the retentate side of the permeate separation stage (3). This gives a third permeate stream (11) from permeate separation stage (3) of 0.495 m^3/h with a composition of 99.5% carbon dioxide and only 0.5% methane. The third retentate stream (10) from the permeate separation stage (3) is 0.047 m^3/h and has a composition of 54.9% methane and 45.1% carbon dioxide and is recycled into the mixing chamber and compressed again. The sum of recycled streams (9) and (10) is therefore 0.417 m^3/h or 41.7% based on the amount of gas to be separated supplied. Pure product streams are obtained with a moderate double compression rate. The membranes used exhibit a high mixed gas selectivity for carbon dioxide over methane of 45. In contrast to the above example 2, less pressure is required (14.5 bar rather than 18.1 bar = 80.1% of the pressure), and only 6.1% more double compression, which leads to a saving in compression work.

Example 4: Separation of a mixture of methane and carbon dioxide with a mixing ratio of 50 to 50 with a highly selective polyimide membrane with a methane content in the permeate stream of less than 0.5% with the aid of a vacuum pump for the permeate of stage 2 and improved retentate purity

In order to satisfy various legislators, it is necessary to minimize the methane loss into the atmosphere.

The fig. 11 shown connection arrangement, supplemented with a vacuum pump not shown in fig. 11, was used to increase the concentration of methane in the second retentate stream (8). The vacuum improves the pressure ratio in the retentate separation stage (2) by reducing the pressure in the second permeate stream (9), such that the driving force is increased and higher purities can be achieved in the second retentate stream (8).

Each stage consisted of a with a separation area of about 5 m^2 per module. These hollow polyimide fibers were produced according to example 19 of Austrian patent application A1164/2009, except working with a precipitation bath temperature of 40°C rather than 10°C. 1 m^3/h of a crude gas mixture of 50% methane and 50% carbon dioxide, which corresponds approximately to a gas mixture of biogas, is introduced into a mixing chamber and then compressed to 25 bar together with recycled gas composed of gas streams (9) and (10). The gas which has been compressed and cooled to 20°C is applied to the feed stream separation stage (1). The retentate of this stage is passed via the first retentate stream (7) to the retentate separation stage (2). A reducing valve (13) on the retentate side of the retentate separation stage (2) is set to 18.1 bara and thus determines the driving force through the membrane of membrane separation stages (1) and (2). The retentate of the retentate separation stage (2) has a content of 99.7% methane and 0.3% carbon dioxide. 0.499 m^3/h of this mixture leaves retentate separation stage (2). The permeate of retentate separation stage (2) has a pressure of 0.2 bara, established by a vacuum pump, and has a volume flow rate of 0.258 m^3/h with a methane content of 25.8% and a carbon dioxide content of 74.2%. The gas stream is recycled from the pressure side of the vacuum pump via the second permeate stream (9) into the mixing chamber and compressed again by the compressor (4).

The permeate of the feed stream separation stage (1) has a volume flow rate of 0.608 m^3/h with a carbon dioxide content of 93.2% and a methane content of 6.8%, and is passed via the first permeate stream (6) as feed into the permeate separation stage (3). The pressure drop over the membrane of stage (1) does not extend to ambient pressure, but is limited to 4.4 bara by a reducing valve (14) on the retentate side of the permeate separation stage (3). This gives a third permeate stream (11) from permeate separation stage (3) of 0.501 m^3/h with a composition of 99.5% carbon dioxide and only 0.5% methane. The third retentate stream (10) from the permeate separation stage (3) is 0.107 m^3/h and has a composition of 36.2% methane and 63.8% carbon dioxide and is recycled into the mixing chamber and compressed again. The sum of recycled streams (9) and (10) is therefore 0.366 m^3/h or 36.6% based on the amount of gas to be separated supplied. Pure product streams are obtained with a moderate double compression rate. The membranes used exhibit a high mixed gas selectivity for carbon dioxide over methane of 45. In contrast to the above example 3, use of a vacuum pump on the permeate side of the retentate separation stage (2) gives a much cleaner retentate with the same compressor output (99.7% methane rather than 98.5%).

List of figures:

Fig. 1: Influence of the pressure ratio and of the selectivity on the separation outcome

Fig. 2: One-stage membrane separation stage without recycling

Fig. 3: One-stage membrane separation stage with recycling

Fig. 4: Two-stage membrane separation stage with recompression and recycling

Fig. 5: Staged arrangement for retentate and permeate with recompression and recycling in the second retentate stage upstream of the first retentate stage

Fig. 6: Staged arrangement for retentate and permeate with recompression and recycling in the second retentate stage upstream of the second retentate stage

Fig. 7: Staged arrangement for permeate with recompression

Fig. 8: Staged arrangement for retentate with permeate recycling from the second stage and staged arrangement for permeate with recompression

Fig. 9: Staged arrangement for retentate with permeate recycling from the second stage

Fig. 10: Connection arrangement with internal staged arrangement for permeate

Fig. 11: 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 pump (not reproduced in the figures)
16: Mixing chamber (not reproduced in the figures)
17: Crude gas stream

Claims

1. An apparatus for separating gases, comprising membrane separation stages (1) to (3), at least one compressor (4) and/or at least one, preferably one or two, vacuum pump(s) (15), the feed stream separation stage (1) separating a feed stream (5) consisting of at least two components into a first permeate stream (6) and a first retentate stream (7), the retentate separation stage (2) dividing the first retentate stream (7) into a second permeate stream (9) which is supplied to the feed stream (5), and a second retentate stream (8) which is withdrawn as a product, and the permeate separation stage (3) dividing the first permeate stream (6) into a third retentate stream (10) which is supplied to the feed stream (5), and a third permeate stream (11) which is withdrawn as a product, characterized in that
   - the first permeate stream (6) is not subjected to any recompression,
   - at least in the feed stream separation stage (1), but preferably in all three membrane separation stages (1) to (3), gas separation membrane modules having a mixed gas selectivity of at least 30 are used,
   - the apparatus is configured such that the gas volume recycled in the second permeate stream (9) and in the third retentate stream (10) totals less than 60% by volume of the volume of the crude gas stream (17),
   - 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 increased by at least 2%, more preferably by at least 3% and more preferably by 3 to 40%, in each case

compared to the concentration in the crude gas stream (17).

2. The apparatus as claimed in claim 1, characterized in that the second permeate stream (9) and the third retentate stream (10) are passed along the suction side of the compressor (4) for reprocessing.

3. The apparatus as claimed in claim 1 or 2, characterized in that a multistage compressor (4) is used.

4. The apparatus as claimed in claim 3, characterized in that the second permeate stream (9) and/or the third retentate stream (10) is/are introduced into the compressor (4) between two compression stages.

5. The apparatus as claimed in any of claims 1 to 4, characterized in that the first retentate stream (7) and/or the second retentate stream (8) and/or the third retentate stream (10) is/are passed through a pressure-reducing valve.

6. The apparatus as claimed in any of claims 1 to 5, characterized in that a gas separation membrane module having a mixed gas selectivity of at least 35, preferably at least 40 and more preferably at least 45 is used in at least one of the membrane separation stages (1) to (3).

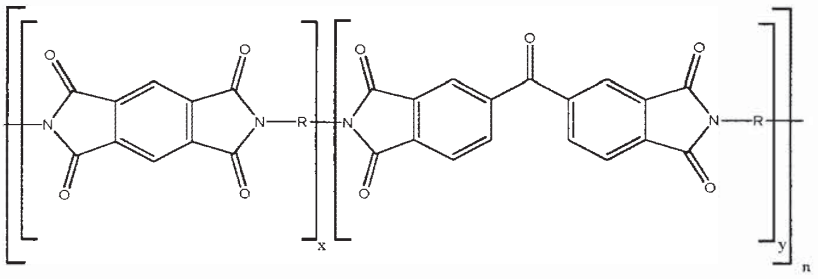
7. The apparatus as claimed in any of claims 1 to 6, characterized in that at least one of the membrane separation stages (1) to (3) comprises more than one gas separation

membrane module, which are connected in parallel and/or in series.

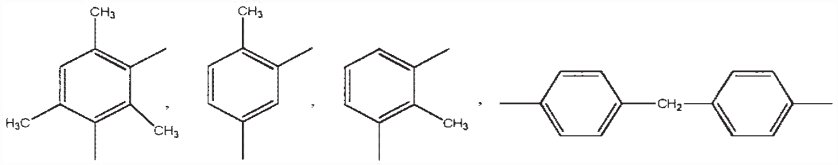
8. The apparatus as claimed in any of claims 1 to 7, characterized in that
the gas separation membrane module(s) consist(s) of hollow fiber membranes and/or flat membranes.

9. The apparatus as claimed in any of claims 1 to 8, characterized in that
the materials used for the separation-active layer of the membranes are amorphous or semicrystalline polymers, for example but not exclusively polyimides, polyamides, polysulfones, cellulose acetates and derivatives, polyphenylene oxides, polysiloxanes, polymers with intrinsic microporosity, mixed matrix membranes, facilitated transport membranes, polyethylene oxides, polypropylene oxides or mixtures thereof.

10. The apparatus as claimed in claim 9, characterized in that
the material used for the separation-active layer of the membranes is a polyimide of the general formula



R is selected from the group consisting of



x,y: mol fraction where $0 < x < 0.5$ and $1 > y > 0.5$.

11. The apparatus as claimed in any of claims 1 to 10, characterized 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 discharged via the second retentate stream (8).

12. The apparatus as claimed in any of claims 1 to 11, characterized in 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 of the feed stream separation stage (1) introduced into the apparatus with the crude gas stream (17) is discharged via the third permeate stream (11).

13. A process for separating gas mixtures, characterized in that
an apparatus according to any of claims 1 to 12 is used.

14. The process as claimed in claim 13, characterized in that
the gas mixture used is a mixture of predominantly but not exclusively carbon dioxide and methane or predominantly but not exclusively hydrogen and

methane or predominantly but not exclusively carbon monoxide and hydrogen or crude biogas or crude natural gas.

15. The process as claimed in either of claims 13 and 14,
characterized in that
the pressure on the permeate side (6) of the feed stream separation stage (1) is adjusted, preferably by means of a pressure-reducing valve (14) on the retentate side of the permeate separation stage (3), to 1 to 30 bar, preferably to 2 to 20 bar and more preferably to 3 and 10 bar.

16. The process as claimed in any of claims 13 to 15,
characterized in that
the pressure of the first and second retentate stream (7) and (8) is adjusted, preferably by means of a pressure-reducing valve (13) in the second retentate stream (8), to 1 to 100 bar, preferably to 5 to 80 bar and more preferably to 10 to 70 bar.

17. The process as claimed in any of claims 13 to 16,
characterized in that
the driving force used for the separation task is a partial pressure differential between the retentate side and the permeate side in the respective membrane separation stages, the partial pressure differential being generated by a compressor in the feed stream (5) and/or by a vacuum pump (15) in the second and/or third permeate stream (9) and/or (11) and/or by a permeate-side purge gas stream.

18. The process as claimed in claim 16 or 17,
characterized in that

the pressure of the permeate of the feed stream separation stage (1) is the same or increased relative to the ambient pressure, such that a partial pressure differential still exists between retentate and permeate of the permeate separation stage (3), and hence there is a driving force in the case that the permeate of the permeate separation stage (3) is at ambient pressure or reduced pressure is applied.

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.

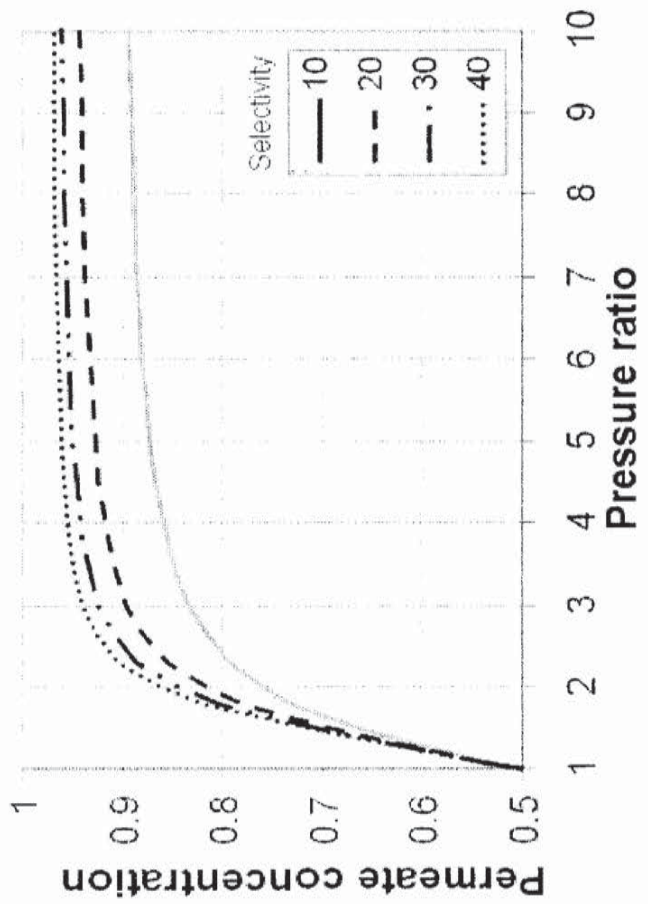


Fig. 1: Influence of the pressure ratio and of the selectivity on the separation outcome

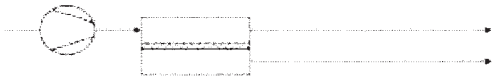


Fig. 2: One-stage membrane separation stage without recycling

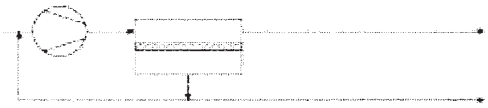


Fig. 3: One-stage membrane separation stage with recycling

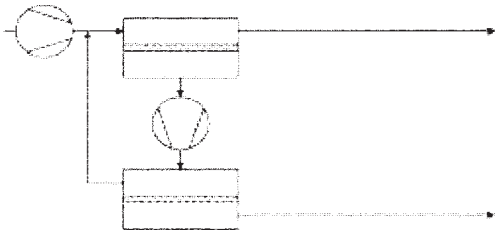


Fig. 4: Two-stage membrane separation stage with recompression and recycling

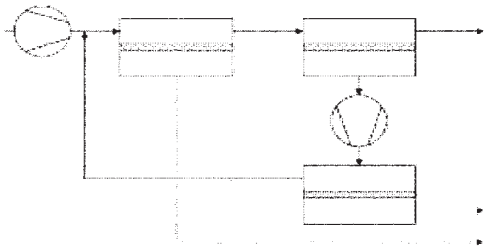


Fig. 5: Staged arrangement for retentate and permeate with recompression and recycling in the second retentate stage upstream of the first retentate stage

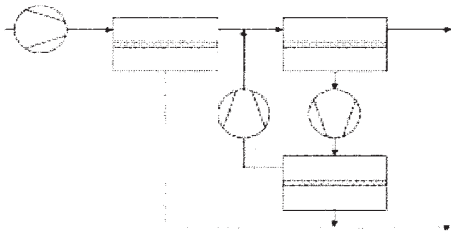


Fig. 6: Staged arrangement for retentate and permeate with recompression and recycling in the second retentate stage upstream of the second retentate stage

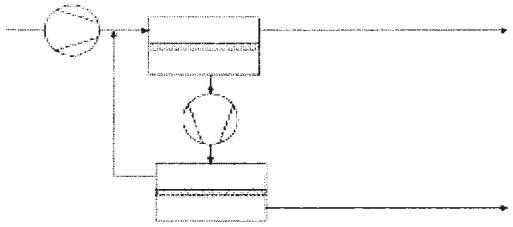


Fig. 7: Staged arrangement for permeate with recompression

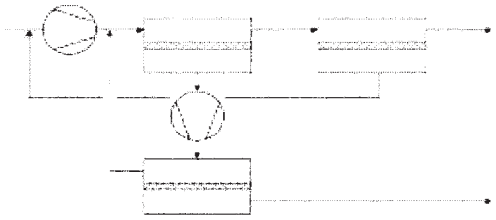


Fig. 8: Staged arrangement for retentate with permeate recycling from the second stage and staged arrangement for permeate with recompression

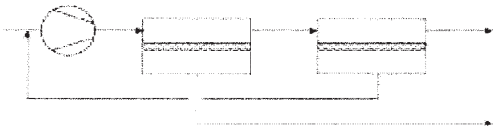


Fig. 9: Staged arrangement for retentate with permeate recycling from the second stage

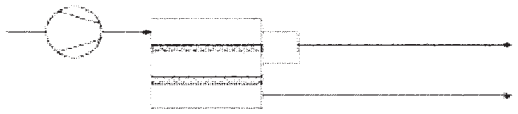


Fig. 10: Connection arrangement with internal staged arrangement for permeate

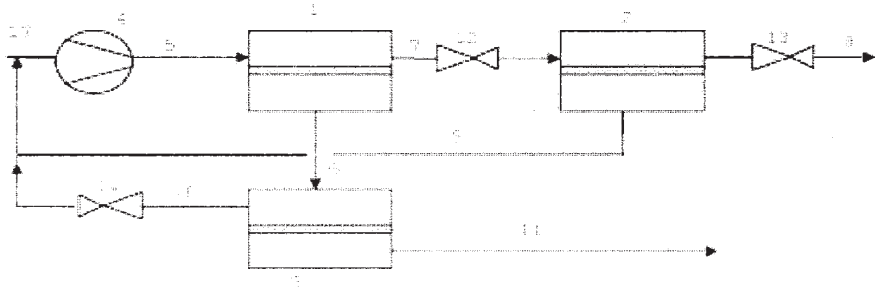


Fig. 11: Illustrative connection arrangement of several membrane modules according to invention

2010P00237WOUS

Declaration and Power of Attorney for Patent Application
Erklärung für Patentanmeldungen mit Vollmacht
German Language Declaration

Als nachstehend benannter Erfinder erkläre ich hiermit an Eides Statt:

daß mein Wohnsitz, meine Postanschrift und meine Staatsangehörigkeit den im nachstehenden nach meinem Namen aufgeführten Angaben entsprechen, daß ich nach bestem Wissen der ursprüngliche, erste und alleinige Erfinder (falls nachstehend nur ein Name angegeben ist) oder ein ursprünglicher, erster und Miterfinder (falls nachstehend mehrere Namen aufgeführt sind) des Gegenstandes bin, für den dieser Antrag gestellt wird und für den ein Patent für die Erfindung mit folgendem Titel beantragt wird:

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address and citizenship are as stated next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled.

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES

Deren Beschreibung:

☐ ist beigefügt

☐ wurde angemeldet am _____

unter der US-Anmeldenummer oder unter der Internationalen Anmeldenummer im Rahmen des Vertratgs über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT)

_____ und am

_____ Abgeändert (falls zutreffend).

the specification of which

☐ is attached hereto.

☒ was filed on 26 May 2011

as United States Application Number or PCT International Application Number

PCT/EP2011/058636 and was amended on

_____ (if applicable)

Ich bestätige hiermit, daß ich den Inhalt der oben angegebenen Patentanmeldung, einschließlich der Ansprüche, die eventuell durch einen oben erwähnten Zusatzantrag abgeändert wurde, durchgesehen und verstanden habe.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

Ich erkenne meine Pflicht zur Offenlegung jeglicher Informationen an, die zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Titel 37, Code of Federal Regulations, §1.56 von Belang sind, einschließlich, im Falle von Teilfortführungsanmeldungen, relevanter Informationen, die zwischen dem Hinterlegungsdatum der vorigen Anmeldung und dem nationalen bzw. PCT-internationalen Hinterlegungsdatum der Teilfortführungsanmeldung verfügbar wurden.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of the continuation-in-part application.

German Language Declaration

Ich beanspruche hiermit ausländische Prioritätsvorteile gemäß Title 35, US-Code, §119(a)-(d), bzw. §365(b) aller unten aufgeführten Auslandsanmeldungen für Patente oder Erfinderurkunden, oder §365(a) aller PCT internationalen Anmeldungen, welche wenigstens ein Land ausser den Vereinigten Staaten von Amerika benennen, und habe nachstehend durch ankreuzen sämtliche Auslandsanmeldungen für Patente bzw. Erfinderurkunden oder PCT internationale Anmeldungen angegeben, deren Anmeldetag dem der Anmeldung, für welche Priorität beansprucht wird, vorangeht.

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, §119 (a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or §365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application(s) (Frühere ausländische Anmeldungen)			Priority Claimed Priorität beansprucht	
10168121.1 (Number) (Nummer)	EP (Country) (Land)	01 July 2010 (Day/Month/Year Filed) (Tag/Monat/Jahr der Anmeldung)	☒ Yes Ja	☐ No Nein
(Number) (Nummer)	(Country) (Land)	(Day/Month/Year Filed) (Tag/Monat/Jahr der Anmeldung)	☐ Yes Ja	☐ No Nein

Ich Beanspruche hiermit Prioritätsvorteile unter Title 35, US-Code, §119(e) aller US-Hilfsanmeldungen wie unten aufgezählt.

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)	(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)

Ich beanspruche hiermit die mir unter Title 35, US-Code, §120 zustehenden Vorteile aller unten aufgeführten US-Patentanmeldungen bzw. §365(c) aller PCT internationalen Anmeldungen, welche die Vereinigten Staaten von Amerika benennen, und erkenne, insofern der Gegenstand eines jeden früheren Anspruchs dieser Patentanmeldung nicht in einer US-Patentanmeldung, bzw. PCT internationalen Anmeldung in in einer gemäß dem ersten Absatz von Title 35, US-Code, §112 vorgeschriebenen Art und Weise offenbart wurde, meine Pflicht zur Offenbarung jeglicher Informationen an, die zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 von Belang sind und die im Zeitraum zwischen dem Anmeldetag der früheren Patentanmeldung und dem nationalen oder im Rahmen des Vertrags über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesen (PCT) gültigen internationalen Anmeldetags bekannt geworden sind.

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §120 of any United States application(s), or §365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, §112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of this application.

