

(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
8. September 2017 (08.09.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2017/148473 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 65/10 (2006.01) **B01J 29/00** (2006.01)
B01J 20/18 (2006.01) **B01D 67/00** (2006.01)
B01J 20/28 (2006.01) **B01D 71/02** (2006.01)
B01J 20/32 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2017/100156

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Februar 2017 (28.02.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2016 103 645.5 1. März 2016 (01.03.2016) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE). **FRIEDRICH-ALEXANDER-UNIVERSITÄT ERLANGEN-NÜRNBERG** [DE/DE]; Schlossplatz 4, 91054 Erlangen (DE).

(72) Erfinder: **RICHTER, Hannes**; Am Bad 4, 07629 Hermsdorf (DE). **SIMON, Adrian**; Werner-Seelenbinder-Straße 11, 07747 Jena (DE). **JÜTTKE, Yvonne**; Am Windknollen 1, 07751 Jena (DE). **SCHWIEGER, Wilhelm**; Schwedenstraße 16, 91080 Spardorf (DE). **SCHÜLEIN, Marion**; Lehenfeldstraße 62, 91717 Wassertrüdingen (DE). **LÜDKE, Dirk**; Wittauer Hauptstraße 70, 74564 Crailsheim (DE). **REIF, Benjamin**; Schleifweg 23, 91413 Neustadt an der Aisch (DE).

(74) Anwälte: **OEHMKE, Volker** et al.; Neugasse 13, 07743 Jena (DE).

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

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

Erklärungen gemäß Regel 4.17:

— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, ein Patent zu beantragen und zu erhalten (Regel 4.17 Ziffer ii)

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** PERMEATION MEMBRANE AND METHOD FOR PRODUCING A PERMEATION MEMBRANE

(54) **Bezeichnung** : PERMEATIONSMEMBRAN UND VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER PERMEATIONSMEMBRAN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing a permeation membrane. The permeation membrane can be used in particular in the field of membrane-based material separations. The aim of the invention is to produce or provide a permeation membrane that is only permeable to materials for which an ideal permeation membrane, i.e. one without inherently occurring defects, is designed. According to the invention, this is achieved by a permeation membrane which consists of an inorganic semi-permeable substance in which an additional substance is incorporated in some locations such that existing intermediate spaces in the semi-permeable substance are at least partly filled by the additional substance and thus only the intermediate spaces are blocked for a permeating species.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Permeationsmembran. Die Permeationsmembran ist insbesondere im Bereich von membranbasierten Stofftrennungen einsetzbar. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Permeationsmembran herzustellen bzw. anzugeben, die nur Stoffe durchlässt für die eine ideale Permeationsmembran, d. h. ohne inhärent auftretende Fehlstellen, konzipiert ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Permeationsmembran gelöst, die aus einer anorganischen, semipermeablen Substanz besteht, in die eine weitere Substanz derart stellenweise eingelagert ist, dass vorhandene Zwischenräume in der semipermeablen Substanz durch die weitere Substanz mindestens teilweise ausgefüllt sind und somit nur die Zwischenräume für eine permeierende Spezies blockiert sind.



WO 2017/148473 A1

Permeationsmembran und Verfahren zur Herstellung einer Permeationsmembran

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einer Permeationsmembran. Die Permeationsmembran ist im Bereich von membranbasierten Stofftrennungen einsetzbar, insbesondere aber für die Abtrennung von Wasser aus Gasströmen.