(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)	(Status: Patented, Pending, Abandoned) (Status: patentiert, schwebend, aufgegeben)
(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)	(Status: Patented, Pending, Abandoned) (Status: patentiert, schwebend, aufgegeben)

Ich erkläre hiermit, daß alle in der vorliegenden Erklärung von mir gemachten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen der Wahrheit entsprechen, und ferner daß ich diese eidesstattliche Erklärung in Kenntnis dessen ablege, daß wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben oder dergleichen gemäß §1001, Title 18 des US-Code strafbar sind und mit Geldstrafe und/oder Gefängnis bestraft werden können und daß derartige wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben die Rechtswirksamkeit der vorliegenden Patentanmeldung oder eines aufgrund deren erteilten Patentes gefährden können.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

German Language Declaration

VERTRETUNGSVOLLMACHT: Als benannter Erfinder beauftrage ich hiermit den (die) nachstehend aufgeführten Patentanwalt (Patentanwälte) und/oder Vertreter mit der Verfolgung der vorliegenden Patentanmeldung sowie mit der Abwicklung aller damit verbundenen Angelegenheiten vor dem US-Patent- und Markenamt: *(Name(n) und Registrationsnummer(n) auflisten)*

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith: (list name and registration number)

The Practitioners Associated With Customer Number

22850

Postanschrift:

Send Correspondence to:

The Address Associated With Customer Number

22850

Telefonische Auskünfte: *(Name und Telefonnummer)*

Direct Telephone calls to: (name and telephone number)

(703) 413-3000

Vor- und Zuname des einzigen oder ersten Erfinders	Full name of sole or first inventor Dr. Markus UNGERANK
Unterschrift des Erfinders Datum Markus Ungerank 2012-11-08	Inventor's signature Date Markus Ungerank 2012-11-08
Wohnsitz	Residence Perg, Austria
Staatsangehörigkeit	Citizenship AT
Postanschrift	Mailing Address Münzbacherstraße 22, 4320 Perg, Austria

Vor- und Zuname des zweiten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of second joint inventor, If any Dr. Goetz BAUMGARTEN
Unterschrift des zweiten Erfinders Datum	Second inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Haltern am See, Germany
Staatsangehörigkeit	Citizenship DE
Postanschrift	Mailing Address Reinhard-Freericks-Str. 20, 45721 Haltern am See, Germany

Vor- und Zuname des dritten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of third joint inventor, If any Markus PRISKE
Unterschrift des dritten Erfinders Datum	Third inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Düsseldorf, Germany
Staatsangehörigkeit	Citizenship DE
Postanschrift	Mailing Address Am Königshof 13, 40472 Düsseldorf, Germany

German Language Declaration

Vor- und Zuname des vierten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of fourth joint inventor, If any Dr. Harald ROEGL
Unterschrift des vierten Erfinders Datum	Fourth inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Wallern an der Trattnach, Austria
Staatsangehörigkeit	Citizenship AT
Postanschrift	Mailing Address Mühlbachgasse 20, 4702 Wallern an der Trattnach, Austria

(OSMMN 09/2005)

2010P00237WOUS

Declaration and Power of Attorney for Patent Application
Erklärung für Patentanmeldungen mit Vollmacht
German Language Declaration

Als nachstehend benannter Erfinder erkläre ich hiermit an Eides Statt:

daß mein Wohnsitz, meine Postanschrift und meine Staatsangehörigkeit den im nachstehenden nach meinem Namen aufgeführten Angaben entsprechen, daß ich nach bestem Wissen der ursprüngliche, erste und alleinige Erfinder (falls nachstehend nur ein Name angegeben ist) oder ein ursprünglicher, erster und Miterfinder (falls nachstehend mehrere Namen aufgeführt sind) des Gegenstandes bin, für den dieser Antrag gestellt wird und für den ein Patent für die Erfindung mit folgendem Titel beantragt wird:

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address and citizenship are as stated next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled.

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES

Deren Beschreibung:

☐ ist beigefügt

☐ wurde angemeldet am _____

unter der US-Anmeldenummer oder unter der Internationalen Anmeldenummer im Rahmen des Vertratgs über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT)

_____ und am

_____ Abgeändert (falls zutreffend).

the specification of which

☐ is attached hereto.

☒ was filed on 26 May 2011

as United States Application Number or PCT International Application Number

PCT/EP2011/058636 and was amended on

_____ (if applicable)

Ich bestätige hiermit, daß ich den Inhalt der oben angegebenen Patentanmeldung, einschließlich der Ansprüche, die eventuell durch einen oben erwähnten Zusatzantrag abgeändert wurde, durchgesehen und verstanden habe.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

Ich erkenne meine Pflicht zur Offenlegung jeglicher Informationen an, die zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Titel 37, Code of Federal Regulations, §1.56 von Belang sind, einschließlich, im Falle von Teilfortführungsanmeldungen, relevanter Informationen, die zwischen dem Hinterlegungsdatum der vorigen Anmeldung und dem nationalen bzw. PCT-internationalen Hinterlegungsdatum der Teilfortführungsanmeldung verfügbar wurden.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of the continuation-in-part application.

German Language Declaration

Ich beanspruche hiermit ausländische Prioritätsvorteile gemäß Title 35, US-Code, §119(a)-(d), bzw. §365(b) aller unten aufgeführten Auslandsanmeldungen für Patente oder Erfinderurkunden, oder §365(a) aller PCT internationalen Anmeldungen, welche wenigstens ein Land ausser den Vereinigten Staaten von Amerika benennen, und habe nachstehend durch ankreuzen sämtliche Auslandsanmeldungen für Patente bzw. Erfinderurkunden oder PCT internationale Anmeldungen angegeben, deren Anmeldetag dem der Anmeldung, für welche Priorität beansprucht wird, vorangeht.

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, §119 (a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or §365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application(s)
(Frühere ausländische Anmeldungen)

(Number) (Nummer)	(Country) (Land)	(Day/Month/Year Filed) (Tag/Monat/Jahr der Anmeldung)	Priority Claimed Priorität beansprucht Yes / Ja	No / Nein
10168121.1	EP	01 July 2010	☒	☐
			☐	☐

Ich Beanspruche hiermit Prioritätsvorteile unter Title 35, US-Code, §119(e) aller US-Hilfsanmeldungen wie unten aufgezählt.

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)

Ich beanspruche hiermit die mir unter Title 35, US-Code, §120 zustehenden Vorteile aller unten aufgeführten US-Patentanmeldungen bzw. §365(c) aller PCT internationalen Anmeldungen, welche die Vereinigten Staaten von Amerika benennen, und erkenne, insofern der Gegenstand eines jeden früheren Anspruchs dieser Patentanmeldung nicht in einer US-Patentanmeldung, bzw. PCT internationalen Anmeldung in in einer gemäß dem ersten Absatz von Title 35, US-Code, §112 vorgeschriebenen Art und Weise offenbart wurde, meine Pflicht zur Offenbarung jeglicher Informationen an, die zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 von Belang sind und die im Zeitraum zwischen dem Anmeldetag der früheren Patentanmeldung und dem nationalen oder im Rahmen des Vertrags über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesen (PCT) gültigen internationalen Anmeldetags bekannt geworden sind.

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §120 of any United States application(s), or §365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, §112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of this application.

(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)	(Status: Patented, Pending, Abandoned) (Status: patentiert, schwebend, aufgegeben)

Ich erkläre hiermit, daß alle in der vorliegenden Erklärung von mir gemachten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen der Wahrheit entsprechen, und ferner daß ich diese eidesstattliche Erklärung in Kenntnis dessen ablege, daß wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben oder dergleichen gemäß §1001, Title 18 des US-Code strafbar sind und mit Geldstrafe und/oder Gefängnis bestraft werden können und daß derartige wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben die Rechtswirksamkeit der vorliegenden Patentanmeldung oder eines aufgrund deren erteilten Patentes gefährden können.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

German Language Declaration

VERTRETUNGSVOLLMACHT: Als benannter Erfinder beauftrage ich hiermit den (die) nachstehend aufgeführten Patentanwalt (Patentanwälte) und/oder Vertreter mit der Verfolgung der vorliegenden Patentanmeldung sowie mit der Abwicklung aller damit verbundenen Angelegenheiten vor dem US-Patent- und Markenamt: *(Name(n) und Registrationsnummer(n) auflisten)*

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith: (list name and registration number)

The Practitioners Associated With Customer Number

22850

Postanschrift:

Send Correspondence to:

The Address Associated With Customer Number

22850

Telefonische Auskünfte: *(Name und Telefonnummer)*

Direct Telephone calls to: (name and telephone number)

(703) 413-3000

Vor- und Zuname des einzigen oder ersten Erfinders	Full name of sole or first inventor Dr. Markus UNGERANK
Unterschrift des Erfinders Datum	Inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Perg, Austria
Staatsangehörigkeit	Citizenship AT
Postanschrift	Mailing Address Münzbacherstraße 22, 4320 Perg, Austria

Vor- und Zuname des zweiten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of second joint inventor, If any Dr. Goetz BAUMGARTEN
Unterschrift des zweiten Erfinders Datum	Second inventor's signature Date 09. Nov. 2012
Wohnsitz	Residence Haltern am See, Germany
Staatsangehörigkeit	Citizenship DE
Postanschrift	Mailing Address Reinhard-Freericks-Str. 20, 45721 Haltern am See, Germany

Vor- und Zuname des dritten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of third joint inventor, If any Markus PRISKE
Unterschrift des dritten Erfinders Datum	Third inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Düsseldorf, Germany
Staatsangehörigkeit	Citizenship DE
Postanschrift	Mailing Address Am Königshof 13, 40472 Düsseldorf, Germany

German Language Declaration

Vor- und Zuname des vierten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of fourth joint inventor, If any Dr. Harald ROEGL
Unterschrift des vierten Erfinders Datum	Fourth inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Wallern an der Trattnach, Austria
Staatsangehörigkeit	Citizenship AT
Postanschrift	Mailing Address Mühlbachgasse 20, 4702 Wallern an der Trattnach, Austria

(OSMMN 09/2005)

2010P00237WOUS

Declaration and Power of Attorney for Patent Application
Erklärung für Patentanmeldungen mit Vollmacht
German Language Declaration

Als nachstehend benannter Erfinder erkläre ich hiermit an Eides Statt:

daß mein Wohnsitz, meine Postanschrift und meine Staatsangehörigkeit den im nachstehenden nach meinem Namen aufgeführten Angaben entsprechen, daß ich nach bestem Wissen der ursprüngliche, erste und alleinige Erfinder (falls nachstehend nur ein Name angegeben ist) oder ein ursprünglicher, erster und Miterfinder (falls nachstehend mehrere Namen aufgeführt sind) des Gegenstandes bin, für den dieser Antrag gestellt wird und für den ein Patent für die Erfindung mit folgendem Titel beantragt wird:

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address and citizenship are as stated next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled.

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES

Deren Beschreibung:

☐ ist beigefügt

☐ wurde angemeldet am _____

unter der US-Anmeldenummer oder unter der Internationalen Anmeldenummer im Rahmen des Vertratgs über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT)

_____ und am

_____ Abgeändert (falls zutreffend).

the specification of which

☐ is attached hereto.

☒ was filed on 26 May 2011

as United States Application Number or PCT International Application Number

PCT/EP2011/058636 and was amended on

_____ (if applicable)

Ich bestätige hiermit, daß ich den Inhalt der oben angegebenen Patentanmeldung, einschließlich der Ansprüche, die eventuell durch einen oben erwähnten Zusatzantrag abgeändert wurde, durchgesehen und verstanden habe.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

Ich erkenne meine Pflicht zur Offenlegung jeglicher Informationen an, die zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Titel 37, Code of Federal Regulations, §1.56 von Belang sind, einschließlich, im Falle von Teilfortführungsanmeldungen, relevanter Informationen, die zwischen dem Hinterlegungsdatum der vorigen Anmeldung und dem nationalen bzw. PCT-internationalen Hinterlegungsdatum der Teilfortführungsanmeldung verfügbar wurden.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of the continuation-in-part application.

German Language Declaration

Ich beanspruche hiermit ausländische Prioritätsvorteile gemäß Title 35, US-Code, §119(a)-(d), bzw. §365(b) aller unten aufgeführten Auslandsanmeldungen für Patente oder Erfinderurkunden, oder §365(a) aller PCT internationalen Anmeldungen, welche wenigstens ein Land ausser den Vereinigten Staaten von Amerika benennen, und habe nachstehend durch ankreuzen sämtliche Auslandsanmeldungen für Patente bzw. Erfinderurkunden oder PCT internationale Anmeldungen angegeben, deren Anmeldetag dem der Anmeldung, für welche Priorität beansprucht wird, vorangeht.

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, §119 (a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or §365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application(s) (Frühere ausländische Anmeldungen)			Priority Claimed Priorität beansprucht
10168121.1 (Number) (Nummer)	EP (Country) (Land)	01 July 2010 (Day/Month/Year Filed) (Tag/Monat/Jahr der Anmeldung)	☒ Yes / Ja ☐ No / Nein
(Number) (Nummer)	(Country) (Land)	(Day/Month/Year Filed) (Tag/Monat/Jahr der Anmeldung)	☐ Yes / Ja ☐ No / Nein

Ich Beanspruche hiermit Prioritätsvorteile unter Title 35, US-Code, §119(e) aller US-Hilfsanmeldungen wie unten aufgezählt.

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)	(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)

Ich beanspruche hiermit die mir unter Title 35, US-Code, §120 zustehenden Vorteile aller unten aufgeführten US-Patentanmeldungen bzw. §365(c) aller PCT internationalen Anmeldungen, welche die Vereinigten Staaten von Amerika benennen, und erkenne, insofern der Gegenstand eines jeden früheren Anspruchs dieser Patentanmeldung nicht in einer US-Patentanmeldung, bzw. PCT internationalen Anmeldung in in einer gemäß dem ersten Absatz von Title 35, US-Code, §112 vorgeschriebenen Art und Weise offenbart wurde, meine Pflicht zur Offenbarung jeglicher Informationen an, die zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 von Belang sind und die im Zeitraum zwischen dem Anmeldetag der früheren Patentanmeldung und dem nationalen oder im Rahmen des Vertrags über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesen (PCT) gültigen internationalen Anmeldetags bekannt geworden sind.

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §120 of any United States application(s), or §365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, §112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of this application.

(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)	(Status: Patented, Pending, Abandoned) (Status: patentiert, schwebend, aufgegeben)
(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)	(Status: Patented, Pending, Abandoned) (Status: patentiert, schwebend, aufgegeben)

Ich erkläre hiermit, daß alle in der vorliegenden Erklärung von mir gemachten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen der Wahrheit entsprechen, und ferner daß ich diese eidesstattliche Erklärung in Kenntnis dessen ablege, daß wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben oder dergleichen gemäß §1001, Title 18 des US-Code strafbar sind und mit Geldstrafe und/oder Gefängnis bestraft werden können und daß derartige wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben die Rechtswirksamkeit der vorliegenden Patentanmeldung oder eines aufgrund deren erteilten Patentes gefährden können.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

German Language Declaration

VERTRETUNGSVOLLMACHT: Als benannter Erfinder beauftrage ich hiermit den (die) nachstehend aufgeführten Patentanwalt (Patentanwälte) und/oder Vertreter mit der Verfolgung der vorliegenden Patentanmeldung sowie mit der Abwicklung aller damit verbundenen Angelegenheiten vor dem US-Patent- und Markenamt: *(Name(n) und Registrationsnummer(n) auflisten)*

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith: (list name and registration number)

The Practitioners Associated With Customer Number

22850

Postanschrift:

Send Correspondence to:

The Address Associated With Customer Number

22850

Telefonische Auskünfte: *(Name und Telefonnummer)*

Direct Telephone calls to: (name and telephone number)

(703) 413-3000

Vor- und Zuname des einzigen oder ersten Erfinders	Full name of sole or first inventor Dr. Markus UNGERANK
Unterschrift des Erfinders Datum	Inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Perg, Austria
Staatsangehörigkeit	Citizenship AT
Postanschrift	Mailing Address Münzbacherstraße 22, 4320 Perg, Austria

Vor- und Zuname des zweiten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of second joint inventor, If any Dr. Goetz BAUMGARTEN
Unterschrift des zweiten Erfinders Datum	Second inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Haltern am See, Germany
Staatsangehörigkeit	Citizenship DE
Postanschrift	Mailing Address Reinhard-Freericks-Str. 20, 45721 Haltern am See, Germany

Vor- und Zuname des dritten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of third joint inventor, If any Markus PRISKE
Unterschrift des dritten Erfinders Datum	Third inventor's signature Date 25.10.2012
Wohnsitz	Residence Düsseldorf, Germany
Staatsangehörigkeit	Citizenship DE
Postanschrift	Mailing Address Am Königshof 13, 40472 Düsseldorf, Germany

German Language Declaration

Vor- und Zuname des vierten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of fourth joint inventor, If any Dr. Harald ROEGL
Unterschrift des vierten Erfinders Datum	Fourth inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Wallern an der Trattnach, Austria
Staatsangehörigkeit	Citizenship AT
Postanschrift	Mailing Address Mühlbachgasse 20, 4702 Wallern an der Trattnach, Austria

(OSMMN 09/2005)

2010P00237WOUS

Declaration and Power of Attorney for Patent Application
Erklärung für Patentanmeldungen mit Vollmacht
German Language Declaration

Als nachstehend benannter Erfinder erkläre ich hiermit an Eides Statt:

daß mein Wohnsitz, meine Postanschrift und meine Staatsangehörigkeit den im nachstehenden nach meinem Namen aufgeführten Angaben entsprechen, daß ich nach bestem Wissen der ursprüngliche, erste und alleinige Erfinder (falls nachstehend nur ein Name angegeben ist) oder ein ursprünglicher, erster und Miterfinder (falls nachstehend mehrere Namen aufgeführt sind) des Gegenstandes bin, für den dieser Antrag gestellt wird und für den ein Patent für die Erfindung mit folgendem Titel beantragt wird:

As a below named inventor, I hereby declare that:

My residence, mailing address and citizenship are as stated next to my name.

I believe I am the original, first and sole inventor (if only one name is listed below) or an original, first and joint inventor (if plural names are listed below) of the subject matter which is claimed and for which a patent is sought on the invention entitled.

PROCESS FOR SEPARATION OF GASES

Deren Beschreibung:

☐ ist beigefügt

☐ wurde angemeldet am _____

unter der US-Anmeldenummer oder unter der Internationalen Anmeldenummer im Rahmen des Vertratgs über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesens (PCT)

_____ und am

_____ Abgeändert (falls zutreffend).

the specification of which

☐ is attached hereto.

☒ was filed on 26 May 2011

as United States Application Number or PCT International Application Number

PCT/EP2011/058636 and was amended on

_____ (if applicable)

Ich bestätige hiermit, daß ich den Inhalt der oben angegebenen Patentanmeldung, einschließlich der Ansprüche, die eventuell durch einen oben erwähnten Zusatzantrag abgeändert wurde, durchgesehen und verstanden habe.

I hereby state that I have reviewed and understand the contents of the above identified specification, including the claims, as amended by any amendment referred to above.

Ich erkenne meine Pflicht zur Offenlegung jeglicher Informationen an, die zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Titel 37, Code of Federal Regulations, §1.56 von Belang sind, einschließlich, im Falle von Teilfortführungsanmeldungen, relevanter Informationen, die zwischen dem Hinterlegungsdatum der vorigen Anmeldung und dem nationalen bzw. PCT-internationalen Hinterlegungsdatum der Teilfortführungsanmeldung verfügbar wurden.

I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56, including for continuation-in-part applications, material information which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of the continuation-in-part application.

German Language Declaration

Ich beanspruche hiermit ausländische Prioritätsvorteile gemäß Title 35, US-Code, §119(a)-(d), bzw. §365(b) aller unten aufgeführten Auslandsanmeldungen für Patente oder Erfinderurkunden, oder §365(a) aller PCT internationalen Anmeldungen, welche wenigstens ein Land ausser den Vereinigten Staaten von Amerika benennen, und habe nachstehend durch ankreuzen sämtliche Auslandsanmeldungen für Patente bzw. Erfinderurkunden oder PCT internationale Anmeldungen angegeben, deren Anmeldetag dem der Anmeldung, für welche Priorität beansprucht wird, vorangeht.

I hereby claim foreign priority under Title 35, United States Code, §119 (a)-(d) or 365(b) of any foreign application(s) for patent or inventor's certificate, or §365(a) of any PCT International application which designated at least one country other than the United States, listed below and have also identified below, by checking the box, any foreign application for patent or inventor's certificate, or PCT International application having a filing date before that of the application on which priority is claimed.

Prior Foreign Application(s)
(Frühere ausländische Anmeldungen)

(Number) (Nummer)	(Country) (Land)	(Day/Month/Year Filed) (Tag/Monat/Jahr der Anmeldung)	Priority Claimed Priorität beansprucht
10168121.1	EP	01 July 2010	☒ Yes / Ja ☐ No / Nein
			☐ Yes / Ja ☐ No / Nein

Ich Beanspruche hiermit Prioritätsvorteile unter Title 35, US-Code, §119(e) aller US-Hilfsanmeldungen wie unten aufgezählt.

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §119(e) of any United States provisional application(s) listed below.

(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)

Ich beanspruche hiermit die mir unter Title 35, US-Code, §120 zustehenden Vorteile aller unten aufgeführten US-Patentanmeldungen bzw. §365(c) aller PCT internationalen Anmeldungen, welche die Vereinigten Staaten von Amerika benennen, und erkenne, insofern der Gegenstand eines jeden früheren Anspruchs dieser Patentanmeldung nicht in einer US-Patentanmeldung, bzw. PCT internationalen Anmeldung in in einer gemäß dem ersten Absatz von Title 35, US-Code, §112 vorgeschriebenen Art und Weise offenbart wurde, meine Pflicht zur Offenbarung jeglicher Informationen an, die zur Prüfung der Patentfähigkeit in Einklang mit Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 von Belang sind und die im Zeitraum zwischen dem Anmeldetag der früheren Patentanmeldung und dem nationalen oder im Rahmen des Vertrags über die Zusammenarbeit auf dem Gebiet des Patentwesen (PCT) gültigen internationalen Anmeldetags bekannt geworden sind.

I hereby claim the benefit under Title 35, United States Code, §120 of any United States application(s), or §365(c) of any PCT International application designating the United States, listed below and, insofar as the subject matter of each of the claims of this application is not disclosed in the prior United States or PCT International application in the manner provided by the first paragraph of Title 35, United States Code, §112, I acknowledge the duty to disclose information which is material to patentability as defined in Title 37, Code of Federal Regulations, §1.56 which became available between the filing date of the prior application and the national or PCT International filing date of this application.

(Application No.) (Aktenzeichen)	(Filing Date) (Anmeldetag)	(Status: Patented, Pending, Abandoned) (Status: patentiert, schwebend, aufgegeben)

Ich erkläre hiermit, daß alle in der vorliegenden Erklärung von mir gemachten Angaben nach bestem Wissen und Gewissen der Wahrheit entsprechen, und ferner daß ich diese eidesstattliche Erklärung in Kenntnis dessen ablege, daß wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben oder dergleichen gemäß §1001, Title 18 des US-Code strafbar sind und mit Geldstrafe und/oder Gefängnis bestraft werden können und daß derartige wissentlich und vorsätzlich falsche Angaben die Rechtswirksamkeit der vorliegenden Patentanmeldung oder eines aufgrund deren erteilten Patentes gefährden können.

I hereby declare that all statements made herein of my own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under Section 1001 of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issued thereon.

German Language Declaration

VERTRETUNGSVOLLMACHT: Als benannter Erfinder beauftrage ich hiermit den (die) nachstehend aufgeführten Patentanwalt (Patentanwälte) und/oder Vertreter mit der Verfolgung der vorliegenden Patentanmeldung sowie mit der Abwicklung aller damit verbundenen Angelegenheiten vor dem US-Patent- und Markenamt: *(Name(n) und Registrationsnummer(n) auflisten)*

POWER OF ATTORNEY: As a named inventor, I hereby appoint the following attorney(s) and/or agent(s) to prosecute this application and transact all business in the Patent and Trademark Office connected therewith: (list name and registration number)

The Practitioners Associated With Customer Number
22850

Postanschrift:

Send Correspondence to:

The Address Associated With Customer Number
22850

Telefonische Auskünfte: *(Name und Telefonnummer)*

Direct Telephone calls to: (name and telephone number)

(703) 413-3000

Vor- und Zuname des einzigen oder ersten Erfinders	Full name of sole or first inventor Dr. Markus UNGERANK
Unterschrift des Erfinders Datum	Inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Perg, Austria
Staatsangehörigkeit	Citizenship AT
Postanschrift	Mailing Address Münzbacherstraße 22, 4320 Perg, Austria

Vor- und Zuname des zweiten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of second joint inventor, If any Dr. Goetz BAUMGARTEN
Unterschrift des zweiten Erfinders Datum	Second inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Haltern am See, Germany
Staatsangehörigkeit	Citizenship DE
Postanschrift	Mailing Address Reinhard-Freericks-Str. 20, 45721 Haltern am See, Germany

Vor- und Zuname des dritten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of third joint inventor, If any Markus PRISKE
Unterschrift des dritten Erfinders Datum	Third inventor's signature Date
Wohnsitz	Residence Düsseldorf, Germany
Staatsangehörigkeit	Citizenship DE
Postanschrift	Mailing Address Am Königshof 13, 40472 Düsseldorf, Germany

German Language Declaration

Vor- und Zuname des vierten Miterfinders (falls zutreffend)	Full name of fourth joint inventor, If any Dr. Harald ROEGL
Unterschrift des vierten Erfinders Datum	Fourth inventor's signature Date 09. Nov. 2012
Wohnsitz	Residence Wallern an der Trattnach, Austria
Staatsangehörigkeit	Citizenship AT
Postanschrift	Mailing Address Mühlbachgasse 20, 4702 Wallern an der Trattnach, Austria

(OSMMN 09/2005)

Docket No. 408824US99PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF:	Markus UNGERANK, et al.	
SERIAL NO:	New U.S. PCT Application Based on PCT/EP11/58636	GAU:
FILED:	Herewith	EXAMINER:
FOR:	PROCESS FOR SEPARATION OF GASES	

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).

RELATED CASES

☐ Attached is a list of applicant's pending application(s), published application(s) or issued patent(s) which may be related to the present application. In accordance with the waiver of 37 CFR 1.98 dated September 21, 2004, copies of the cited pending applications are not provided. Cited published and/or issued patents, if any, are listed on the attached PTO form 1449.

☐ 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, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, L.L.P.

Richard L. Treanor
Registration No. 36,379

James H. Knebel
Registration No. 22,630

Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number
22850

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

Form PTO 1449 (Modified)	U.S. DEPARTMENT OF COMMERCE PATENT AND TRADEMARK OFFICE	ATTY DOCKET NO.	SERIAL NO.
		408824US99PCT	New U.S. PCT Application Based on PCT/EP11/58636
LIST OF REFERENCES CITED BY APPLICANT		APPLICANT	
		Markus UNGERANK, et al.	
		FILING DATE	GROUP
		Herewith	

U.S. PATENT DOCUMENTS

EXAMINER INITIAL		DOCUMENT NUMBER	DATE	NAME	CLASS	SUB CLASS	FILING DATE IF APPROPRIATE
	AA	6 565 626	05/20/2003	BAKER et al.			
	AB	6 168 649	01/02/2001	JENSVOLD et al.			
	AC	2006 0196355	09/07/2006	EKINER et al.			
	AD	5 919 285	07/06/1999	LI et al.			
	AE	6 180 008	01/30/2001	WHITE			
	AF						
	AG						
	AH						
	AI						
	AJ						
	AK						
	AL						
	AM						
	AN						

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

		DOCUMENT NUMBER	DATE	COUNTRY	TRANSLATION YES	TRANSLATION NO
	AO	00 06293	02/10/2000	WO (Equivalent of US 6 180 008)		NO
	AP	2011 009919	01/27/2011	WO (with English abstract)		NO
	AQ					
	AR					
	AS					
	AT					
	AU					
	AV					

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

	AW	BAKER, R., et al., "Natural Gas Processing with Membranes: An Overview," Industrial and Engineering Chemistry Research, Vol. 47, No. 7, Pages 2109-2121, (April 2, 2008) XP 002612501
	AX	International Search Report Issued September 20, 2011 in PCT/EP11/58636 Filed May 26, 2011
	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.

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)

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)

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	

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

PCT WORLD INTELLECTUAL PROPERTY ORGANIZATION
International Bureau

INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(51) International Patent Classification 7 :
B01D 71/64, 61/02, 69/12, C10G 31/11

A1

(11) International Publication Number: **WO 00/06293**

(43) International Publication Date: 10 February 2000 (10.02.00)

(21) International Application Number: PCT/US99/15603

(22) International Filing Date: 12 July 1999 (12.07.99)

(30) Priority Data:
09/126,261 30 July 1998 (30.07.98) US

(71) Applicant: W. R. GRACE & CO.–CONN. [US/US]; 1114 Avenue of the Americas, New York, NY 10036 (US).

(72) Inventor: WHITE, Lloyd, Steven; 5070 Summer Day Lane, Columbia, MD 21044 (US).

(74) Agent: MAGGIO, Robert, A.; W. R. Grace & Co.–Conn., 7500 Grace Drive, Columbia, MD 21044 (US).

(81) Designated States: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published
With international search report.

(54) Title: POLYIMIDE MEMBRANES FOR RECOVERY OF AROMATIC SOLVENTS UNDER HYPERFILTRATION CONDITIONS

(57) Abstract

Symmetric hyperfiltration membranes and their method of preparation and use are disclosed. The membranes are fashioned from polyimides and conditioned with a lubricating oil. Permselective separation of aromatic hydrocarbons from non–aromatic hydrocarbons in a feed stream may be accomplished using the membranes under hyperfiltration conditions.

BNSDOCID: <WO_____0006293A1_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_____0006293A1_I_>

POLYIMIDE MEMBRANES FOR RECOVERY OF AROMATIC SOLVENTS UNDER HYPERFILTRATION CONDITIONS

FIELD OF THE INVENTION

The present invention relates to improved asymmetric membranes fashioned from a polyimide and the method of preparing the membranes. The invention also relates to the method of using the membranes for the separation of aromatic hydrocarbons from non-aromatic hydrocarbons under hyperfiltration conditions.

Of particular interest, the membranes are useful for the recovery of aromatic hydrocarbons, i.e. toluene, having a high purity from process streams containing aromatic and non-aromatic hydrocarbons during a commercial process for the production of aromatic hydrocarbons.

BACKGROUND OF THE INVENTION

The separation of aromatics from non-aromatics is useful in upgrading aromatics containing streams in petroleum refineries, such streams including, naphtha streams, heavy catalytic naphtha streams, intermediate catalytic naphtha streams, light aromatic streams and reformate streams, and in chemical operations for the recovery of aromatics such as benzene, toluene, xylenes, naphthalene, etc.

The use of membranes to separate aromatics from saturates has long been pursued by the scientific and industrial community. Methods of membrane separation include hyperfiltration (also known as reverse osmosis in aqueous separations), pervaporation and perstraction. Pervaporation relies on vacuum on the permeate side to evaporate the permeate from the surface of the membrane and maintain the concentration gradient driving force which drives the separation process. In perstraction, the permeate molecules in the feed diffuse into the membrane film, migrate through the film and reemerge on

the permeate side under the influence of a concentration gradient. A sweep flow of liquid or gas is used on the permeate side of the membrane to maintain the concentration gradient driving force. In contrast, hyperfiltration does not require the use of external forces on the permeate side of the membrane, but drives the separation through application of a pressure gradient.

Membrane separation of aromatics from saturates has been the subject of numerous patents.

U.S. Patent No. 3,370,102 describes a general process for separating a feed into a permeate stream and a retentate stream and utilizes a sweep liquid to remove the permeate from the face of the membrane to thereby maintain the concentration gradient driving force. The process can be used to separate a wide variety of mixtures including various petroleum fractions, naphthas, oils, hydrocarbon mixtures. Expressly recited is the separation of aromatics from kerosene.

U.S. Patent No. 2,958,656 teaches the separation of hydrocarbons by type, i.e., aromatic, unsaturated, saturated, by permeating a portion of the mixture through a non-porous cellulose ether membrane and removing permeate from the permeate side of the membrane using a sweep gas or liquid. Feeds include hydrocarbon mixtures, naphtha (including virgin naphtha, naphtha from thermal or catalytic cracking, etc.).

U.S. Patent No. 2,930,754 teaches a method for separating hydrocarbons e.g., aromatic and/or olefins from gasoline boiling range mixtures, by the selective permeation of the aromatic through certain cellulose ester non-porous membranes. The permeated hydrocarbons are continuously removed from the permeate zone using a sweep gas or liquid.

U.S. Patent No. 4,115,465 teaches the use of polyurethane membranes to selectively separate aromatics from saturates via pervaporation.

U.S. Patent No. 4,929,358 teaches the use of polyurethane membranes for the separation of aromatics from non-aromatics. Permeation is conducted

under pervaporation, perstraction, reverse osmosis, or dialysis conditions. None of the experimental results reported in this patent were obtained under reverse osmosis conditions.

Polyimide membranes have been used for the separation of aromatics. U.S. Patent 4,571,444 teaches the separation of alkylaromatics from aromatic solvents using a polyimide polymer membrane. The polyimide membrane of choice was an asymmetric polyimide polymer membrane prepared from a fully imidized, highly aromatic polyimide copolymer. Permeation was performed under reverse osmosis conditions.

U.S. Patent 4,532,029 discloses the use of an asymmetric polyimide membrane for the separation of aromatics from lower aromatic middle distillate feeds. Permeation of the feeds in the presence of a light polar solvent, e.g., acetonitrile, was required to obtain permeates having a high aromatic content, i.e., greater than 86%.

The majority of investigations for aromatic/non-aromatic separations have heretoafore involved pervaporation or perstraction separation techniques. This is probably due to reports of prior literature that very high operational pressures are required in hyperfiltration to reach a equivalent performance achievable by pervaporation and perstraction processes. Unfortunately, pervaporation and perstraction separation systems are higher cost than a hyperfiltration system due to expenses associated with vacuum, refrigeration and heat transfer systems.

Consequently, it is an advantage of this invention to provide improved asymmetric polyimide membranes for the separation of aromatic hydrocarbons from non-aromatic hydrocarbons in a feed stream by hyperfiltration. It is also an advantage of this invention to provide a method of preparing the membrane by a phase inversion technique, which method permits variations in processing conditions to optimize the selective permeation of aromatic hydrocarbons through the membranes in the presence of non-aromatic hydrocarbons.

Another advantage of the invention is to provide a membrane useful in a process of separating aromatic hydrocarbons as described in copending Application Serial No. 126,256, filed July 30, 1998, entitled "Recovery of Aromatic Hydrocarbons Using Lubricating Oil-Conditioned Membranes", Mobil Attorney Docket No.10043-1, filed on even date herewith.

Other facets and advantages of the present invention will be apparent from the ensuing description and the appended claims.

SUMMARY OF THE INVENTION

Improved asymmetric membranes which have high selectivity to permeate aromatic hydrocarbons in the presence of non-aromatic hydrocarbons under hyperfiltration conditions have been found. The membranes are prepared from a polyimide by a phase inversion technique and are thereafter treated with a lubricating oil to condition the membranes. Membranes in accordance with the invention exhibit over 30% rejection of the non-aromatic hydrocarbon materials at a commercially adequate flow rate in a temperature range of about -20 to 150° C.

Using the membranes of the invention, permselective separation of aromatic hydrocarbons from non-aromatic hydrocarbons in a feed stream may be accomplished by hyperfiltration with sufficient flux and selectivity to offer improved economics over pervaporation conditions. However, it is not intended to limit the use of the membranes to hyperfiltration mode of operation.

A process for using the membrane of the present invention is disclosed in co-pending Application Serial No. 126,256, filed July 30, 1998, entitled "Recovery of Aromatic Hydrocarbons Using Lubricating Oil Conditioned Membranes", Mobil Attorney Docket No. 10043-1, filed on even date herewith.

BNSDOCID: <WO_____0006293A1_I_>

DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

The term "aromatic hydrocarbon" is used herein to designate a hydrocarbon-based organic compound containing one or more aromatic rings. An aromatic ring is typified by benzene having a single aromatic nucleus. Aromatic compounds having more than one aromatic ring include, for example, naphthalene, anthracene, etc. Preferred aromatic hydrocarbons useful in the present invention include those having 1 to 2 aromatic rings.

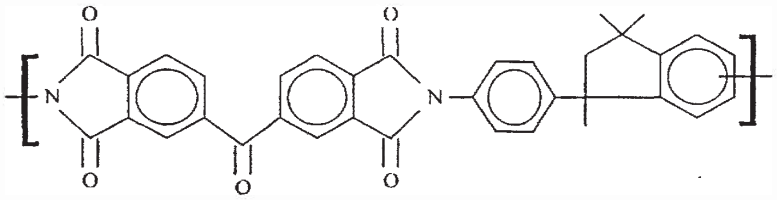
The term "non-aromatic hydrocarbon" is used herein to designate a hydrocarbon-based organic compound having no aromatic nucleus.

For purposes of this invention, the term "hydrocarbon-based organic compound" is used to mean an organic compound having a predominately hydrocarbon character. It is contemplated within the scope of this definition that a hydrocarbon compound may contain at least one non-hydrocarbon radical (e.g., sulfur or oxygen) provided that said non-hydrocarbon radicals do not alter the predominant hydrocarbon nature of the organic compound and/or do not react to alter the chemical nature of the polyimide of the membrane within the context of the present invention.

Asymmetric membranes are defined for purposes of this invention as an entity composed of a dense ultra-thin top "skin" layer over a thicker porous substructure of the same or different material. Typically, the asymmetric membrane is supported on a suitable porous backing or support material.

Polyimide membranes of the invention can be produced from a number of polyimide polymer sources. The identity of such polymers are presented in numerous patents. See, for example, U.S. Patent No. 4,307,135, U.S. Patent No. 3,708,458, U.S. Patent No. 3,789,079, U.S. Patent No. 3,546,175, U.S. Patent No. 3,179,632, U.S. Patent No. 3,179,633, U.S. Patent No. 3,925,211, U.S. Patent No. 4,113,628, U.S. Patent No. 3,816,303, U.S. Patent No. 4,240,914, U.S. Patent No. 3,822,202, U.S. Patent No. 3,853,754 and British Patent No. 1,434,629.

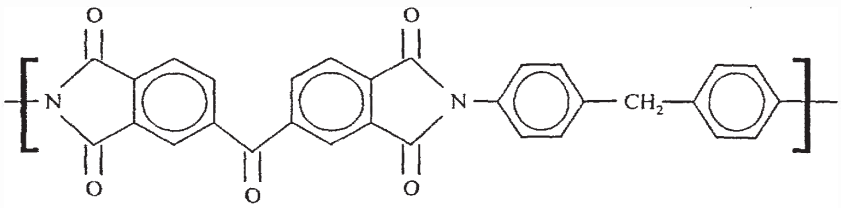
A preferred polyimide polymer useful to prepare the membranes of the invention is available as Matrimid 5218 from Ciba Geigy. The structure of the polyimide, Matrimid, is shown below. The polyimide is also known as the polymer with 1 (or 3)-(4-aminophenyl)-2,3-dihydro-1,3,3 (or 1,1,3)-trimethyl-1H-inden-5-amine and 5,5′-carbonylbis-1,3-isobenzofurandione (CAS Number 62929-02-6). A common name for Matrimid is the polymer with diaminophenylindane and benzophenone tetracarboxylic dianhydride.



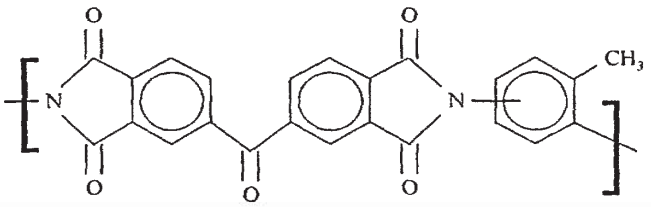
Matrimid 5218

Most preferably, the membranes of the invention are prepared from a polyimide polymer described in U.S. Patent No. 3,708,458, assigned to Upjohn. The polymer, available from HP Polymers, Inc., Lewisville, TX as Lenzing P84, is a copolymer derived from the co-condensation of benzophenone 3,3′,4,4′-tetracarboxylic acid dianhydride (BTDA) and a mixture of di(4-aminophenyl) methane and toluene diamine or the corresponding diisocyanates, 4,4′-methylenebis(phenyl isocyanate) and toluene diisocyanate.

The obtained copolyimide has imide linkages which may be represented by the structural formulae:



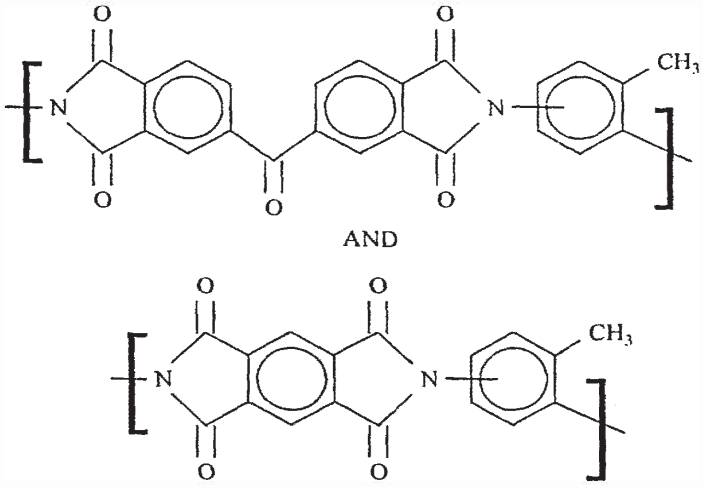
AND



Lenzing P84

wherein the copolymer comprises from about 10 to 90% I and 90 to 10% II, preferably about 20% I and about 80% II.

Another polyimide useful to prepare a membrane in accordance with the invention is a polymer, available from HP Polymers, Inc., Lewisville, TX as Lenzing P84 HT. The polymer is the co-condensation of 1H,3H-Benzo[1,2-c:4,5-c']difuran-1,3,5,7-tetrone with 5,5'-carbonylbis[1,3-isobenzofurandione], 1,3-diisocyanato-2-methylbenzene and 2,4-diisocyanato-1-methylbenzene. The structure of the polyimide is shown below.



AND

Lenzing P84 HT

Membranes in accordance with the invention can be made by dissolving the desired polyimide polymer in a solvent to give a viscous, polymer dope solution, spreading the solution upon a porous support to form a film, partially evaporating the solvent, and quenching the film in water. This precipitates the polymer and forms an asymmetric membrane by the phase inversion process.

The polyimide polymer dope solution is prepared by dissolving the polyimide polymer in one or a mixture of the following water-miscible solvents: N-methyl-2-pyrrolidone, hereinafter referred to as NMP, tetrahydrofuran, hereinafter referred to as THF, N,N-dimethylformamide, hereinafter referred to as DMF, dioxane, γ-butyrolactone, water, alcohols, ketones, and formamide.

The weight percent of the polyimide polymer in solution may range from 12% to 30% in the broadest sense, although a 18% to 28% range is preferable and a 20% to 26% range will produce the best results.

Additives such as viscosity enhancers may be present in amounts up to 10% by weight of the said polyimide polymer dope solution and these include

polyvinyl pyrrolidones, polyethylene glycols and urethanes. Additionally additives such as void suppressors may be used in amounts up to 5% of the weight of said polyimide polymer dope solution, and in this case maleic acid produces the desired results.

Once the polyimide polymer is dissolved in the solvent system described, it is cast onto a suitable porous support or substrate. The support can take the form of an inert porous material which does not hinder the passage of permeate through the membrane and does not react with the membrane material, the casting solution, the gelation bath solvent, or the aromatic materials being separated. Typical of such inert supports are metal mesh, sintered metal, porous ceramic, sintered glass, paper, porous nondissolved plastic and woven or non-woven material. Preferably, the support material is a non-woven polyester, polyethylene, or polypropylene material.

Following the casting operation, a portion of the solvent may be evaporated under conditions sufficient to produce a dense, ultra-thin, top "skin" layer on the polyimide membrane. Typical evaporation conditions adequate for this purpose include air blown over the membrane surface at 15° to 25°C for a duration of less than 30 seconds.

The dense ultra-thin top "skin" layer of the asymmetric polyimide membranes of the invention is characterized by pore sizes below 50Å in diameter, is highly resistant to the greater than 500 psi operating pressures and has high operating efficiency and stability in the presence of solvent streams having a high aromatic content.

The coagulating or quenching medium may consist of water, alcohol, ketones or mixtures thereof, as well as additives such as surfactants, e.g., Triton X-100® available from Aldrich Chemical Company, Milwaukee, Wisconsin (octylphenoxy-polyethoxyethanol). The conditions for effecting coagulation are conventional.

The asymmetric polyimide membranes of the present invention can be washed and dried according to the following techniques. Typically a water-soluble organic compound such as low molecular weight alcohols and ketones including but not limited to methanol, ethanol, isopropanol, acetone, methylethyl ketone or mixtures thereof and blends with water can be used for removing the residual casting solvent (e.g., NMP) from the membrane. Alternatively the membrane may be washed with water. Removal of the residual casting solvent may require successive wash blends in a sequential solvent exchange process. Both membrane efficiency and flow rate can be enhanced by the proper solvent exchange process.

The membrane is then conditioned by contacting the membrane with a conditioning agent dissolved in a solvent to impregnate the membrane. The conditioning agent is a lubricating oil. Lubricating oils include, for example, synthetic oils (e.g., polyolefinic oils, silicone oils, polyalphaolefinic oils, polyisobutylene oils, synthetic wax isomerate oils, ester oils and alkyl aromatic oils) and mineral oils, including solvent refined oils and hydroprocessed mineral oils and petroleum wax isomerate oils. The lubricating oil may be a light neutral oil having a boiling temperature of 400-450°C to a heavy lubricating oil having a boiling temperature from 450-500°C. It is also within the scope of the invention to use other natural lubricating oils such as, for example, vegetable fats and oils, however, such fats and oils may be less desirable to avoid introducing unwanted contaminants into the process streams. Suitable solvents for dissolving the conditioning agent includes alcohols, ketones, aromatics, or hydrocarbons, or mixtures thereof.

The use of a conditioning agent in accordance with the invention allows the membrane to maintain a high flux while exhibiting a high selectivity to permeate aromatics in the presence of non-aromatics. The conditioning agent also allows the membrane to be wetted with hydrocarbon

solvents, to maintain a suitable pore structure in a dry state for permeation of aromatics, and to produce a flat sheet membrane with improved flexibility and handling characteristics.

Following treatment with the conditioning agent, the membrane is typically dried in air at ambient conditions to remove residual solvent. Preferably the membrane is dried in a forced air drying oven designed to capture solvent emissions.

Heat treatment can also be used to increase membrane rejection of non-aromatic hydrocarbons. After the conditioning step, the membrane may be heated to about 150°C to about 320°C, preferably about 200°C for about 1 minute to 2 hours. At about 200°C, the heating time is typically about 5 minutes. It is preferred that the membrane be air dried before heating.

Once the membranes are formed they may be processed into spiral wound modules, into hollow fiber configurations, into flat sheet or into plate and frame configurations.

In the practice of a preferred embodiment of the present invention, a feed stream containing the aromatic hydrocarbons and non-aromatic hydrocarbons to be separated will be contacted with the dense active layer side of the polyimide membrane under pressure and at a temperature sufficient to effect the desired separation. Such contacting will typically be at about -20°C to about 150°C, preferably about 20°C to about 80°C. The pressure employed will be at least greater than that sufficient to overcome the osmotic pressure difference between the feed stream and the permeate stream. Preferably there will be at least a net driving force of about 100 to 1000 psi across the membrane, more preferably a net driving force of about 400 to 1000 psi, most preferably about 600 to 800 psi. Preferably, no additional heating or cooling of the stream is made to minimize energy requirements.