Ideale Zeolithmembranen aus mikroporösen, kristallinen Aluminosilikaten, mit einer offen, dreidimensionalen Gitterstruktur aus Poren und Kavitäten in molekularen Dimensionen und ohne zwischenkristalline Poren können in der petrochemischen Industrie und für die Produktion von Feinchemikalien von großem Interesse sein. Wie verschiedene Reviews über Zeolithmembranen nun zeigen, haben solche Membranen ein enormes Potential für praktische Anwendungen in industriellen Gastrennverfahren [z. B. E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, Zeolite based films, membranes and membrane reactors: Progress and prospects, *Microporous Mesoporous Mater.*, 90 (2006) 198-220]. In jüngster Zeit wurden viele Berichte über die Entwicklung von Zeolithmembranen mit einem MFI-Gerüst veröffentlicht, da diese Zeolithmembranen im Vergleich zu anderen relativ einfach herzustellen sind [M. Noack, M. Schneider, A. Dittmar, G. Georgi, J. Caro, The change of the unit cell dimension of different zeolite types by heating and its influence on supported membrane layers, *Microporous Mesoporous Mater.*, 117 (2009) 10-21]. Auch andere Zeolithmembranen aus LTA, BEA, FAU, MOR, FER und CHA Gerüsten wurden aufgrund ihres großen Anwendungspotentials intensiv untersucht. Trotz der beeindruckenden Arbeiten auf dem Gebiet der Zeolithmembranen gibt es noch keine großtechnische Anwendung von Zeolithmembranen in industriellen Gastrennverfahren, jedoch gibt es Erfolge bei der großtechnischen Nutzung von Zeolithmembranen im Bereich von membranbasierten Pervaporationsverfahren [J. Caro, M. Noack, Zeolite membranes - Recent developments and progress, *Microporous Mesoporous Mater.* 2008, pp. 215-233].

Eine ideale Zeolithmembran benötigt eine nahezu perfekt dichte Zeolithschicht auf einem Träger, welcher dem System mechanische Stabilität verleiht, ohne jedoch die Trennung oder den Stofftransport zu beeinflussen. Die Dicke und Einheitlichkeit der polykristallinen Zeolithschicht beeinflusst direkt die Membranperformance in Bezug auf Fluss und Selektivität. Im Allgemeinen werden die Dicke und Einheitlichkeit der Zeolithschicht über die Kristallgröße und die Orientierung der Kristalle relativ zur Membranschicht gesteuert. Um eine Membran mit einer hohen Produktivität und

Selektivität zu erhalten, wird eine ultradünne Membranschicht mit vernachlässigbaren zwischenkristallinen Defekten benötigt [E. Sjöberg, L. Sandström, O.G.W. Öhrman, J. Hedlund, Separation of CO₂ from black liquor derived syngas using an MFI membrane, J. Membr. Sci., 443 (2013) 131-137].

Die interkristallinen Poren (Risse und Fehlstellen) werden vermutlich durch die hohe Oberflächenladung der einzelnen Kristalle und auch durch die thermische Expansion von Einzelkristallen während der thermischen Behandlung gebildet. Diese interkristallinen Poren werden als Defekte bezeichnet und führen im Membrantrennverfahren zu einem nicht-selektiven Transport durch den Membranaufbau. Da die Zeolithmembran aus verwachsenen, polykristallinen Strukturen besteht, gibt es Probleme mit inhärenten Fehlstellen, welche durch Expansion bzw. Schrumpfung der Kristalle während der thermischen Behandlungszyklen (Heizen-Kühlen) des Kalzinierungs- oder Aktivierungsprozesses des Membranmaterials [M. Noack, M. Schneider, A. Dittmar, G. Georgi, J. Caro, The change of the unit cell dimension of different zeolite types by heating and its influence on supported membrane layers, Microporous Mesoporous Mater., 117 (2009) 10-21], sowie durch die gleichnamige Oberflächenladung der Kristalle von Al-reichen Zeolithen wodurch ein Zusammenwachsen der einzelnen Kristalle verhindert wird (Fehlstellen) [M. Noack, P. Kölsch, A. Dittmar, M. Stöhr, G. Georgi, M. Schneider, U. Dingerdissen, A. Feldhoff, J. Caro, Proof of the ISS-concept for LTA and FAU membranes and their characterization by extended gas permeation studies, Microporous Mesoporous Mater., 102 (2007) 1-20], hervorgerufen werden. Um eine ideale Zeolithmembran herzustellen, bei welcher der Transport nur über die regulären intrakristallinen Mikroporen stattfindet, müssten die interkristallinen Fehlstellen vermieden werden. Es gibt viele Versuche um dieses Problem zu überwinden, wie z.B. durch Modifikation der Syntheseroute, wiederholte Synthese oder durch verschiedene Nachbehandlungen.