The membranes of the invention are preferably used in accordance with the invention as described in co-pending Application Serial No. 126,256.

filed July 30, 1998, entitled "Recovery of Aromatic Hydrocarbons Using Lubricating Oil Conditioned Membranes", Mobil Attorney Docket No. 10043-1, filed on even date herewith. In accordance with the co-pending application, the invention membranes are contacted with a feed stream having at least 10 wt% of aromatic hydrocarbons. In a preferred embodiment, the membranes are contacted with a feed stream containing an aromatic hydrocarbon content of above 50 wt %, most preferably 70 wt % or higher. In one embodiment the feed stream contains an aromatic hydrocarbon content of 80 wt % or higher, preferably 90 wt % or higher.

The membranes of the invention can be used to upgrade aromatics containing streams in petroleum refineries, such streams including, naphtha streams, heavy catalytic naphtha streams, intermediate catalytic naphtha streams, light aromatic streams and reformate streams. The membranes are also useful in commercial chemical operations for the recovery of aromatics such as, for example, benzene, toluene, xylene, and alkyl naphthalene. Of particularly interest, the membranes of invention can have application at various points in a commercial aromatics, i.e. toluene, production unit to upgrade the aromatics content of process streams. It is within the scope of the invention to use the invention membranes alone or in combination with other adsorption, distillation, extraction or reforming processes. When used in a hybrid process with other separation technologies, the invention membrane is not required to make 100 % separation of aromatics from non-aromatics, but can instead be used to perform partial separation of aromatics to complement overall separation processes. The membrane of the invention thus offers excellent efficiencies in bulk separation processes which when coupled with other more selective unit operations can offer enhanced performance.

The Examples below are for illustrative purposes only, and do not limit the invention, or the claims which follow them.

EXAMPLES

In the cases shown here, the asymmetric polyimide membranes preferentially permeate aromatic over non-aromatic hydrocarbons. The membranes were tested on a small bench unit with four (4) test cells in series under reverse osmosis conditions The feed solution was continuously flushed over the membrane surfaces, and the permeate and retentate streams were combined and recycled. A typical feed solution consists of a high toluene concentration (80-100%), along with lesser amounts of other aromatic compounds such as benzene and p-xylene and non-aromatic hydrocarbons including branched and unbranched C6 to C9 isomers. The feed was pressurized, heated to operating temperatures, and pumped over the surface of the membrane. If desired, permeate lines could also be pressurized. Permeate samples were generally collected after overnight operation (18+ hours).

Membrane coupons were small disks with 14.2 cm^2 surface area. Flows were determined in ml/min and then converted to gallons per square foot per day (GFD). Sample sizes were kept at less than 1% by weight of material, so that retentate and feed compositions were essentially equal. GC analysis was used to identify concentrations of aromatic and non-aromatic compounds. All concentrations were expressed as weight percent. Rejection was calculated from the sum of non-aromatic compounds in both the permeate and retentate streams with the formula Rejection (%) = (1 - % per/% ret) 100%. In some cases, specific rejections for a given hydrocarbon were calculated.

Example 1

A viscous solution containing 22% Lenzing P84 polyimide (HP Polymers, Inc., Lewisville, TX), 67% dioxane, and 11% dimethylformamide (DMF) was prepared and filtered through a 10 micron filter. This solution was cast at 10 ft/min onto a moving web of nonwoven polyester fabric (Hollytex

3329 from Ahlstrom Filtration, Mt. Holly Springs, PA) using a knife blade set at a gap of 7 mil above the fabric. After about 15 seconds with an air flow of 1 SCFM the coated fabric was quenched in water at 22°C to form the membrane structure. The membrane was washed with water to remove residual solvents, then solvent exchanged by immersion into methyl ethyl ketone (MEK) for 3 hours, followed by immersion in a solution of 20% light neutral lube oil/40% MEK/40% toluene for 3 hours. The membrane was then air dried.

The membranes were tested as flat sheet coupons at 50°C and 800 psi with various circulating solutions consisting of a high toluene concentration and additional aromatic and non-aromatic C6 to C9 hydrocarbons typically found in a toluene process stream in refinery operations. Total aromatic content in one of the feeds was 99.37 wt%.

The membrane exhibited good rejection (54%) of non-aromatics and a flux of 22.9 GFD. The aromatic content in the permeate was 99.71 wt%.

Example 2

A viscous solution containing 24% Lenzing P84 polyimide (HP Polymers, Inc., Lewisville, TX), 56% dioxane, and 20% dimethylformamide (DMF) was prepared. This solution was cast at 4 ft/min onto a moving web of nonwoven polyester fabric (Hollytex 3329 from Ahlstrom Filtration, Mt. Holly Springs, PA) using a knife blade set at a gap of 7 mil above the fabric. After about 3 seconds with an air flow of 20 SCFH the coated fabric was quenched in water at 20°C to form the membrane structure. The membrane was washed with water to remove residual solvents, then solvent exchanged by immersion into methyl ethyl ketone (MEK) for 1 hour, followed by immersion in a second solvent exchange bath of light neutral lube oil in 50/50 MEK/toluene for 1 hour. The membrane was then air dried.

A series of Lenzing P84 membranes with differing oil content were prepared by changing levels of oil in the 2nd exchange bath from 0 to 60% oil, while maintaining a 50/50 ratio of MEK/toluene.

A feed solution consisting of 88 wt% toluene with six compounds (n-decane (C10), 1-methylnaphthalene (C11), n-hexadecane (C16), 1-phenylundecane (C17), pristane (C19), and n-docosane (C22) each at 2% levels was prepared. Coupons of each membrane were tested at 600 psi and 50°C . Results are recorded in Table 1 below.

Table 1

Oil Content in 2nd Solvent Exchange Bath (%)	Flux (GFD)	C10 Rejection (%)
0	2.4	65
20	25.3	45
33	26.3	43
50	27.7	42
60	27.4	42

The membrane having no lube oil present as a conditioning agent had an unacceptably low flux. The membranes conditioned with lube oil exhibited over 40% rejection of non-aromatic with a significant increase in flux (GFD) over the unconditioned membrane.

Example 3

A viscous solution containing 26% Matrimid 5218 polyimide (Ciba Geigy, Hawthorne, NY), 15% acetone, and 59% dimethylformamide (DMF) was prepared and filtered through a 10 micron filter. This solution was cast at 10 ft/min onto a moving web of nonwoven polyester fabric (Hollytex 3329 from Ahlstrom Filtration, Mt. Holly Springs, PA) using a knife blade set at a

gap of 8 mil above the fabric. After about 15 seconds with an air flow of 1 SCFM the coated fabric was quenched in water at 22°C to form the membrane structure. The membrane was washed with water to remove residual solvents, then solvent exchanged by immersion into methyl ethyl ketone (MEK) for 3 hours, followed by immersion in a solution of 20% light neutral lube oil/40% MEK/40% toluene for 3 hours. The membrane was then air dried.

A feed solution consisting of 94 wt% toluene with three non-aromatic compounds (n-decane, n-hexadecane, and n-docosane) each at 2% levels was prepared. Coupons of each membrane were tested at 600 psi and 50°C.

The membrane demonstrated 25% rejection of n-decane, 51% rejection of n-hexadecane and 68% rejection of n-docosane with a flux of 18.0 GFD.

Example 4

A Lenzing P84 membrane was prepared as in Example 2 and with the second solvent exchange bath containing 33% oil. An annealed membrane was prepared by clipping a sample to a glass plate, and heating in an oven at 220°C for set times. The samples were tested with a toluene solution under pressure as in Example 2. Results are recorded in Table 2 below.

Table 2

Flux and Rejection for Lenzing P84 Membrane at 600 psi and 50°C

Anneal Time (minutes)	Flux (GFD)	Rejection (%)					
		C10	C11	C16	C17	C19	C22
0	29.7	45	0	75	70	83	95
2	19.3	54	0	74	63	81	95
4	17.4	59	16	88	84	97	100
6	9.4	66	27	83	75	88	100
8	3.9	75	34	91	100	100	100

Rejection of the non-aromatic components by the membrane increased with heat treatment of the membrane.

Example 5

An annealed Lenzing P84 membrane was prepared as in Example 4 by clipping a sample to a glass plate, and heating in an oven at 180°C for 5 minutes. Coupons of this membrane were tested with a toluene stream obtained from a refinery. The non-aromatics in this sample were isomers of C7 and C8 including methyl heptanes, ethyl hexanes, dimethyl hexanes, methyl ethyl pentanes, trimethyl pentanes, methyl ethyl cyclopentanes, trimethyl cyclopentanes, and dimethyl cyclohexanes. Results are recorded in Table 3 below.

Table 3

Rejection and Flux for Lenzing P84 Membrane at 800 psi and 58°C

	Benzene (%)	Toluene (%)	p-Xylene (%)	% Non-Aromatics	Flux (GFD)	Non-Aromatics Rejection (%)
Feed	0.10	94.89	0.28	4.73		
Permeate	0.10	97.58	0.28	2.04	34.7	57

As shown in Table 3, the membrane exhibited favorable rejection of non-aromatics at favorable process conditions and permeate flow rates.

Example 6

A viscous solution containing 24% Lenzing P84 HT polyimide (HP Polymers, Inc., Lewisville, TX), 38% dioxane, and 38% dimethylformamide (DMF) was prepared. This solution was cast at 4 ft/min onto a moving web of

nonwoven polyester fabric (Hollytex 3329) using a knife blade set at a gap of 7 mil above the fabric. After about 3 seconds with an air flow of 10 SCFH the coated fabric was quenched in water at 21 °C to form the membrane structure. The membrane was washed with water to remove residual solvents, then solvent exchanged by immersion into MEK for 1 hour, followed by immersion in a solution of 33% light neutral lube oil/33% MEK/33% toluene for 1 hour. The membrane was then air dried.

Coupons were tested with a 230-270°C distillation cut of light cycle oil containing a high percentage of aromatic compounds. The percentage of 1-ring, 2-ring, and 3-ring aromatics and non-aromatic compounds were determined with supercritical fluid chromatography methods. Results from coupon tests at 1000 psi and 57°C are reported in Table 4.

Table 4

Rejection and Flux for Lenzing P84 HT Membrane

	Flux (GFD)	Non-aromatics (%)	1-ring aromatics (%)	2-ring aromatics (%)	3-ring aromatics (%)	Non-aromatics rejection (%)
Feed		16.2	10.3	73.5	0.0	
Permeate	1.1	8.5	8.1	83.4	0.0	47

Example 7

A viscous solution containing 22% Lenzing P84 polyimide, 11% acetone, and 67% N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) was prepared. This solution was cast at 4 ft/min onto a moving web of non-woven polyester fabric (Hollytex 3329) using a knife blade set at a gap of 7 mil above the fabric. After about 3 seconds the coated fabric was quenched in water at 22 °C to form the membrane structure. The membrane was washed with water to remove residual solvents,

then solvent exchanged by immersion into MEK for 1 hour, followed by immersion in a solution of 40% light neutral lube oil/30% MEK/30% toluene for 1 hour. The membrane was then air dried.

A feed solution was obtained from a refinery and consisted of three components, 11% p-xylene, 15% 1-methylnaphthalene, and 74% of a light neutral lube distillate. Coupons were tested at 600 psi and 107 °C. The lube distillate component of the feed was fractionated by refining processes into an aromatic-rich extract oil fraction and a non-aromatic-rich raffinate oil fraction. Analysis of the feed and permeate solutions and the refinery extract and raffinate fractions were performed with GC and UV/visible spectrometry. By monitoring the absorption at 350 nm in methylene chloride, an estimate of the percentage of aromatic-rich extract oil was determined. Results are recorded in Table 5 below.

Table 5

Fractionation of Lube Distillate Oil with Lenzing P84 Membrane

	Flux (GFD)	p-xylene (%)	1-methyl-naphthalene (%)	lube distillate (%)	est. % extract oil in lube distillate	est. % raffinate oil in lube distillate
Feed		11.0	14.8	74.2	43.7	56.3
Permeate	4.1	12.9	17.4	69.7	49.8	50.2

As shown in Table 5, the membrane showed good rejection of non-aromatics as indicated by the increased aromatic content in the permeate.

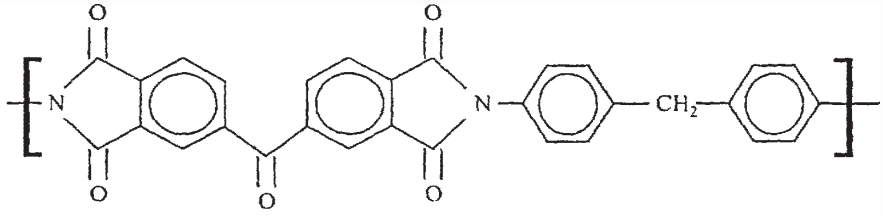
BNSDOCID: <WO_____0006293A1_I_>

IN THE CLAIMS:

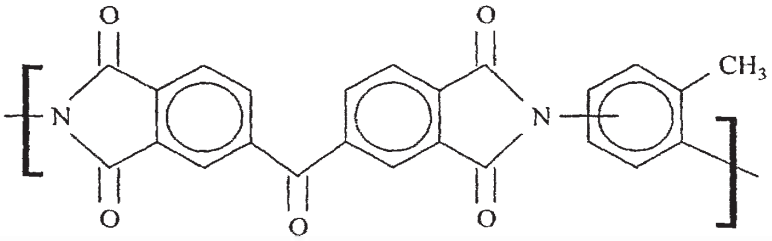
1. An asymmetric polyimide membrane treated with a conditioning agent comprising a lubricating oil, the membrane having a sufficient flux and selectively to separate aromatic hydrocarbons from non-aromatic hydrocarbons in a feed stream under hyperfiltration conditions.

2. A membrane for recovery of aromatic hydrocarbons comprising an asymmetric polyimide membrane impregnated with a lubricating oil, wherein the polyimide is a copolymer derived from the co-condensation of benzophenone 3,3', 4,4'-tetracarboxylic acid dianhydride and a mixture of di(4-aminophenyl) methane and toluene diamine, or a mixture of 4,4'-methylenebis (phenyl isocyanate) and toluene diisocyanate.

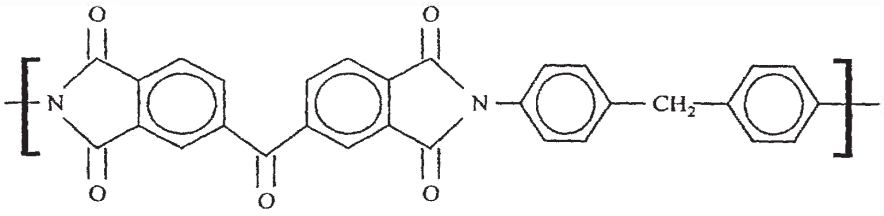
3. The asymmetric membrane of Claim 2 wherein the polyimide is a polyimide copolymer comprising from 10 to 90% of



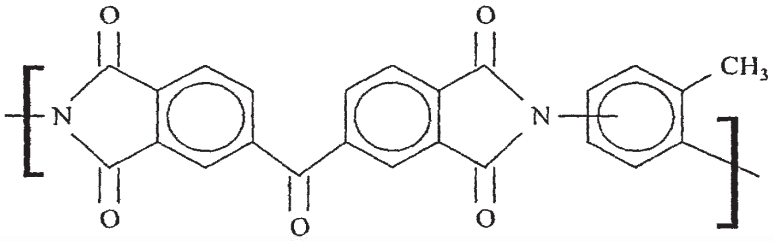
and from 90 to 10% of



4. The asymmetric polyimide membrane of Claim 3 wherein the polyimide copolymer employed comprises about 20% of



and about 80% of



5. The asymmetric membrane of Claim 1 wherein the lubricating oil is a synthetic oil.

6. The asymmetric membrane of Claim 5 wherein the synthetic oil is a silicone oil, a polyolefinic oil, a polyalphaolefinic oil, a polyisobutylene oil, a synthetic wax isomerate oil, an ester oil or an alkyl aromatic oil.

7. The asymmetric membrane of Claim 1 wherein the lubricating oil is a mineral oil.

8. The asymmetric membrane of Claim 7 wherein the mineral oil is a solvent refined mineral oil, a petroleum wax isomerate oil or a hydroprocessed mineral oil.

9. The asymmetric membrane of Claim 2 wherein the lubricating oil is a synthetic oil.

10. The asymmetric membrane of Claim 9 wherein the synthetic oil is a silicone oil, a polyolefinic oil, a polyalphaolefinic oil, a polyisobutylene oil, a synthetic wax isomerate oil, an ester oil or an alkyl aromatic oil.

11. The asymmetric membrane of Claim 2 wherein the lubricating oil is a mineral oil.

12. The asymmetric membrane of Claim 11 wherein the mineral oil is a solvent refined mineral oil, a petroleum wax isomerate oil or a hydroprocessed mineral oil.

13. The asymmetric membrane of Claim 3 wherein the lubricating oil is a synthetic oil.

14. The asymmetric membrane of Claim 13 wherein the synthetic oil is a silicone oil, a polyolefinic oil, a polyalphaolefinic oil, a polyisobutylene oil, a synthetic wax isomerate oil, an ester oil or an alkyl aromatic oil.

15. The asymmetric membrane of Claim 3 wherein the lubricating oil is a mineral oil.

16. The asymmetric membrane of Claim 15 wherein the mineral oil is a solvent refined mineral oil. a petroleum wax isomerate oil or a hydroprocessed mineral oil.

17. The asymmetric membrane of Claim 1 wherein the membrane is supported on a porous support material.

18. The asymmetric membrane of Claim 17 wherein the support material is a non-woven material.

19. The asymmetric membrane of Claim 18 wherein the non-woven material is a polyester, polyethylene or polypropylene material.

20. A process for preparing a polyimide asymmetric membrane for the permselective separation of aromatic hydrocarbons from non-aromatic hydrocarbons under hyperfiltration conditions comprising

(a) preparing a polyimide dope solution comprising a polyimide co-polymer derived from (1) the co-condensation of benzophenone 3,3',4,4'-tetracarboxylic acid dianhydride (BTDA) and a mixture of di(4 aminophenyl) methane and toluene diamine or a mixture of 4,4'methylenebis(phenyl isocyanate) and toluene diisocyanate; or (2) the co-condensation of 1H,3H-Benzo[1,2-c:4,5-c']difuran-1.3.5,7-tetrone with 5,5'-carbonylbis[1,3-isobenzofurandione], 1,3-diisocyanato-2-methylbenzene and 2,4-diisocyanato-1-methylbenzene, dissolved in a water miscible solvent in amounts of 20 to 28 by weight of said dope solution;

(b) casting said polyimide dope solution onto a porous support substrate to form a film;

(c) partially evaporating the solvent from the film;

BNSDOCID: <WO_____0006293A1_I_>

(d) immersing the film obtained from step (c) into a coagulating medium to form an asymmetric membrane; and

(e) contacting the asymmetric membrane with at least one wash bath containing a conditioning agent comprising a lubricating oil.

21. The process of Claim 20 further comprising as step (f) drying the conditioned membrane of step (e).

22. The process of Claim 20 wherein the water-miscible solvent used to prepare the polyimide dope solution is selected from the group consisting of N-methyl-2-pyrrolidone, tetrahydrofuran, N,N-dimethylformamide, dioxane, γ-butyrolactone, water, alcohols, ketones, formamide, and mixtures thereof.

23. The process of Claim 20 wherein the polymer dope solution further comprises a viscosity enhancer in amounts of less than 10% by weight of said dope solution, said viscosity enhancer consisting essentially of polyvinyl pyrrolidones, polyethylene glycols or urethanes.

24. The process of Claim 20 wherein the polymer dope solution further comprises a void suppresser in amounts of less than 5% by weight of said dope solution.

25. The process of Claim 24 wherein the void suppresser consist essentially of maleic acid.

26. The process of Claim 20 wherein the coagulating medium consist essentially of water, alcohol, ketones or mixtures thereof.

27. The process of Claim 21, wherein after step (f), optionally heating the membrane at 150°C or higher for up to 2 hours.

28. The process of Claim 20 wherein the porous support substrate in step (b) is non-woven polyester, polypropylene or polyethylene.

29. The process of Claim 20 wherein the conditioning agent in step (e) is a synthetic oil.

30. The process of Claim 20 wherein the conditioning agent is a mineral oil.

31. The process of Claim 30 wherein the mineral oil is a solvent refined mineral oil, a petroleum wax isomerate oil or a hydroprocessed mineral oil.

32. The process of Claim 29 wherein the synthetic oil is silicone oil, a polyolefinic oil, a polyalphaolefinic oil, polyisobutylene oil, a synthetic wax isomerate oil, an ester oil or an alkyl aromatic oil.

33. A membrane for recovery of aromatic hydrocarbons comprising an asymmetric polyimide membrane impregnated with a lubricating oil, wherein the polyimide is a copolymer derived from the condensation of 1H,3H-Benzo[1,2-c:4,5-c']difuran-1,3,5,7-tetrone with 5,5'-carbonylbis[1,3-isobenzofurandione], 1,3-diisocyanato-2-methylbenzene and 2,4-diisocyanato-1-methylbenzene.

34. The asymmetric membrane of Claim 33 wherein the lubricating oil is a synthetic oil.

BNSDOCID: <WO_____0006293A1_I_>

35. The asymmetric membrane of Claim 34 wherein the synthetic oil is a silicone oil, a polyolefinic oil, a polyalphaolefinic oil, a polyisobutylene oil, a synthetic wax isomerate oil, an ester oil or an alkyl aromatic oil.

36. The asymmetric membrane of Claim 33 wherein the lubricating oil is a mineral oil.

37. The asymmetric membrane of Claim 36 wherein the mineral oil is a solvent refined mineral oil, a petroleum wax isomerate oil or a hydroprocessed mineral oil.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/US 99/15603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01D71/64 B01D61/02 B01D69/12 C10G31/11

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 C10G

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	WO 94 25146 A (GRACE W R & CO) 10 November 1994 (1994-11-10)	1,5-8, 17-19, 33-37
Y	page 7, line 4 -page 11, line 13; claims 1-3,5,6,9-12; examples 1-6	2-4, 9-16, 20-32
Y	EP 0 483 999 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 6 May 1992 (1992-05-06) page 3, line 30 - line 36 page 4, line 24 - line 29	2-4, 9-16, 20-32

-/--

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

[X] 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
26 October 1999	08/11/1999

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	Edmueller, P

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO_____0006293A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter nal Application No
PCT/US 99/15603

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 125 907 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING CO) 21 November 1984 (1984-11-21) page 2, line 27 -page 3, line 27 page 4, line 1 -page 5, line 19 page 11, line 4 - line 9; figure 2; examples 1-3	1-4,7,8, 11,12, 15-20, 22,26, 28,30, 31,33, 36,37
X	US 4 532 041 A (EXXON RESEARCH ENGINEERING) 30 July 1985 (1985-07-30) column 3, line 6 -column 6, line 39 claims 1,8-12; figure 1; examples 1-22	1-4,7,8, 11,12, 15-20, 22,26, 28,30, 31,33, 36,37

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO_____0006293A1_I_>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inter ...nal Application No
PCT/US 99/15603

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9425146 A	10-11-1994	US 5264166 A	23-11-1993
		AT 170097 T	15-09-1998
		AU 6410194 A	21-11-1994
		DE 69412811 D	01-10-1998
		DE 69412811 T	29-04-1999
		EP 0695213 A	07-02-1996
		ES 2122259 T	16-12-1998
		US 5429748 A	04-07-1995
EP 0483999 A	06-05-1992	CA 2052982 A	28-12-1991
		JP 4282325 A	07-10-1992
		US 5133867 A	28-07-1992
EP 0125907 A	21-11-1984	CA 1262880 A	14-11-1989
		DE 3468432 A	11-02-1988
		JP 60035091 A	22-02-1985
		SG 74189 G	20-04-1990
US 4532041 A	30-07-1985	CA 1262807 A	14-11-1989
		EP 0125908 A	21-11-1984
		JP 59230604 A	25-12-1984

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

BNSDOCID: <WO_____0006293A1_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
27. Januar 2011 (27.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/009919 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
B01D 71/64 (2006.01) *B01D 53/22* (2006.01)
B01D 67/00 (2006.01) *C08G 73/10* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/060648

(22) Internationales Anmeldedatum:
22. Juli 2010 (22.07.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
A1164/2009 23. Juli 2009 (23.07.2009) AT

(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).

(74) Anwalt: **WOLF, Oliver**; c/o Evonik Degussa GmbH, DG-IPM-PAT, Postcode 84/339, Rodenbacher Chaussee 4, 63457 Hanau (DE).

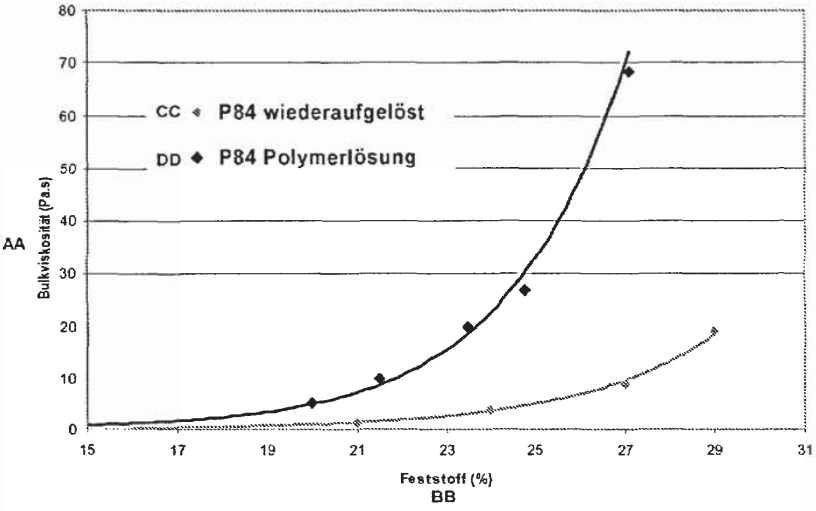
(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, 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,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: POLYIMIDE MEMBRANES MADE OF POLYMERIZATION SOLUTIONS

(54) Bezeichnung : POLYIMIDMEMBRANEN AUS POLYMERISATIONSLÖSUNGEN

Abbildung 1



AA Bulk viscosity
BB Solid matter
CC re-dissolved
DD Polymer solution

(57) Abstract: The invention relates to polyimide membranes and to a phase inversion method for the production thereof. The polyimide membranes can be used to separate different gas mixtures.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft Polyimidmembranen und ein Phaseninversionsverfahren zu ihrer Herstellung. Die Polyimidmembranen können zur Auftrennung verschiedener Gasgemische verwendet werden.

WO 2011/009919 A1

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, 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)*

— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist: Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)*

Polyimidmembranen aus Polymerisationslösungen

Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Polyimidmembranen, die direkt aus einer Polyimidpolymerisationslösung hergestellt werden, ohne dass das Polyimid in Form eines Feststoffs, insbesondere nicht als getrockneter Feststoff, vor allem nicht als getrocknetes Pulver, isoliert und dann wiederaufgelöst wurde. Die die Erfindung betreffenden Polyimidmembranen können entweder Flachmembranen oder Hohlfasermembranen sein. Die Polyimidmembranen können sowohl Porenmembranen in Form von Micro-, Ultra- oder Nanofiltartionsmembranen als auch porenfreie Membranen zur Trennung von Gasen sein. Alle Membranen sind integral asymmetrische Membranen und werden durch ein Phaseninversionsverfahren hergestellt.

Aufgabe

Aufgabe dieser Erfindung ist es, einen Herstellprozess für Polyimide zu finden, bei dem keine Substanzen verwendet werden, die im nachfolgenden Membranherstellprozess stören. Weiters soll es mit dem erfindungsgemäßen Prozess möglich sein Membranen mit ausreichenden mechanischen Eigenschaften herzustellen.

BNSDOCID: <WO_____2011009919A1_I_>

Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung, Beispiele und Ansprüche.

Stand der Technik

Zur Herstellung von Phaseninversionsmembranen werden im allgemeinen Polymere benötigt, die in herkömmlichen mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln löslich sind. Nach diesem Verfahren werden zurzeit tausende Tonnen Polyethersulfonmembranen hergestellt. Als Lösungsmittel kommen unter anderem, aber nicht ausschließlich Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon in Frage. Es werden viele Additive wie Colösungsmittel, Nicht-Lösungsmittel, Porenbildner, Hydrophilierungsmittel und etc. hinzugemischt, um die Eigenschaften der Membranen zu beeinflussen. Hierbei wird gewöhnlich von einem Granulat ausgegangen und die Gießlösung durch anteigen mit den Lösungsmitteln und den Additiven hergestellt. Entscheidend für den Erfolg in der Membranherstellung sind hierbei auch die Molmasse und die Verteilung des verwendeten Polymeren. Generell verlangt man Polymere mit hohen Molmassen und schmaler Verteilung.

P84 ist ein in der Literatur allgemein bekanntes Polymer und wird für die Herstellung von Flachmembranen und Hohlfasermembranen verwendet (US 2006/0156920, WO 04050223, US 7018445, US 5635067, EP 1457253, US 7169885, US 20040177753, US 7025804). P84 wird in 2 Modifikationen (P84 Typ 70 und P84 HT) von der Fa. HP Polymer in Lenzing/Österreich in Pulverform vertrieben. Die Kunden lösen dieses Pulver dann wieder in aprotisch dipolaren Lösungsmitteln auf und versetzen es mit Additiven. Daraus können dann Membranen hergestellt werden. Hierbei berichten jedoch diverse Kunden (z.B. Air Liquide Medal, US 2006/156920), dass die daraus hergestellten Folien und

Membranen sehr brüchig sind und nur Blends mit anderen Polymeren zu stabilen Folien und Hohlfasermembranen führen. Das Pulver muss einer speziellen Behandlung unterzogen werden, dass es genügend hohe Molmassen hat. (Air Liquide WO 2006/092677). Hierbei sind die Behandlungsdauer und das Verfahren sehr kritisch. Das Ergebnis sind Pulver mit leicht unterschiedlichen Eigenschaften, die aber Gießlösungen mit unterschiedlichen Viskositäten ergeben. Somit ist eine gleichmäßige Herstellung der Polymermembranen nur schwer möglich.

P84 wird auch mit anderen Polymeren in einem Blend verarbeitet (US 2006/156920), sodass die daraus hergestellten Membranen genügend hohe Stabilitäten aufweisen. Nachteilig hier ist aber, dass die sehr guten Trenneigenschaften für Gase, Plastifizierungsstabilitäten gegenüber CO_2 und Chemikalienstabilitäten gegenüber vielen Lösungsmitteln zum Teil durch Beimischung anderer Polymere gestört oder sogar zerstört werden.

Die Ursache für die geringe Molmasse liegt im Herstellprozess des P84 Pulvers. Hierbei verliert das Polymer an Molmasse. Die Molmassen direkt nach der Polymerisation und nach der Herstellung des Pulvers sind in Tabelle 1 dargestellt.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Tabelle 1: Molmassen nach der Polymerisation und nach der Pulverherstellung von P84 Typ 70 und P84 HAT

Type		Direkt nach der Polymerisation in Lösung (g.mol-1)	Nach der Überführung in Pulver (g.mol-1)
P84 Typ70	Mn	76 600g	56 200
	Mw	146 200	101 500
	Mp	130 500	93 500
	PDI	1,91	1,81
P84 HT	Mn	75 500	52 200
	Mw	150 900	84 200
	Mp	122 200	84 100
	PDI	2,00	1,61

Man sieht deutlich, dass das Polymer bei der Überführung von der Polymerisationslösung in das Pulver durch einen Fällprozess an Molmasse verliert.

Auch für die Herstellung von Flachmembranen wird P84 Pulver verwendet (WO 2007/125367, WO 2000/06293). Hier gelten die gleichen Probleme wie bei der Herstellung von Hohlfasermembranen.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Messtechnik

Viskositätsbestimmung

Die dynamische Viskosität η wird durch Scherung der Polymerlösung in einem zylindrischen Spalt bei konstanter Temperatur von 25°C einmal durch Vorgabe verschiedener Drehzahlen Ω (bzw. Schergefällen γ) und anschließend durch Vorgabe verschiedener Schubspannungen τ ermittelt.

Als Messgerät wird ein HAAKE RS 600 verwendet mit einer flüssigtemperierbaren Messbecheraufnahme TEF/Z28, einem zylindrischen Rotor Z25DIN53019/ISO3219 und Alu-Einwegmessbecher Z25E/D=28mm

Es wird die Schubspannung τ bei einem bestimmten Schergefälle vermessen. Die dynamische Viskosität η berechnet sich aus folgenden Formeln und wird bei einem Schergefälle von 10 s^{-1} in Pa.s angegeben.

Viskositätsfunktion $$\frac{\tau}{\gamma} = \eta * \gamma^2$$

Schergefälle $$\gamma = M * \Omega$$

τ ... Schubspannung
η ... Dynam. Viskosität
M ... Scherfaktor des Rotors: 12350 rad/s
Ω ... Winkelgeschwindigkeit

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Molmassenbestimmung

Die Molmassenbestimmung erfolgt mit Hilfe einer Gelpermeationschromatographie. Die Kalibrierung erfolgt mit Polystyrolstandards. Die berichteten Molmassen sind daher als relative Molmassen zu verstehen.

Folgende Komponenten und Einstellungen wurden verwendet:

HPLC	WATERS 600 Pumpe, 717 Autoinjektor, 2487 UV-Detektor
Vorsäule	PSS SDV Vorsäule
Säulen	PSS SDV 10µm 1000, 10^5 und 10^6 A
Laufmittel	0.01M LiBr + 0.03M H_3PO_4 in DMF (sterilfiltriert, 0.45µm)
Fluss	1.0ml/min
Laufzeit	45min
Druck	~1.550psi
Wellenlänge	270 nm (bei Verwendung des UV-Detektors)
Injektionsvolumen	50 µl bzw. 20 µl (für Lösungen c >1g/l)
Standards	PS(Polystyrol)-Standards (engverteilt, 300-3□10^6, PSS)

Permeabilitäten

Die Gaspermeabilitäten werden für Folien in Barrer (10^{-10} $cm^3 \cdot cm^{-2}.cm.s^{-1}.cmHg^{-1}$) angegeben. Die Permeanzen der Hohlfasern oder Flachmembranen für Gase werden in GPU (Gas Permeation Unit, 10^{-6} $cm^3 \cdot cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$) angegeben. Die

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Flüsse von Nano- und Ultrafiltrationsmembranen werden in $l.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ angegeben.

Gaspermeabilitäten

Die Messung der Permeabilitäten für Gase erfolgt nach der Druckanstiegsmethode. Hierbei wird eine Flachfolie mit einer Dicke zwischen 10 und 70 µ auf einer Seite mit einem Gas oder Gasgemisch beaufschlagt. Auf der anderen Seite, der Permeatseite herrscht zu Beginn des Versuches Vakuum (ca. 10^{-2} mbar). Es wird nun der Druckanstieg auf der Permeatseite über die Zeit aufgezeichnet.

Die Permeabilität des Polymeren lässt sich nach folgender Formel berechnen:

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

P … Permeabilität in Barrer (10^{-10} $cm^3 \cdot cm^{-2}.cm.s^{-1}.cmHg^{-1}$)
V_{dead} … Volumen der Permeatseite in cm^3
MW_{gas} … Molmasse des Gases in $g.mol^{-1}$
l … Schichtdicke der Folie in cm
ρ …. Dichte des Gases in $g.cm^{-3}$
R … Gaskonstante in $cm^3.cmHg.K^{-1}.mol^{-1}$
T ... Temperatur in Kelvin
A … Fläche der Folie in cm^2
Δp … Druckdifferenz zwischen Feed und Permeatseite in cmHg
dp/dt . Druckanstieg pro Zeit auf der Permeatseite in $cmHg.s^{-1}$

Wenn die Permeabilität von Hohlfasern gemessen wird, so wird dieselbe Druckanstiegsmethode verwendet.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Die Berechnung der Permeanz erfolgt nach folgender Formel:

$$p = \frac{V_{dead}.MW_{gas}}{\rho.R.T.A.\Delta p}.\frac{dp}{dt}.10^6$$

p ... Permeanz in GPU (Gas permeation units. 10^{-6} $cm^3 \cdot cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$)

V_{dead} ... Volumen der Permeatseite in cm^3

MW_{gas} ... Molmasse des Gases in $g.mol^{-1}$

ρ .... Dichte des Gases in $g.cm^{-3}$

R ... Gaskonstante in $cm^3.cmHg.K^{-1}.mol^{-1}$

T ... Temperatur in Kelvin

A ... Außenfläche der Hohlfaser in cm^2

Δp ... Druckdifferenz zwischen Feed und Permeatseite in cmHg

dp/dt . Druckanstieg pro Zeit auf der Permeatseite in $cmHg.s^{-1}$

Die Selektivitäten von verschiedenen Gaspaaren sind Reingasselektivitäten. Die Selektivität zwischen zwei Gasen berechnet sich aus dem Quotient der Permeabilitäten:

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

S ... ideale Gasselektivität

P_1 ... Permeabilität oder Permeanz des Gases 1

P_2 ... Permeabilität oder Permeanz des Gases 2

Flüssigkeitspermeanzen

Die Bestimmung der Permeanzen von Flachmembranen erfolgt mit einer Milipore- Rührzelle, die mit 5 bis 6 bar Stickstoff beaufschlagt wird. Es wird der Permeatfluss pro Zeiteinheit bei einem bestimmten Druck gemessen. Die Permeanz ergibt sich aus:

$$p = \frac{\dot{v}}{\Delta p.A}$$

P … Permeanz in $l.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$
v … Volumenstrom in $l.h^{-1}$
Δp … Druckdifferenz zwischen Feed- und Permeatseite in bar
A … Filtrationsfläche in m^2

Der Rückhalt R ergibt sich aus folgender Formel:

$$R = (1 - \frac{c_P}{c_F}).100$$

R … Rückhalt in %
C_p … Konzentration des gelösten Stoffes im Permeat
C_F …. Konzentration des gelösten Stoffes im Feed

Ist der Rückhalt 100%, so wird der gesamte Stoff von der Membran zurückgehalten, ist der Rückhalt 0 %, so lässt die Membran den gesamten gelösten Stoff durch.

Lösung des Problems

Das Problem des Molmassenabbaus bei der Herstellung des P84 Pulvers wird umgangen, indem das Polymer nach der Polymerisation in einem aprotisch dipolaren Lösungsmittel nicht in Form eines Feststoffs, insbesondere nicht als getrockneter Feststoff, vor allem nicht als getrocknetes Pulver, isoliert wird sondern die Polymerisationslösung direkt zur Herstellung der Membranen Verwendung findet.

Der Membranherstellprozess erfolgt nach folgenden Teilschritten:

a) Polymerisation
b) Herstellung der Gießlösung
c) Membranherstellung

Polymerisation

Die Herstellung der Polyimide erfolgt nach einer Polykondensation eines aromatischen Tetracarbonsäureanhydrides mit einem aromatischen Diisocyanat unter Freisetzung von Kohlendioxid. Nachfolgend beschrieben sind die bevorzugt verwendeten Substanzen und Kombinationen daraus:

Dianhydride:

3,4,3'4'-Benzophenontetratcarbonsäuredianhydrid, 1,2,4,5-Benzoltetracarbonsäuredianhydrid, 3,4,3'4'-Biphenyltetratcarbonsäuredianhydrid,

Oxydiphthalsäuredianhydrid, Sulfonyldiphthalsäuredianhydrid, 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2,2-propylidendiphthalsäuredianhydrid

Diisocyanate:

2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6- Tolylendiisocyanat, 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat, 2,4,6- Trimethyl-1,3-phenylendiisocyanat, 2,3,4,5-Tetramethyl-1,4-phenylendiisocyanat

Die Polymerisation erfolgt in einem aprotisch dipolaren Lösungsmittel. Es werden vorzugsweise aber nicht ausschließlich Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrolidon und Sulfolan einzeln oder in Mischungen verwendet.

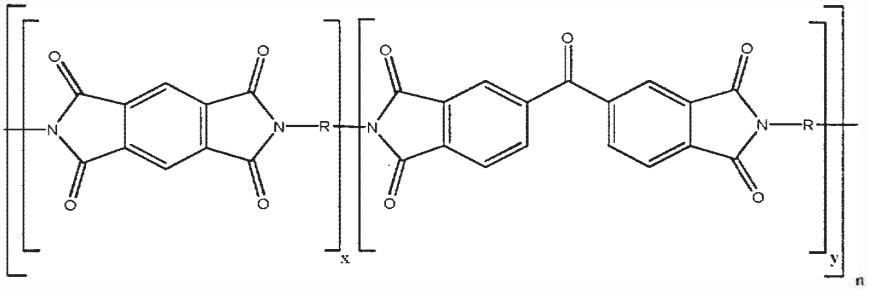
Hierbei wird das aromatische Dianhydrid oder Gemische von aromatischen Dianhydriden in Konzentrationen von 10 Gew.-% bis 40 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 18 Gew.-% und 32% Gew.-% und besonders vorzugsweise zwischen 22 Gew.-% und 28% Gew.-% in einem aprotisch dipolaren Lösungsmittel gelöst und auf 50 °C bis 150°C, vorzugsweise 70°C bis 120°C und besonders vorzugsweise auf 80 °C bis 100°C erhitzt. Zu dieser Lösung werden 0,01% Gew.-% bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 Gew.-% bis 1 Gew.-%, und besonders vorzugsweise 0,1 Gew.-% bis 0,3% Gew.-% eines basischen Katalysators gegeben. Als Katalysator kommen in Frage:

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

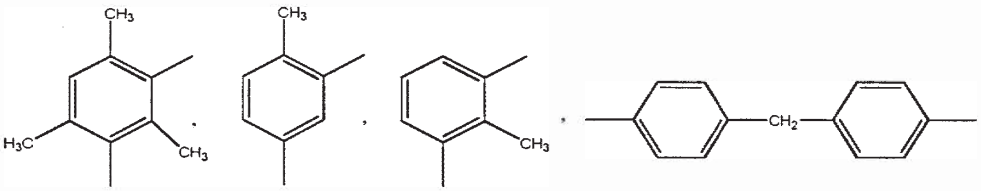
- Alkali- und Erdalkalihydroxide, -methylate, -ethanolate, -carbonate und -phosphate wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriummethylat, Kaliummethylat, Natriumethylat, Kaliumethylat, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumphosphat, Kaliumyhdrohenphosphat, Kaliumdihydrogenphosphat
- Tertiäre Amine wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich: Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Diazabicycloundecan, Diazabicyclooctan, Dimethylaminopyridin,

Das Diisocyanat wird dann über einen Zeitraum von 1 bis 25 Stunden, vorzugsweise 3 bis 15 Stunden und besonders vorzugsweise 5 bis 10 Stunden zugegeben.

Besonders bevorzugt werden folgende Polyimide hergestellt:



R ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



x,y: Molenbruch mit $0 < x < 0,5$ und $1 > y > 0,5$

Es entsteht eine klare goldgelbe bis dunkelbraune Polymerlösung mit einer Viskosität zwischen 1 und 300 Pa.s, vorzugsweise 20 bis 150 Pa.s und besonders vorzugsweise 40 bis 90 Pa.s. Die Molmassen Mp liegen bei größer als 100 000 $g.mol^{-1}$und unterscheiden sich daher deutlich von den Polyimid-Polymer-, insbesondere den P84 Polymer-, Pulvern.

Das erfindungsgemäße Polyimidpolymer fällt gelöst in einem aprotisch dipolaren Lösungsmittel nach der Reaktion an. Es sind keine störenden Begleitstoffe oder Nebenprodukte in der Polymerlösung. Die Viskosität ist sehr hoch und geeignet zur Herstellung von Membranen. Aus diesem Grund ist es auch ökonomisch vorteilhaft, das Polymer nicht auszufällen und dann wieder im selben Lösungsmittel aufzulösen. Die Lösungen werden daher ohne Isolierung des Polymers und bevorzugt auch ohne sonstige weitere Behandlung direkt zur Herstellung der Gießlösung eingesetzt.

Herstellung der Gießlösung

Die Polymerlösungen, die aus der Polykondensation erhalten werden, haben einen Feststoffgehalt zwischen 22 Gew.-% und 28% Gew.-% und können ohne weitere Behandlung zur Herstellung der Gießlösung verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Gießlösung zeichnen sich durch folgende Eigenschaften aus:

- Sie weisen eine genügend hohe Viskosität zur Herstellung von Flach- und Hohlfasermembranen auf
- Sie können Additive enthalten , die die Bildung von großen Hohlräumen (Macrovoids) in den Membranen verhindern
- Sie können flüchtige Lösungsmittel zur Herstellung einer Oberfläche mit der gewünschten Porengröße enthalten

Die Viskosität der Gießlösung ist dann ideal, wenn sie dem sogenannten „Entanglement"-Punkt im Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit des Feststoffes entspricht. Dieser Punkt ist jener Punkt wo die Abhängigkeit der Viskosität vom Feststoff vom linearen in ein exponentielles Verhalten übergeht. Dieser Punkt ist auch sehr stark von der Molmasse abhängig. Je höher die Molmasse ist, umso niedriger ist der Feststoffgehalt, bei dem Entanglement auftritt.

Im Hinblick auf die Viskosität, die Molmassen und die Molmassenverteilung unterscheiden sich die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Gießlösungen deutlich von den Gießlösungen des Standes der Technik. Nur nach dem erfindungsgemäßen Verfahren sind Gießlösungen erhältlich, die eine hohe Viskosität in Kombination mit einer hohen Molmasse und einer engen Molmassenverteilung des Polyimids aufweisen. Mit den erfindungsgemäßen Verfahren können somit Membranen hergestellt werden, welche hervorragende mechanische Eigenschaften aufweisen.

Mit den Verfahren des Standes der Technik, d.h. mit Auflösen von pulverförmigen Polyimiden und anschließender Nachbehandlung zur Erhöhung der Molmasse können keine Gießlösungen mit vergleichbarer Eigenschaftskombination erhalten werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können auch Additive zugesetzt werden. Durch verschiedene Mengen an Additiven ergeben sich unterschiedliche Feststoffgehalte, die dann den Entanglementpunkt verschieben würden. Hier kann durch eine Anpassung der Molmasse in der Polymerisation dieser Entanglementpunkt wieder verschoben werden.

Wenn die Zusammensetzung der Gießlösung sich sehr weit wegbewegt von der Konzentration, bei der Phasenseparation stattfindet, so wird der Gradient zwischen Lösungsmittel und Nichtlösungsmittel bei der Membranherstellung durch Phaseninversion sehr groß, und man erhält große Hohlräume in den Membranen. Diese auch Macrovoids genannten Hohlräume verursachen eine geringere Druckstabilität der Membranen in der Anwendung und limitieren deren Einsatz zum Beispiel im Einsatz bei der Erdgasaufreinigung. Man kann die Bildung

der Macrovoids durch Zugabe von Nichtlösungsmitteln verhindern. Hierzu kommen folgende mit Wasser mischbare Lösungsmittel oder Mischungen daraus in Frage.

Die Liste ist nur als Beispielliste zu sehen, der geübte Kenner findet auch noch andere Lösungsmittel.

- Alkohole wie zum Beispiel Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol, Butandiol, Glycerin,
- Wasser,
- Ketone wie zum Beispiel Aceton oder Butanon

Zur Herstellung einer definierten Oberfläche der Membran kann man im Prinzip mehrere Verfahren benutzen: Neben der Delayed Demixing Methode führt auch eine Abdampfung von flüchtigen Colösungsmitteln zu sehr dünnen selektiven Schichten sowohl im Bereich Gastrennmembran wie auch im Bereich Nano- und Ultrafiltrationsmembran. Der Grad der Abdampfung und damit die Porengröße wird durch die Art des flüchtigen Lösungsmittels, dessen Konzentration, der Abdampfzeit, der Temperatur der Gießlösung, der Menge und Temperatur des umgebenden Gases bei der Abdampfstrecke beeinflusst.

Als flüchtige Lösungsmittel kommen folgende Lösungsmittel in Frage. Diese sollten mit Wasser mischbar sein, wie beispielsweise Aceton, Tetrahydrofuran, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol, Dioxan, Diethylether.

Die Herstellung der Gießlösung erfolgt bevorzugt durch Zugabe der Additive durch Zudosieren der Mischung der Additive oder getrennt voneinander hintereinander. Dabei

werden die Additive zur Mischung langsam unter Rühren zudosiert. Die Zudosierung erfolgt bevorzugt zwischen 10 min und 3 Stunden, besonders bevorzugt zwischen 30 min und 2 Stunden. Durch die Zugabe der Colösungsmittel erfolgt teilweise Ausfällung des Polyimides an der Eintropfstelle. Die Feststoffe lösen sich aber nach wenigen Minuten wieder rückstandsfrei auf. Die klare Lösung wird dann noch durch ein 15 µ Stahlmaschensieb filtriert, um störende Begleitstoffe zu entfernen, die zu Fehlern in der Membranoberfläche führen würden.

Nach der Filtration wird die Lösung durch 2 Tage Stehenlassen bei 50 °C in einem geschlossenen Behälter von Luftblasen befreit und damit entgast.

Herstellung der Hohlfasern

Die entgaste, filtrierte und mit Additiven versetzte Polyimidpolymerlösung wird vorzugsweise auf 20 bis 100°C, besonders vorzugsweise auf 30 bis 70°C thermostatisiert. Die Lösung wird mit einer Zahnradpumpe durch den äußeren Teil einer Zweistoffdüse gepumpt. Der Aussendurchmesser der Zweistoffdüse beträgt 600 µm der Innendurchmesser beträgt 160 µm, die Pumpleistung beträgt zwischen 1,3 und 13,5 ml/min. Im inneren Teil der Zweistoffdüse wird ein Flüssigkeitsgemisch aus Wasser und einem oder einem Gemisch mehrerer aprotisch dipolarer Lösungsmittel gepumpt.

Als Lösungsmittel kommen unter anderem aber nicht ausschließlich Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Sulfolan oder Dimethylsulfoxid in Frage.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Die Zusammensetzung beträgt zwischen Lösungsmittel und Wasser beträgt zwischen 10 Gew.-% und 95 Gew.-% Lösungsmittel und 90 Gew.-% und 5 Gew.-% Wasser, vorzugsweise zwischen 30 Gew.-% und 90 Gew.-% Lösungsmittel und 70 Gew.-% und 10 Gew.-% Wasser und besonders vorzugsweise zwischen 50 Gew.-% und 80 Gew.-% Lösungsmittel und 50 Gew.-% und 20 Gew.-% Wasser. Die Pumpleistung beträgt zwischen 0,2 ml/min und 10 ml/min.

Die so entstehende Hohlfaser tritt nun in eine Röhre ein, die mit einem trockenen thermostatisierten Gas durchflutet ist. Als Gase kommen in Frage: Stickstoff, Luft, Argon, Helium, Kohlendioxid, Methan oder andere technische inerte Gase. Die Temperatur der Gase wird über einen Wärmetauscher eingestellt und beträgt vorzugsweise zwischen 20 und 250°C, besonders vorzugsweise zwischen 30 und 150°C und ganz besonders vorzugsweise zwischen 40 und 120 °C.

Die Gasgeschwindigkeit in der Röhre beträgt vorzugsweise zwischen 0,1 und 10 m/min, besonders vorzugsweise zwischen 0,5 und 5 m/min und ganz besonders vorzugsweise zwischen 1 und 3 m/min. Der Abstand und damit die Länge der Röhre beträgt vorzugsweise zwischen 5 cm und einem Meter, besonders vorzugsweise zwischen 10 und 50 cm. Der so konditionierte Faden taucht dann in ein Wasserbad ein, das die Polymermasse koagulieren lässt und so die Membran formt. Die Temperatur des Wasserbades hat vorzugweise zwischen 1 und 60°C, besonders vorzugsweise zwischen 5 und 30 °C und besonders vorzugsweise zwischen 8 und 16 °C.

Die Konzentration an aprotisch dipolaren und anderen Lösungsmitteln wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-

Ethylpyrrolidon, Sulfolan, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dioxan, Isopropanol, Ethanol oder Glycerin im Fällbad beträgt zwischen 0,01 Gew.-% und 20 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% und besonders vorzugsweise zwischen 0,2 Gew.-% und 1 Gew.-%.

Die Abzugsgeschwindigkeit der Hohlfasern liegt zwischen 2 und 100 m/min, vorzugsweise zwischen 10 und 50 m/min und besonders vorzugsweise zwischen 20 und 40 m/min. Die Fasern werden auf eine Spule aufgewickelt und in Wasser gewaschen, bis der Restlösemittelgehalt kleiner 1% ist. Nachfolgend erfolgt eine Behandlung in Ethanol und Hexan. Die Fasern werden dann vorzugsweise zwischen Raumtemperatur und 150°C, besonders bevorzugt zwischen 50 und 100°c getrocknet. Man erhält Fasern mit Aussendurchmessern von 100 bis 1000 µm, bevorzugt zwischen 200 und 700 µm und besonders bevorzugt zwischen 250 und 400 µ.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man somit Hohlfasermembranen aus Polyimiden, die hohe Trennleistungen für verschiedene Gase zeigen. Ein Auszug für verschiedene Polymere und Gase ist in Tabelle 2 zusammengefasst.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Tabelle 2: Permeanzen verschiedener erfindungsgemäßer Polyimidhohlfasern bei Einzelgasmessungen

Polyimid polymer der Hohl-faser	Innen-durch-messer [µm]	Aussen-durchmesser [µm]	Gas	Trans-membran-druck [bar]	Permeanz [GPU]	Selekt-ivität
P84 Typ70	250	412	O2	5	1,45	8,8
	250	412	N2	5	0,165	
	250	412	CO2	5	6,0	72
	250	412	CH4	5	0,084	
	250	412	CO2	40	9,0	88
	250	412	CH4	40	0,101	
P84 T100	339	189	O2	10	0,56	7,8
	339	189	N2	10	0,072	
	339	189	CO2	10	1,68	72
	339	189	CH4	10	0,023	
P84 HT	174	300	O2	9	0,65	8,4
	174	300	N2	10	0,078	
	245	397	CO2	10	2,60	58
	245	397	CH4	9	0,044	

Weiters ist bemerkenswert, dass die Membranen auch bei hohen CO_2 Partialdrücken, kaum einen Anstieg in der Permeanz des Methans zeigen, ihre Selektivität behalten und daher kaum plastifizieren. Diese Eigenschaft ist notwendig zur Aufbereitung von Sauergasen mit hohen CO_2 Gehalten und hohen Drücken, wie dies zum Beispiel bei der Aufarbeitung von Roherdgas oder Rohbiogas der Fall ist.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Die Hohlfasermembranen können auch mit Aminen vernetzt werden. Wird die Hohlfaser vernetzt, so erfolgt dies im Anschluss an den Waschschritt. Zu diesem Zweck wird die Hohlfaser durch ein Bad geleitet, das ein Amin mit mindestens 2 Aminogruppen pro Molekül enthält wie z.B. ein Diamin, Triamin, Tetraamin oder ein Polyamin enthält. Das Amin kann primär oder sekundär sein, oder aus Mischungen von primären, sekundären und tertiären Aminen in einem Molekül bestehen. Als Amine kommen aliphatische und aromatische und gemischt aliphatisch-aromatische in Frage. Auch Amine auf Silikonbasis kommen in Frage. Als Beispiele für aliphatische Diamine kommen unter anderem aber nicht ausschließlich in Frage: Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diamniopentan, Diaminohexan, Diaminoheptan, Diaminooctan, Diaminodecan oder Diaminoverbindungen von verzweigten oder cyclischen Aliphaten (z.B. cis- und trans -1,4- Cyclohexan) und längerkettigeren Verbindungen.

Als aromatische Verbindungen kommen unter anderem aber nicht ausschließlich in Frage: p-Phenylendiamine, m-Phenylendiamine, 2,4-Tolylendiamine, 2,6-Tolylendiamine, 4,4'-Diaminodiphenylether.

Als Bespiel für gemischt aliphatisch-aromatische Amine kommen unter anderem aber nicht ausschließlich in Frage: Aminoalkyl substituierte Aromaten wie z.B. p-Bis(aminomethyl)benzol.

Als Amine auf silikonischer Basis kommen unter anderem aber nicht ausschließlich in Frage: Bis(aminoalkyl)siloxane mit verschiedener Kettenlänge.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Als Vertreter von polyfunktionalen Amine kommen unter anderem aber nicht ausschließlich folgende Verbindungen in Frage: Oligo- bzw. Polyethylenimine mit verschiedenen Molmassen (400 bis 200 000 g/mol), N,N',N"-Trimethylbis-(hexamethylen)-triamin, Bis-(6-aminohexyl)-amin

Die Vernetzung erfolgt durch Einlegen in oder kontinuierliches Durchziehen der ganzen Hohlfaser durch eine Lösung des jeweiligen Diamins in Wasser oder einer Mischung aus Wasser und wassermischbaren Lösungsmitteln oder anderen Lösungsmitteln, die die Membranstruktur nicht beeinflussen und die die jeweiligen Amine lösen. Hierfür kommen zum Bespiel aber nicht ausschließlich in Frage:

- Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol, Butandiol, Glycerin
- Ether wie z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Polyethylenglykole oder Polyethylenglykolether
- Aprotisch dipolare Lösungsmittel wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan
- Ketone wie z.B. Aceton oder Methylethylketon
- Andere wie Essigsäureethylester, Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Xylol, Aliphaten und Cycloaliphaten wie Hexan, Heptan oder Cyclohexan.

Die Konzentration der Diamine beträgt zwischen 0,01 Gew.-% und 10 Gew.-%, vorzugsweise jedoch zwischen 0,05 Gew.-% und 5 Gew.-% und besonders vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 1 Gew.-%.

Die Temperatur der Vernetzungslösung beträgt zwischen 1 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10 und 70°C und besonders vorzugsweise zwischen 20 und 50°C.

Die Verweilzeit beträgt zwischen 10 Sekunden und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 Minuten und 60 Minuten und besonders vorzugsweise zwischen 2 und 10 min.

Zur Entfernung des restlichen Amins wird die Membran mit Wasser gewaschen. Die Waschbadstemperatur liegt zwischen 10 und 90°C, bevorzugt zwischen 20 und 60°C. Die Verweilzeit im Waschbad beträgt. 1 bis 200 Minuten, bevorzugt zwischen 2 und 50 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 Minuten.

Man erhält Hohlfasern, die in herkömmlichen organischen Lösungsmitteln wie zum Beispiel aber nicht ausschließlich Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan, Aceton, Methylethylketon, Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Essigsäureethylester, Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Xylol, Hexan, Heptan oder Cyclohexan nicht mehr löslich sind. Sie können daher in der Nano-, Ultra- und Microfiltration in organischen Lösungsmitteln eingesetzt werden.

Herstellung der Flachmembranen

Die mit Additiven versetzte und entgaste Lösung wird in die Rakel einer Flachmembrangießanlage blasenfrei gegossen. Die Rakelbreite kann bis zu 1,2 m betragen Unter der Rakel läuft ein kalandriertes Trägervlies aus Kunststofffasern, vorzugsweise aber nicht ausschließlich aus Polyimid, Polypropylen, Polyamid, Polyester oder Polyphenylensulfid, mit einer Geschwindigkeit von 0,1 bis 10 m/min und vorzugsweise 1 bis 5 m/min. Die Dicke des Vlieses beträgt zwischen 30 und 300 µ, vorzugsweise zwischen 100 und 200 µ. Das Flächengewicht beträgt zwischen 20 und 300 g/m^2, vorzugsweise zwischen 50 und 150 g/m^2. Die Spaltbreite zwischen Rakel und Vlies beträgt zwischen 100 und 800 µ, vorzugsweise zwischen 200 und 400 µ. Das beschichtete Vlies tritt in einen Kanal ein, der mit einem Gasstrom im Gegenstrom durchflutet ist. Als Gase kommen unter anderem aber nicht ausschließlich trockene Luft, Stickstoff, Argon oder Helium in Frage. Die Gasgeschwindigkeit, mit der das beschichtete Vlies überströmt wird, bewegt sich hier im Bereich von 100 bis 5.000 m/h, vorzugsweise zwischen 200 und 1.000 m/h, die Temperaturen des Gases können zwischen 10 und 150°C, bevorzugt zwischen 15 und 90°C sein. Das beschichtete Vlies tritt dann in ein Fällbad ein, das Polymer koaguliert und formt die gewünschte Membran. Das Fällbad besteht aus Wasser oder Mischungen aus Wasser und einem oder mehreren Lösungsmitteln, die mit Wasser mischbar sind.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Hierfür kommen in Frage:

- Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol, Butandiol, Glycerin
- Ether wie z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Polyethylenglykole oder Polyethylenglykolether
- Aprotisch dipolare Lösungsmittel wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan
- Ketone wie z.B. Aceton oder Methylethylketon.

Die Fällbadtemperatur beträgt zwischen 1 und 90°C, bevorzugt zwischen 10 und 50°C. Nach einer kurzen Verweilzeit von 10 s bis 10 min, bevorzugt 1 bis 5 min wird die Membran im nassen Zustand aufgewickelt.

Zur Entfernung des restlichen Lösungsmittels wird die Membran mit Wasser gewaschen. Die Waschbadstemperatur liegt zwischen 10 und 90°C, bevorzugt zwischen 20 und 60°C. Die Verweilzeit im Waschbad beträgt. 1 bis 200 Minuten, bevorzugt zwischen 2 und 50 Minuten und besonders bevorzugt zwischen 3 und 10 Minuten.

Wird die Membran vernetzt, so erfolgt dies im Anschluss an den Waschschritt. Zu diesem Zweck wird die Membran durch ein Bad geleitet, das ein Amin mit mindestens 2 Amine pro Molekül enthält wie z.B. ein Diamin, Triamin, Tetraamin oder ein Polyamin enthält. Das Amin kann Primär oder sekundär sein, oder aus Mischungen von primären, sekundären und tertiären Aminen in einem Molekül bestehen. Als Amine kommen aliphatische und aromatische und gemischt

aliphatisch-aromatische in Frage. Auch Amine auf Silikonbasis kommen in Frage.

Als Beispiele für aliphatische Diamine kommen unter anderem aber nicht ausschließlich in Frage: Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diamniopentan, Diaminohexan, Diaminoheptan, Diaminooctan, Diaminodecan oder Diaminoverbindungen von verzweigten oder cyclischen Aliphaten (z.B. cis- und trans -1,4- Cyclohexan) und längerkettigeren Verbindungen.

Als aromatische Verbindungen kommen unter anderem aber nicht ausschließlich in Frage: p-Phenylendiamine, m-Phenylendiamine, 2,4-Tolylendiamine, 2,6-Tolylendiamine, 4,4'-Diaminodiphenylether.

Als Bespiel für gemischt aliphatische-aromatische Amine kommen unter anderem aber nicht ausschließlich in Frage: Aminoalkyl substituierte Aromaten wie z.B. p-Bis(aminomethyl)benzol.

Als Amine auf silikonischer Basis kommen unter anderem aber nicht ausschließlich in Frage: Bis(aminoalkyl)siloxane mit verschiedener Kettenlänge. Als Vertreter von polyfunktionalen Amine kommen unter anderem aber nicht ausschließlich folgende Verbindungen in Frage: Oligo- bzw. Polyethylenimine mit verschiedenen Molmassen (400 bis 200 000 g/mol), N,N',N"-Trimethylbis-(hexamethylen)-triamin, Bis-(6-aminohexyl)-amin

Die Vernetzung erfolgt durch einlegen der ganzen Membran in eine Lösung des jeweiligen Diamins in Wasser oder einer Mischung aus Wasser und wassermischbaren Lösungsmitteln

oder anderen Lösungsmitteln, die die Membranstruktur nicht beeinflussen und die jeweiligen Amine lösen.

Hierfür kommen zum Bespiel aber nicht ausschließlich in Frage:

- Alkohole wie z.B. Methanol, Ethanol, Isopropanol, Propanol, Butanol, Butandiol, Glycerin
- Ether wie z.B. Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Polyethylenglykole oder Polyethylenglykolether
- Aprotisch dipolare Lösungsmittel wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, N-Ethylpyrrolidon, Tetramethylharnstoff, Dimethylsulfoxid oder Sulfolan
- Ketone wie z.B. Aceton oder Methylethylketon
- Andere wie Essigsäureethylester, Dichlormethan, Chloroform, Toluol, Xylol, Aliphaten und Cycloaliphaten wie Hexan, Heptan oder Cyclohexan.

Die Konzentration der Diamine, die Temperatur der Vernetzungslösung, die Verweilzeit und die Durchführung des Waschschritts entsprechen den oben für die Vernetzung der Hohlfasern angegebenen Werten bzw. Vorgehensweisen.

Nach den Wasch- bzw. Vernetzungsvorgängen wird die Membran imprägniert, um ein Konservierung der Poren beim nachfolgenden Trockenprozess zu gewährleisten. Dies erfolgt durch Eintauchen der Membran in eine Mischung aus Wasser und einem mit Wasser mischbaren Hochsieder.

Hier kommen zum Beispiel aber nicht ausschließlich in Frage: Glycerin, Polyethylenglykole verschiedener Kettenlänge in Mischung oder einzeln,

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Polyethylenglykoldialkylether verschiedener Kettenlängen in Mischung oder einzeln als Methyl- oder Ethyl-Ether, Mono- oder Diole mit einem Siedepunkt über 200°C wie zum Beispiel Decanol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol.

Die Konzentration der Hochsieder im Wasser beträgt zwischen 5 % und 95%, vorzugsweise jedoch zwischen 25 Gew.-% und 75 Gew.-%. Die Temperatur der Imprägnierlösung beträgt zwischen 1 und 100°C, vorzugsweise zwischen 10 und 70°C und besonders vorzugsweise zwischen 20 und 50°C.

Die Verweilzeit beträgt zwischen 10 Sekunden und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 Minuten und 60 Minuten und besonders vorzugsweise zwischen 2 und 10 min.

Nach der Imprägnierung erfolgt die Trocknung der Membran. Die Trocknen kann an der Umgebungsluft erfolgen oder kontinuierlich in einem Konvektionstrockner. Die Temperatur der Trocknung liegt im Bereich von 20 bis 200°C, vorzugsweise zwischen 50 und 120°C. Die Trockendauer liegt zwischen 10 Sekunden und 10 Stunden, vorzugsweise zwischen 1 Minuten und 60 Minuten und besonders vorzugsweise zwischen 2 und 10 min. Nach der Trocknung wird die fertige Membran aufgewickelt und kann weiter zu Spiralwickelelementen oder Taschenmodulen verarbeitet werden.

Die erfindungsgemäßen Flach- und Hohlfasermembranen zeichnen sich somit dadurch aus, dass sie ein Polyimid umfasst, welches ein Mp > 100 000 $g.mol^{-1}$, bevorzugt 110 000 bis 200 000 $g.mol^{-1}$, besonders bevorzugt 120 000 bis 170 000 $g.mol^{-1}$ und einen PDI im Bereich von 1,7 bis 2,3, bevorzugt 1,8 bis 2,1 aufweisen. Mp entspricht dabei dem

PeakMaximum der Molmassenverteilung bei einer Kalibrierung gegen Polystyrolstandards in 0,01 mol/l Lithiumbromid in Dimethylformamid.

Die hohe Molmasse bewirkt eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften hinsichtlich Festigkeit und Zähigkeit der Membranen. Dies ist vor allem bei hohen Drücken in den Applikationen erforderlich. So müssen die Flachmembranen im Betrieb mindestens 40 bar aushalten, gewisse Hohlfasermembranen in der Erdgasaufbereitung über 100 bar.

Eine hohe Molmasse ist auch vorteilhaft, um eine genügend hohe Viskosität auch bei moderaten Feststoffgehalten einzustellen. Die Gießlösungen brauchen eine gewisse Viskosität, um stabil zu Membranen und Hohlfasern verarbeitet werden zu können und dass damit dichte und selektive Schichten an der Oberfläche hergestellt werden können.

Herstellungsbeispiele

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur näheren Erläuterung und zum besseren Verständnis der vorliegenden Erfindung, schränken diese jedoch in keiner Weise ein.

Herstellung der Polyimidlösungen

Beispiel 1: Herstellung einer Polyimidlösung P84 Typ70 in Dimethylacetamid

In einem 3 l Glasreaktor ausgestattet mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 1622 g Dimethylacetamid wasserfrei vorgelegt. Darin werden 456,4 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid gelöst und auf 90°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden 0,45 g Natriumhydroxid gegeben. Unter Stickstoffbeaufschlagung werden 266,8 g einer Mischung aus 64 % 2,4-Tolylendiisocyanat, 16 % 2,6-Tolylendiisocyanat und 20% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan während mehrerer Stunden zudosiert. Dabei entweicht CO2 als Nebenprodukt und es entsteht direkt ein Polyimid in Lösung.

Man erhält eine goldenfarbige hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25% und einer Viskosität von 49 Pa.s..

Die Ermittlung der Molmassen mittels Gelpermationschromatographie ergibt folgende Werte: Mn=80 600 $g.mol^{-1}$, Mp= 139600 $g.mol^{-1}$, Mw=170000 $g.mol^{-1}$ PDI = 2,11

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Beispiel 2: Herstellung einer Polyimidlösung P84 Typ70 in Dimethylformamid

In einem 3 l Glasreaktor ausgestattet mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 1622 g Dimethylformamid wasserfrei vorgelegt. Darin werden 456,4 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid gelöst und auf 90°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden 0,45 g Natriumhydroxid gegeben. Unter Stickstoffbeaufschlagung werden 266,8 g einer Mischung aus 64 % 2,4-Tolylendiisocyanat, 16 % 2,6-Tolylendiisocyanat und 20% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan während mehrerer Stunden zudosiert. Dabei entweicht CO2 als Nebenprodukt und es entsteht direkt ein Polyimid in Lösung.

Man erhält eine goldenfarbige hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 27% und einer Viskosität von 48 Pa.s.. Die Ermittlung der Molmassen mittels Gelpermationschromatographie ergibt folgende Werte: Mn=76 600g.mol^{-1}, Mp= 130500 g.mol^{-1}, Mw=146200 g.mol^{-1} PDI = 1,91

Beispiel 3: Herstellung einer Polyimidlösung P84 Typ70 in N-Methylpyrrolidon

In einem 3 l Glasreaktor ausgestattet mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 1800 g N-Methylpyrrolidon wasserfrei vorgelegt. Darin werden 456,4 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid gelöst und auf 90°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden 0,45 g Natriumhydroxid gegeben. Unter Stickstoffbeaufschlagung werden 266,8 g einer Mischung aus 64 % 2,4-Tolylendiisocyanat, 16 % 2,6-

Tolylendiisocyanat und 20% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan während mehrerer Stunden zudosiert. Dabei entweicht CO2 als Nebenprodukt und es entsteht direkt ein Polyimid in Lösung.

Man erhält eine goldenfarbige hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25% und einer Viskosität von 45 Pa.s.. Die Ermittlung der Molmassen mittels Gelpermationschromatographie ergibt folgende Werte: Mn=65700 $g.mol^{-1}$, Mp= 107200 $g.mol^{-1}$, Mw=147000 $g.mol^{-1}$ PDI = 2,24

Beispiel 4: Herstellung einer Polyimidlösung P84 Typ70 in N-Ethylpyrrolidon

In einem 3 l Glasreaktor ausgestattet mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 1622 g N-Ethylpyrrolidon wasserfrei vorgelegt. Darin werden 456,4 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid gelöst und auf 90°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden 0,45 g Natriumhydroxid gegeben. Unter Stickstoffbeaufschlagung werden 266,8 g einer Mischung aus 64 % 2,4-Tolylendiisocyanat, 16 % 2,6-Tolylendiisocyanat und 20% 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan während mehrerer Stunden zudosiert. Dabei entweicht CO2 als Nebenprodukt und es entsteht direkt ein Polyimid in Lösung.

Man erhält eine goldenfarbige hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 27% und einer Viskosität von 87 Pa.s.. Die Ermittlung der Molmassen mittels Gelpermationschromatographie ergibt folgende Werte: Mn=64 600$g.mol^{-1}$, Mp= 105200 $g.mol^{-1}$, Mw=144700 $g.mol^{-1}$ PDI = 2,24

Beispiel 5: Herstellung einer Polyimidlösung P84 T100 in Dimethylformamid

In einem 3 l Glasreaktor ausgestattet mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 1800 g Dimethylformamid wasserfrei vorgelegt. Darin werden 473,6 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid gelöst und auf 90°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden 1,8 g Diazabicyclooctan gegeben. Unter Stickstoffbeaufschlagung werden 254,4 g 2,4-Tolylendiisocyanat während mehrerer Stunden zudosiert. Dabei entweicht CO2 als Nebenprodukt und es entsteht direkt ein Polyimid in Lösung.

Man erhält eine goldenfarbige hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25% und einer Viskosität von 59 Pa.s.. Die Ermittlung der Molmassen mittels Gelpermationschromatographie ergibt folgende Werte: Mn = 82 100 $g.mol^{-1}$, Mp = 151 500 $g.mol^{-1}$, Mw = 181 900 $g.mol^{-1}$ PDI = 2,21

Beispiel 6: Herstellung einer Polyimidlösung P84 T80 in Dimethylformamid

In einem 3 l Glasreaktor ausgestattet mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 1622 g Dimethylformamid wasserfrei vorgelegt. Darin werden 473,6 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid gelöst und auf 90°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden 1,8 g Diazabicyclooctan gegeben. Unter Stickstoffbeaufschlagung werden 254,4 g einer Mischung von 80% 2,4-Tolylendiisocyanat und 20% 2,6-Tolylendiisocynat während mehrerer Stunden zudosiert. Dabei

entweicht CO2 als Nebenprodukt und es entsteht direkt ein Polyimid in Lösung.

Man erhält eine goldenfarbige hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 27% und einer Viskosität von 108 Pa.s.. Die Ermittlung der Molmassen mittels Gelpermationschromatographie ergibt folgende Werte: Mn = 83 800 $g.mol^{-1}$, Mp = 152 300 $g.mol^{-1}$, Mw = 173 800 $g.mol^{-1}$ PDI = 2,07

Beispiel 7: Herstellung einer Polyimidlösung P84 HT in Dimethylformamid

In einem 3 l Glasreaktor ausgestattet mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 1800 g Dimethylformamid wasserfrei vorgelegt. Darin werden 316,4 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid und 142,8 g Pyromellitsäuredianhydrid gelöst und auf 90°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden 1,8 g Diazabicyclooctan gegeben. Unter Stickstoffbeaufschlagung werden 283,4 g einer Mischung von 80% 2,4-Tolylendiisocyanat und 20% 2,6-Tolylendiisocynat während mehrerer Stunden zudosiert. Dabei entweicht CO2 als Nebenprodukt und es entsteht direkt ein Polyimid in Lösung.

Man erhält eine goldenfarbige hochviskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 27% und einer Viskosität von 70 Pa.s.. Die Ermittlung der Molmassen mittels Gelpermationschromatographie ergibt folgende Werte: Mn = 75.500 $g.mol^{-1}$, Mp = 122.200 $g.mol^{-1}$, Mw = 150.900 $g.mol^{-1}$ PDI = 2,00

Beispiel 8: Herstellung einer Polyimidlösung P84 MDI in Dimethylformamid

In einem 3 l Glasreaktor ausgestattet mit Rührwerk und Rückflusskühler werden 1500 g Dimethylformamid wasserfrei vorgelegt. Darin werden 369,2 g 3,3',4,4'-Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid gelöst und auf 90°C aufgeheizt. Zu dieser Lösung werden 1,5 g Diazabicyclooctan gegeben. Unter Stickstoffbeaufschlagung werden 222,3 g 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylendiisocyanat während mehrerer Stunden zudosiert. Dabei entweicht CO2 als Nebenprodukt und es entsteht direkt ein Polyimid in Lösung.

Man erhält eine hellgelbe viskose Lösung mit einem Feststoffgehalt von 25% und einer Viskosität von 5 Pa.s.. Die Ermittlung der Molmassen mittels Gelpermeationschromatographie ergibt folgende Werte: Mn = 55 200 $g.mol^{-1}$, Mp = 95 000 $g.mol^{-1}$, Mw = 112 000 $g.mol^{-1}$ PDI = 2,03

Folienherstellung und intrinsische Gaspermeabilitäten

Die Polymerisationslösungen werden unverdünnt durch ein 15 µ Metalsieb filtiert. Zur Herstellung der Folien dient ein Gerät der Firma Elcometer (Elcometer 4340) mit einer Rakel. Es werden Glasplatten mit Hilfe einer Rakel und einem Spaltmaß von 250 µ mit den Polymerlösungen beschichtet. Das Lösungsmittel wird nachfolgende im Umlufttrockenschrank bei 70°C (0,5 h), 150°C (2 h) und 250°C (12h) abgedampft. Die Folien sind dann praktisch frei von Lösungsmitteln (Gehalt

< 0,1%) und werden von den Glasplatten gelöst. Man erhält Folien mit einer Dicke von ca. 30 bis 40 µm. Keine der Folien war brüchig, alle zeigten gute mechanische Eigenschaften. Aus diesen Folien werden dann mittels Mikroskop fehlerfreie Stellen gesucht und kreisrunde Proben mit einem Durchmesser von 46 mm ausgeschnitten. Diese werden dann in die selbstgebaute Gaspermeationsapparatur eingelegt und die Permeabilität verschiedener Gase nach der Vakuummethode bestimmt.

Hierbei werden die Folien mit einem Einzelgas (z.B. Stickstoff, Sauerstoff, Methan oder Kohlendioxid) bei verschiedenen Drücken beaufschlagt und die Zunahme des Druckes auf der Permeatseite aufgezeichnet. Daraus wird die Permeabilität in Barrer (10-6 $cm^3.cm^{-2}.s^{-1}.cmHg^{-1}$) berechnet. Nachfolgend sind einige Beispiele angeführt.

Beispiel 9: Gaspermeabilitäten der verschiedener Polymere aus obigen Beispielen

Polymer	Dicke (µm)	Gas	Transmembrandruck (Bar)	Permeabilität (Barrer)	Selektivität
Beispiel 2 (P84 Typ70)		O2		0,182	10,0
		N2		0,018	
		CO2		0,571	67,2
		CH4		0,008	
Beispiel 5 (P84 T100)	37,9	O2	10,9	0,250	30,9
	37,9	N2	11,0	0,008	
	37,9	CO2	25,2	0,622	124
	37,9	CH4	17,5	0,005	
Beispiel 6 (P84 T80)	36,0	O2	10,7	0,280	21,2
	36,0	N2	11,1	0,013	
	36,0	CO2	28,4	0,696	237
	36,0	CH4	31,5	0,003	
Beispiel 7 (P84 HT)	41,2	O2	12,0	0,53	13,2
	41,2	N2	12,3	0,04	
	41,6	CO2	36,8	1,69	169
	41,6	CH4	36,4	0,01	

BNSDOCID: <WO_____2011009919A1_I_>

Additivierung der Polymerisationslösung

Beispiel 10: Herstellung einer Gießlösung aus P84 Typ70 zur Herstellung von Polyimidhohlfasern

In einem 3 l Rührkessel aus Glas mit starkem Rührwerk werden bei Raumtemperatur 1168 g P84 Typ 70 Lösung in Dimethylformamid aus Beispiel 2 tropfenweise mit einer Mischung aus 94,1 g Tetrahydrofuran und 40,3 g Isopropanol versetzt. Das Polymer fällt dabei an der Eintropfstelle kurzzeitig aus, löst sich aber gleich wieder auf. Es wird gerührt bis eine homogene Lösung entsteht. Diese wird dann durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 15µ filtriert und 2 Tage ohne Rühren stehen gelassen. Man erhält eine Gießlösung mit einem Feststoffgehalt von 23,5 %, einem Dimethylformamidgehalt von 66,5%, einem Tetrahydrofurangehalt von 7% und einem Isopropanolgehalt von 3%

Beispiel 11: Herstellung einer Gießlösung aus P84 Typ70 zur Herstellung von Polyimidhohlfasern

In einem 3 l Rührkessel aus Glas mit starkem Rührwerk werden bei Raumtemperatur 1034 g P84 Typ 70 Lösung in Dimethylformamid aus Beispiel 2 tropfenweise mit einer Mischung aus 58,6 g Tetrahydrofuran und 46,9 g Isopropanol versetzt. Das Polymer fällt dabei an der Eintropfstelle kurzzeitig aus, löst sich aber gleich wieder auf. Es wird gerührt bis eine homogene Lösung entsteht. Diese wird dann durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 15µ filtriert und

2 Tage ohne Rühren stehen gelassen. Man erhält eine Gießlösung mit einem Feststoffgehalt von 23,8 %, einem Dimethylformamidgehalt von 67,2%, einem Tetrahydrofurangehalt von 5% und einem Isopropanolgehalt von 4%

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Beispiel 12: Herstellung einer Gießlösung aus P84 HT zur Herstellung von Polyimidhohlfasern

In einem 3 l Rührkessel aus Glas mit starkem Rührwerk werden bei Raumtemperatur 1034 g P84 HT Lösung in Dimethylformamid aus Beispiel 7 tropfenweise mit einer Mischung aus 47 g Tetrahydrofuran und 65 g Isopropanol versetzt. Das Polymer fällt dabei an der Eintropfstelle kurzzeitig aus, löst sich aber gleich wieder auf. Es wird gerührt bis eine homogene Lösung entsteht. Diese wird dann durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 15µ filtriert und 2 Tage ohne Rühren stehen gelassen. Man erhält eine Gießlösung mit einem Feststoffgehalt von 23,6 %, einem Dimethylformamidgehalt von 66,9%, einem Tetrahydrofurangehalt von 4% und einem Isopropanolgehalt von 5,5%

Beispiel 13: Herstellung einer Gießlösung aus P84 T100 zur Herstellung von Polyimidhohlfasern

In einem 3 l Rührkessel aus Glas mit starkem Rührwerk werden bei Raumtemperatur 1034 g P84 T100 Lösung in Dimethylformamid aus Beispiel 5 tropfenweise mit einer Mischung aus 46,8 g Tetrahydrofuran und 58,5 g Isopropanol versetzt. Das Polymer fällt dabei an der Eintropfstelle kurzzeitig aus, löst sich aber gleich wieder auf. Es wird gerührt bis eine homogene Lösung entsteht. Diese wird dann durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 15µ filtriert und 2 Tage ohne Rühren stehen gelassen. Man erhält eine Gießlösung mit einem Feststoffgehalt von 22,1 %, einem Dimethylformamidgehalt von 68,9%, einem

Tetrahydrofurangehalt von 5% und einem Isopropanolgehalt von 4%

Beispiel 14: Herstellung einer Gießlösung aus P84 Typ 70 zur Herstellung von Flachmembranen für die organophile Nanofiltration

In einem 3 l Rührkessel aus Glas mit starkem Rührwerk werden bei Raumtemperatur 1034 g P84 Typ 70 Lösung in Dimethylformamid aus Beispiel 2 tropfenweise mit 258,5 g Tetrahydrofuran versetzt. Es wird gerührt bis eine homogene Lösung entsteht. Diese wird dann durch ein Sieb mit einer Maschenweite von 15µ filtriert und 2 Tage ohne Rühren stehen gelassen. Man erhält eine Gießlösung mit einem Feststoffgehalt von 21,6 %, einem Dimethylformamidgehalt von 58,4 % und einem Tetrahydrofurangehalt von 20 %

Hohlfaserherstellung

Beispiel 15: Hohlfaserherstellung aus einer Gießlösung mit P84 Typ 70 in Dimethylformamid aus Beispiel 10

Die entgaste, filtrierte und mit Additiven versetzte Lösung aus P84 Typ 70 in Dimethylformamid aus Beispiel 10 wird auf 50°C thermostatisiert und mittels einer Zahnradpumpe durch eine Zweistoffdüse gefördert. Der Fluss beträgt 162 g/h. Während im Außenbereich der Zweistoffdüse die Polymerlösung gefördert wird, wird innen eine Mischung von 70%

Dimethylformamid und 30% Wasser gefördert, um das Loch der Hohlfaser zu produzieren. Der Fluss beträgt 58 ml/h. Nach einem Abstand von 40 cm tritt die Hohlfaser in 10°C kaltes Wasser ein. Hierbei wird die Hohlfaser mit einem Rohr umhüllt. Dieses Rohr wird mit einem Stickstoffstrom von 2 l/min durchflutet, die Rohrinnentemperatur beträgt 41°C. Die Faser wird dann durch ein Wasserwaschbad gezogen und schließlich mit einer Geschwindigkeit von 15 m/min aufgewickelt. Nach einer Extraktion mit Wasser über mehrere Stunden werden die Hohlfasern zuerst in Ethanol und dann in Heptan getaucht und anschließend an der Luft getrocknet. Man erhält Hohlfasern mit einem Außendurchmesser von 412 µ, einem Lochdurchmesser von 250 µ und einer Wandstärke von 81 µ.

Einzelgasmessungen ergeben folgende Permeanzen der Hohlfasern bei einem Transmembrandruck von 5 bar:
Sauerstoff: 1,450 GPU
Stickstoff: 0,165 GPU
Kohlendioxid: 6,03 GPU
Methan: 0,084 GPU
Die Einzelgasselektivitäten betragen somit zwischen Sauerstoff und Stickstoff 8,8 und zwischen Kohlendioxid und Methan 71,9

Einzelgasmessungen ergeben folgende Permeanzen der Hohlfasern bei einem Transmembrandruck von 40 bar:
Kohlendioxid: 8,99 GPU
Methan: 0,101 GPU
Die Einzelgasselektivitäten betragen zwischen Kohlendioxid und Methan 88,5

Beispiel 16: Hohlfaserherstellung aus einer Gießlösung mit P84 Typ 70 in Dimethylformamid aus Beispiel 11

Die entgaste, filtrierte und mit Additiven versetzte Lösung aus P84 Typ 70 in Dimethylformamid aus Beispiel 11 wird auf 50°C thermostatisiert und mittels einer Zahnradpumpe durch eine Zweistoffdüse gefördert. Der Fluss beträgt 162 g/h. Während im Außenbereich der Zweistoffdüse die Polymerlösung gefördert wird, wird innen eine Mischung von 70% Dimethylformamid und 30% Wasser gefördert, um das Loch der Hohlfaser zu produzieren. Der Fluss beträgt 58 ml/h. Nach einem Abstand von 42 cm tritt die Hohlfaser in 10°C kaltes Wasser ein. Hierbei wird die Hohlfaser mit einem Rohr umhüllt. Dieses Rohr wird mit einem Stickstoffstrom von 2 l/min durchflutet, die Rohrinnentemperatur beträgt 46°C. Die Faser wird dann durch ein Wasserwaschbad gezogen und schließlich mit einer Geschwindigkeit von 24 m/min aufgewickelt. Nach einer Extraktion mit Wasser über mehrere Stunden werden die Hohlfasern zuerst in Ethanol und dann in Heptan getaucht und anschließend an der Luft getrocknet. Man erhält Hohlfasern mit einem Außendurchmesser von 310 µ, einem Lochdurchmesser von 188 µ und einer Wandstärke von 61 µ.

Einzelgasmessungen ergeben folgende Permeanzen der Hohlfasern bei einem Transmembrandruck von 9 bar:

Sauerstoff: 1,463 GPU

Stickstoff: 0,164 GPU

Die Einzelgasselektivitäten betragen somit zwischen Sauerstoff und Stickstoff 8,9

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Beispiel 17: Hohlfaserherstellung aus einer Gießlösung mit P84 T100 in Dimethylformamid aus Beispiel 13

Die entgaste, filtrierte und mit Additiven versetzte Lösung aus P84 T100 in Dimethylformamid aus Beispiel 13 wird auf 50°C thermostatisiert und mittels einer Zahnradpumpe durch eine Zweistoffdüse gefördert. Der Fluss beträgt 162 g/h. Während im Außenbereich der Zweistoffdüse die Polymerlösung gefördert wird, wird innen eine Mischung von 70% Dimethylformamid und 30% Wasser gefördert, um das Loch der Hohlfaser zu produzieren. Der Fluss beträgt 58 ml/h. Nach einem Abstand von 42 cm tritt die Hohlfaser in 10°C kaltes Wasser ein. Hierbei wird die Hohlfaser mit einem Rohr umhüllt. Dieses Rohr wird mit einem Stickstoffstrom von 2 l/min durchflutet, die Rohrinnentemperatur beträgt 46°C. Die Faser wird dann durch ein Wasserwaschbad gezogen und schließlich mit einer Geschwindigkeit von 20 m/min aufgewickelt. Nach einer Extraktion mit Wasser über mehrere Stunden werden die Hohlfasern zuerst in Ethanol und dann in Heptan getaucht und anschließend an der Luft getrocknet. Man erhält Hohlfasern mit einem Außendurchmesser von 339 µ, einem Lochdurchmesser von 189 µ und einer Wandstärke von 75 µ.
Einzelgasmessungen ergeben folgende Permeanzen der Hohlfasern bei einem Transmembrandruck von 9 bar:
Sauerstoff: 0,564 GPU
Stickstoff: 0,072GPU
Kohlendioxid:1,679
Methan: 0,023

Die Einzelgasselektivitäten betragen somit zwischen Sauerstoff und Stickstoff 7,8 und zwischen Kohlendioxid und Methan 71,6

Beispiel 18: Hohlfaserherstellung aus einer Gießlösung mit P84 HT in Dimethylformamid aus

Die entgaste, filtrierte und mit Additiven versetzte Lösung aus P84 HT in Dimethylformamid aus Beispiel 12 wird auf 50°C thermostatisiert und mittels einer Zahnradpumpe durch eine Zweistoffdüse gefördert. Der Fluss beträgt 162 g/h. Während im Außenbereich der Zweistoffdüse die Polymerlösung gefördert wird, wird innen eine Mischung von 70% Dimethylformamid und 30% Wasser gefördert, um das Loch der Hohlfaser zu produzieren. Der Fluss beträgt 58 ml/h. Nach einem Abstand von 15 cm tritt die Hohlfaser in 10°C kaltes Wasser ein. Hierbei wird die Hohlfaser mit einem Rohr umhüllt. Dieses Rohr wird mit einem Stickstoffstrom von 1 l/min durchflutet, die Rohrinnentemperatur beträgt 40°C. Die Faser wird dann durch ein Wasserwaschbad gezogen und schließlich mit einer Geschwindigkeit von 24 m/min aufgewickelt. Nach einer Extraktion mit Wasser über mehrere Stunden werden die Hohlfasern zuerst in Ethanol und dann in Heptan getaucht und anschließend an der Luft getrocknet. Man erhält Hohlfasern mit einem Außendurchmesser von 306 µ, einem Lochdurchmesser von 180 µ und einer Wandstärke von 63 µ.
Einzelgasmessungen ergeben folgende Permeanzen der Hohlfasern bei einem Transmembrandruck von 10 bar:
Kohlendioxid: 6,0 GPU
Methan: 0,2 GPU

Die Einzelgasselektivitäten betragen somit zwischen Kohlendioxid und Methan 30

Beispiel 19: Hohlfaserherstellung aus einer Polymerisationslösung aus P84 HT in Dimethylformamid aus Beispiel 7

Die entgaste und filtrierte Lösung aus P84 HT in Dimethylformamid aus Beispiel 7 wird auf 50°C thermostatisiert und mittels einer Zahnradpumpe durch eine Zweistoffdüse gefördert. Der Fluss beträgt 162 g/h. Während im Außenbereich der Zweistoffdüse die Polymerlösung gefördert wird, wird innen eine Mischung von 70% Dimethylformamid und 30% Wasser gefördert, um das Loch der Hohlfaser zu produzieren. Der Fluss beträgt 58 ml/h. Nach einem Abstand von 15 cm tritt die Hohlfaser in 10°C kaltes Wasser ein. Hierbei wird die Hohlfaser mit einem Rohr umhüllt. Dieses Rohr wird mit einem Stickstoffstrom von 1 l/min durchflutet, die Rohrinnentemperatur beträgt 70°C. Die Faser wird dann durch ein Wasserwaschbad gezogen und schließlich mit einer Geschwindigkeit von 24 m/min aufgewickelt. Nach einer Extraktion mit Wasser über mehrere Stunden werden die Hohlfasern zuerst in Ethanol und dann in Heptan getaucht und anschließend an der Luft getrocknet. Man erhält Hohlfasern mit einem Außendurchmesser von 307 µ, einem Lochdurchmesser von 189 µ und einer Wandstärke von 59 µ.
Einzelgasmessungen ergeben folgende Permeanzen der Hohlfasern bei einem Transmembrandruck von 10 bar:
Kohlendioxid: 3,37 GPU
Methan: 0,051 GPU

Die Einzelgasselektivitäten betragen somit zwischen Kohlendioxid und Methan 66.

Die Faser wurde noch bei höheren drücken vermessen um das Plastifizierungsverhalten und die Druckstabilität zu vermessen.

Druck [bar]	Permeanz CO2 [GPU]	Permeanz Methan [GPU]	Selektivität
10	3,365	0,051	66
20	3,199	0,045	72
30	3,535	0,034	103
40	4,025	0,042	96
50	4,376	0,033	131
60	4,300	0,026	165
70	-	0,027	-
90	-	0,014	-

Flachmembranherstellung

Beispiel 20: Herstellung einer Flachmembran aus P84 Typ 70.

Auf einer Flachmembrananlage werden aus einer Gießlösung beschrieben in Beispiel 14 35 cm breite Membranen hergestellt. Dabei wird die Gießlösung mittels einer Rakel und einem Gießspalt von 200 µ auf ein kalandriertes Polyestervlies mit einem Flächengewicht von 100 g/m2 und einer Geschwindigkeit von 5 m /min beschichtet. Das

beschichtete Polyestervlies wird dann durch einen Schacht geleitet, der mit Stickstoff durchströmt ist. Die Durchströmungsgeschwindigeit beträgt 339 m / h. Die so erzielte Verweilzeit beträgt 3 s. Das beschichtete Vlies taucht dann in 10°C kaltes Wasser. Die Rohmembrane wird dann nass aufgewickelt.

Nachfolgend wird die Membrane bei 70°C in Wasser extrahiert und mit einem Konditioniermittel (25% Polyethylenglycoldimethylether (PGDME 250 der Firma Clariant) in Wasser) imprägniert. Die Trocknung erfolgt in einem Schwebetrockner bei einer Temperatur von 60°C.

Die Membran wird in einer Milipor -Rührzelle bei einem Druck von 5 bar charakterisiert. Als Lösungsmittel wird Heptan verwendet, darin ist Hexaphenylbenzol in einer Konzentration von 12 mg/l gelöst. Die Messung ergab einen Fluss von 1,7 $l.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ bei einem Rückhalt von 94 %

Die Membran wird anschließend auch noch bei einem Druck von 30 bar und 30°C in Toluol getestet. Als Testmoleküle werden Oligostyrole verwendet. Der Fluss bei diesem Test von Toluol beträgt 90 l. $m^{-2}.h^{-1}$. Die Membran zeigt einen sehr hohen Rückhalt über den ganzen Molmassenbereich und einen scharfen Cut-off im Bereich zwischen 200 und 300 Dalton (siehe Abbildung 3).

Vernetzung der Membranen mit Diaminen

Beispiel 21: Vernetzung einer Flachmembran mit Aminen

Die Flachmembran aus Beispiel 20 wurde für 16 h in eine 0,1%ige ethanolische Lösung eines Oligoethylenimines ((#468533, Aldrich, Typisches Molekulargewicht 423, enthält 5 - 20% Tetraethylenpentamin) eingelegt. Die Membran vernetzt und zeigt keine Löslichkeit in Hexan, Heptan, Toluol, Xylol, Aceton, Butanon, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Chloroform, Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und Ethylacetat.

Die Membran wird in einer Milipor -Rührzelle bei einem Druck von 5 bar charakterisiert. Als Lösungsmittel wird Dimethylformamid verwendet, darin ist Hexaphenylbenzol in einer Konzentration von 2,2 mg/l gelöst. Die Messung ergab einen Fluss von 1,3 $l.m^{-2}.h^{-1}.bar^{-1}$ bei einem Rückhalt von 89 %.

Beispiel 22: Vernetzung einer Hohlfasermembran mit Aminen

Die Hohlfasermembran aus Beispiel 19 wurde für 16 h in eine 0,1%ige Lösung von Hexamethylendiamin in Ethanol eingelegt. Die Membran vernetzt und zeigt keine Löslichkeit in Hexan, Heptan, Toluol, Xylol, Aceton, Butanon, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Tetrahydrofuran, Dichlormethan, Chloroform,

Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und Ethylacetat.

Figurenbeschreibung

Abbildung 1: Einfluss der Konzentration von P84 Typ 70 in DMF auf die Viskosität der Lösung: Vergleich einer P84 Polymerisationslösung und einer P84-Lösung hergestellt aus einem ausgefällten und wiederaufgelösten Polymer bei 25°C.

Abbildung 2: Querschnitte von Hohlfasermembranen mit (linkes Bild) und ohne (rechtes Bild) Macrovoids

Abbildung 3:
Anwendungstest der Membran aus Beispiel 20.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Patentansprüche

1) Verfahren zur Herstellung von Polyimidmembranen,

dadurch gekennzeichnet, dass

es die Schritte

a) Herstellung des Polyimids

b) Herstellung einer Gießlösung umfassend das Polyimid

c) Herstellung einer Polyimidmembran aus der Gießlösung

umfasst,

dass das Polyimid zwischen den Schritten a) und b) nicht in Form eines Feststoffs, insbesondere nicht als getrockneter Feststoff, vor allem nicht als getrocknetes Pulver, isoliert und wieder aufgelöst wird,

und

dass die Herstellung der Membran durch ein Phaseninversionsverfahren erfolgt.

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

2) Verfahren nach Anspruche 1,
dadurch gekennzeichnet, dass
für die Herstellung der Polyimide in Stufe a)

aromatische Dianhydride oder Mischungen daraus, bevorzugt 3,4,3',4'-Benzophenontetarcarbonsäuredianhydrid, Pyromellitsäuredianhydrid, 3,4,3',4'-Biphenyltetracarbonsäuredianhydrid

und /oder

aromatische Diisocyanate oder Mischungen daraus, bevorzugt 2,4-Tolylendiisocyanat, 2,6-Tolylendiisocyanat, 4,4'-Methylendiphenyldiisocyanat, 2,4,6-Trimethyl-1,3-phenylendiisocyanat, 2,3,5,6-Tetramethyl-1,4-phenylendiisocyanat

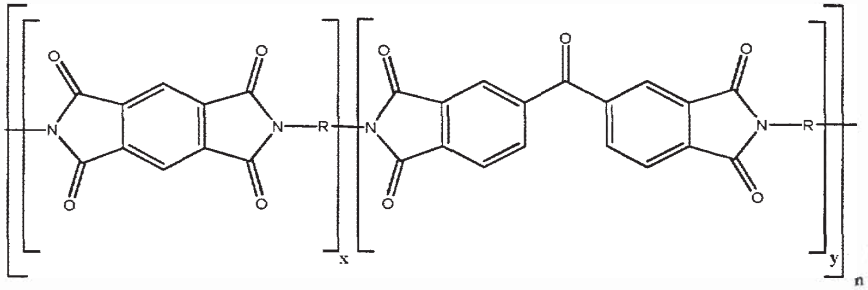
und / oder

aprotisch dipolare Lösungsmittel oder Mischungen daraus, bevorzugt Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidinon, N-Ethylpyrrolidinon, Sulfolan, Tetrahydrofuran, Dioxan
verwendet werden.

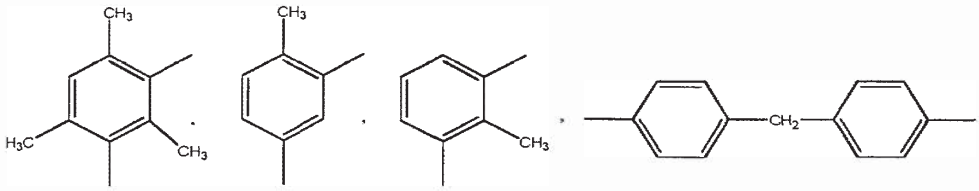
BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

3) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass

als es sich bei dem Polyimid um ein Polyimid mit folgender Struktur handelt:



R ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



x,y: Molenbruch mit $0 < x < 0,5$ und $1 > y > 0,5$

4) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass

zur Herstellung der Gießlösung in Schritt b) wasserlösliche Additive zugesetzt werden, wobei

als Additive bevorzugt

flüchtige mit Wasser mischbare Lösungsmittel wie Diethylether, Tetrahydrofuran, Dioxan oder Aceton oder Mischungen daraus

und/oder

Nicht-Lösungsmittel wie Wasser, Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, Butanol, Butandiol,

Ethylenglykol, Glycerin, Gamma-Butyrolacton oder Mischungen daraus

und/oder

Porenbildner, bevorzugt Polyvinylpyrolidinon

und/oder

wassermischbare Lösungsmittel wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidinon, N-Ethylpyrrolidinon, Sulfolan, Dimethylsulfoxid oder Mischungen daraus

verwendet werden.

5) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) ein Trägervlies mit einer Polyimidgießlösung beschichtet wird, wobei bevorzugt nach der Beschichtung des Trägervlieses mit einer Polymergießlösung ein Teil des Lösungsmittels mit einem trockenen thermostatisierten Stickstoff- oder Luftstrom verdampft wird, um die Trenngrenzen der Membran einzustellen

6) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyimidmembranen mit aliphatischen Diaminen oder Polyethyleniminen vernetzt wird, wobei bevorzugt

aliphatische Diamine Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminopentan, Diaminohexan, Diaminooctan, Diaminodecan, Diaminododecan, Bis-4,4'-(aminomethyl)benzol, Oligoethylenimine,

Polyethylenimine oder Mischungen daraus verwendet werden

und/oder

die Vernetzung durch Eintauchen in eine Lösung aus Diamin in Wasser oder Alkoholen wie Methanol oder Ethanol oder Isopropanol oder Mischungen daraus durchgeführt wird

und/oder

die Vernetzung bei Temperaturen zwischen 0 und 90°C, vorzugsweise zwischen 10 und 60°C und besonders vorzugsweise zwischen 15 und 30°C stattfindet

und/oder

die Vernetzungszeit zwischen 10 Sekunden und 16 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Sekunden und 30 Minuten und besonders vorzugsweise zwischen 1 und 5 min liegt

und/oder

die Konzentration des Diamins zwischen 0,01 Gew.-% und 50 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% und besonders vorzugsweise zwischen 0,2 Gew.-% und 1 Gew.-% liegt.

7) Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass in Schritt c) eine integral asymmetrische Hohlfasermembran hergestellt wird, wobei bevorzugt die Hohlfaser mittels einer Zweistoffdüse aus einer Polyimidgießlösung nach Anspruch 4 und einer Bore Lösung in einem kontinuierlichen Verfahren gesponnen

BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

wird.

8) Verfahren nach Anspruch 7,
dadurch gekennzeichnet, dass

als Borelösung eine Mischung von Wasser oder Alkoholen mit Dimethylformamid, Dimethylacetamid, N-Methylpyrrolidinon, N-Ethylpyrrolidinon, Sulfolan, Dimethylsulfoxid oder Kombinationen daraus verwendet werden

und/oder

dass die Spinndüse einen Abstand von 1 bis 60 cm von einem Spinnbad aus Wasser hat, in das die Hohlfaser gesponnen wird und durch Ausfällen des Polymeren eine integral asymmetrische Hohlfasermembran formt

und/oder

das beim Spinnprozess der Hohlfaden vor dem Eintritt in das Spinnbad mit einem trockenen thermostatisierten Stickstoff- oder Luftstrom umspült wird, um die Trenneigenschaften der Membran einzustellen

und/oder

dass das Polyimidpolymer mit aliphatischen Diaminen oder Polyethyleniminen vernetzt wird, wobei besonders bevorzugt

als aliphatische Diamine Diaminoethan, Diaminopropan, Diaminobutan, Diaminopentan, Diaminohexan, Diaminooctan, Diaminodecan, Diaminododecan, Bis-4,4'-(aminomethyl)benzol,

oligoethylenimin oder Polyethylenimin oder Mischungen daraus verwendet werden

und/oder

die Vernetzung durch Eintauchen in eine Lösung aus Diamin in Wasser oder Alkoholen wie Methanol oder Ethanol oder Isopropanol oder Mischungen daraus durchgeführt wird

und/oder

die Vernetzung bei Temperaturen zwischen 0 und 90°C, vorzugsweise zwischen 10 und 60°C und besonders vorzugsweise zwischen 15 und 30°C stattfindet

und/oder

die Vernetzungszeit zwischen 10 Sekunden und 16 Stunden, vorzugsweise zwischen 30 Sekunden und 30 Minuten und besonders vorzugsweise zwischen 1 und 5 min liegt

und/oder

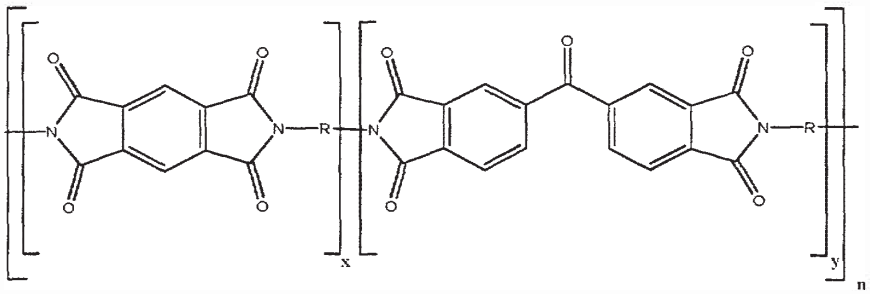
die Konzentration des Diamins zwischen 0,01 Gew.-% und 50 Gew.-% , vorzugsweise zwischen 0,1 Gew.-% und 10 Gew.-% und besonders vorzugsweise zwischen 0,2 Gew.-% und 1 Gew.-% liegt.

9) Polyimidmembran
dadurch gekennzeichnet, dass
sie ein Polyimid umfasst, welches ein Mp > 100 000 $g.mol^{-1}$ (Mp= PeakMaximum der Molmassenverteilung, Kalibrierung gegen Polystyrolstandards in 0,01 mol/l Lithiumbromid in Dimethylformamid) und einen PDI im Bereich von 1,7 bis 2,3 bevorzugt 1,8 bis 2,1 aufweist.

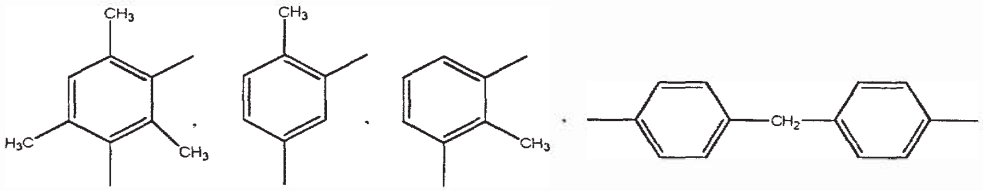
10) Polyimidmembran nach Anspruch 9,

dadurch gekennzeichnet, dass

es sich bei dem Polymid um ein Polyimid mit folgender Struktur handelt:



R ist ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus



x,y: Molenbruch mit $0 < x < 0,5$ und $1 > y > 0,5$

11) Polyimidmembranen nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um Micro-, Ultra- oder Nanofiltrationsmembranen handelt, die zur Abtrennung von homogen gelösten oder partikulären Stoffen aus organischen Lösungsmitteln oder aus Wasser eingesetzt werden können oder dass es Membranen ohne Poren sind, die zur Auftrennung von Gasen eingesetzt werden können.

12) Polyimidmembranen nach einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass
es sich bei den Polyimidmembranen um

integral asymmetrische Flachmembranen auf einem Trägervlies, bevorzugt einem Trägervliese aus Polyphenylensulfid, Polyethylenterephtalat oder Polypropylen,

oder um integral asymmetrische Hohlfasermembranen handelt.

13) Polyimidhohlfasermembranen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass
sie zur Auftrennung verschiedenster Gasgemische, bevorzugt

zur Auftrennung von Methan und Kohlendioxid

und/oder

zur Auftrennung von Sauerstoff und Stickstoff

und/oder

zur Abtrennung von Wasserstoff aus Prozessgasen

und/oder

zur Abtrennung von Wasserdampf aus Gasen oder Gasgemischen

verschiedenster Art

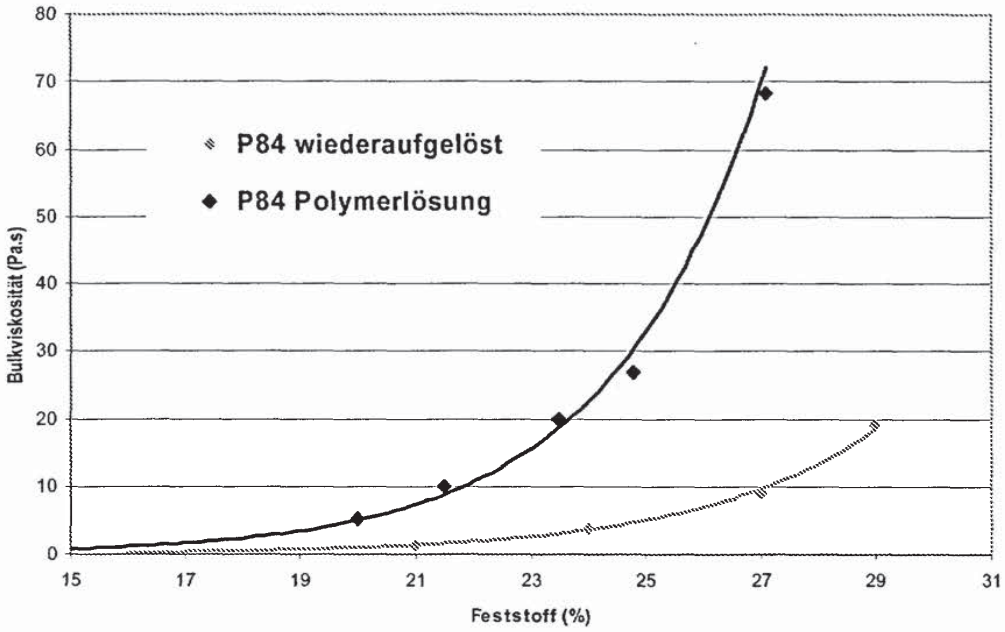
verwendet werden können.

14) Polyimidmembran nach einem der Ansprüche 9 bis 13 und erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

BNSDOCID: <WO_____2011009919A1_I_>

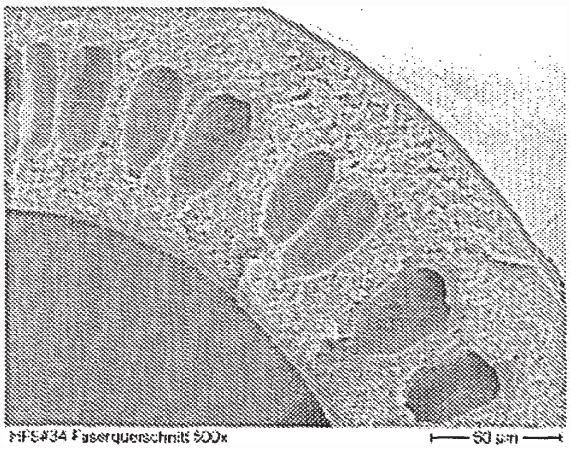
15) Gießlösung, erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

Abbildung 1



BNSDOCID: <WO____2011009919A1_I_>

Abbildung 2


HFS#34 Faserquerschnitt 500x
50 µm

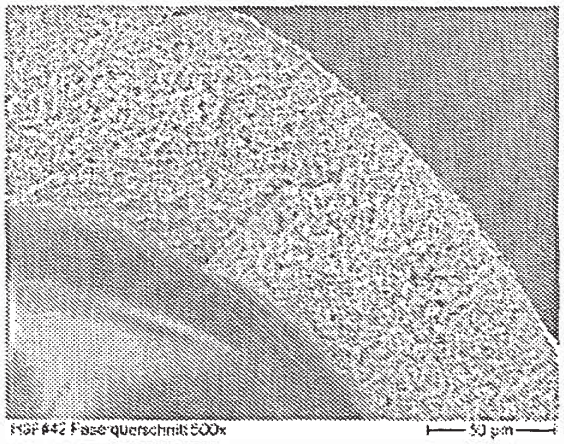
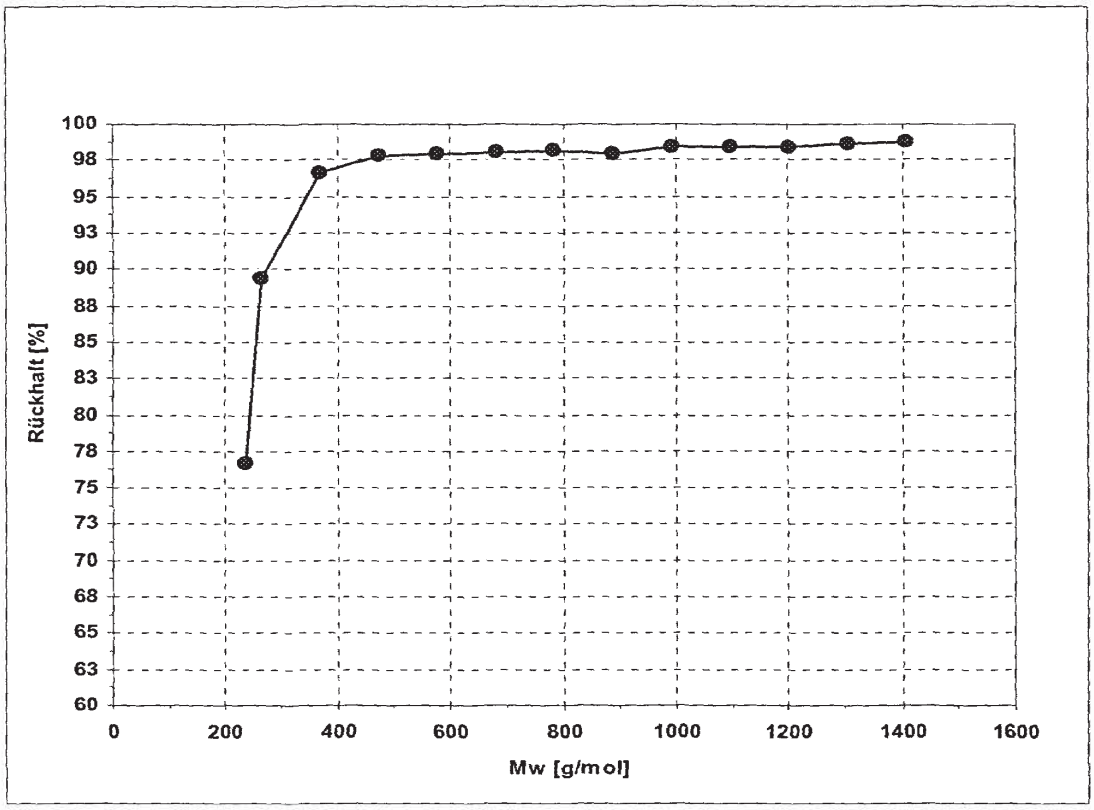

HSF#42 Faserquerschnitt 500x
50 µm

Abbildung 3:


Rückhalt [%]
100
98
95
93
90
88
85
83
80
78
75
73
70
68
65
63
60
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
Mw [g/mol]