Durch Mikrowellen unterstützte Synthese wurden hochwertige Membranen erhalten [X. Xu, Y. Bao, C. Song, W. Yang, J. Liu, L. Lin, Microwave-assisted hydrothermal synthesis of hydroxy-sodalite zeolite membrane, Microporous Mesoporous Mater., 75 (2004) 173-181].

Große Defekte werden im Allgemeinen bei Membranen aus großen Kristallen beobachtet. Durch Verwendung von sehr kleinen Keimpartikeln und Synthesekondition mit geringem Kristallwachstum erhält man dünne Membranen mit kleiner Kristallgröße,

welche nur eine geringe Defektgröße aufweisen [J. Hedlund, J. Sterte, M. Anthonis, A.-J. Bons, B. Carstensen, N. Corcoran, D. Cox, H. Deckman, W.D. Gijnst, P.-P. de Moor, F. Lai, J. McHenry, W. Mortier, J. Reinoso, J. Peters, High-flux MFI membranes, Microporous and Mesoporous Membranes 2002, pp. 179-189].

Hochwertige Membranen mit vernachlässigbaren interkristallinen Poren wurden für einige Zeolithtypen beobachtet, welche durch die multiple in-situ Kristallisation hergestellt wurden [A. Avahle, D. Kaya, G.T.P. Mabande, T. Selvam, W. Schwieger, T. Stief, R. Dittmeyer, Defect-free zeolite membranes of the type BEA for organic vapour separation and membrane reactor applications., Stud. Surf. Sci. Catal., 174 A (2008) 699-672].

Mit extrem kleiner Heizrate während der thermischen Behandlung wurde die Qualität der Membranen etwas verbessert, indem intrakristalline Makroporen in den Größenbereich von Mesoporen reduziert wurden [M. Noack, M. Schneider, A. Dittmar, G. Georgi, J. Caro, The change of the unit cell dimension of different zeolite types by heating and its influence on supported membrane layers, Microporous Mesoporous Mater., 117 (2009) 10-21].

Durch Auftragen einer nachträgliche Beschichtung mit einer Polyimidharzvorstufe durch Spincoating konnte die Selektivität von Zeolithmembranen für die Isomerentrennung von Xylol gesteigert werden [Deckmann, H (US); Corcoran, E (US); McHenry, J (US); Lai, W (US); Czarnetzki, L (NL); Wales, W (US); A zeolite containing composition with a selectivity enhancing coating, WO1996/001686, US1995/008513, 10. Juli 1995].

Ebenso konnte durch nachträgliche Beschichtung von hydrophoben Zeolithschichten (Silikalith) mit (hydrophoben) Silikon eine Reduzierung der Permeation für Wasser gefunden werden, sodass bei der Trennung von Wasserstoff/Wasser-Gemischen eine bevorzugte Wasserstoffpermeation gefunden wurde [EP 1 118 378 A1]. Dieses Prinzip wird in genannter Patentschrift theoretisch auch auf andere Membranen verschiedenster Zeolithe und auch auf Kohlenstoff als Beschichtungsmaterial ausgeweitet, wobei immer eine höhere Permeation von Wasserstoff als für Wasser postuliert wird.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, eine Permeationsmembran herzustellen bzw. anzugeben, die nur Stoffe durchlässt für die eine ideale Permeationsmembran, d. h. ohne inhärent auftretende Fehlstellen, konzipiert ist. Insbesondere soll dies auch auf die

Permeation der sehr kleinen Wasser- und Wasserstoffmoleküle und deren Trennung zu Gunsten des Wassermoleküles zutreffen.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch eine Permeationsmembran gelöst, die aus einer anorganischen, semipermeablen Substanz besteht, in die eine weitere Substanz derart stellenweise eingelagert ist, dass vorhandene Zwischenräume in der semipermeablen Substanz durch die weitere Substanz mindestens teilweise ausgefüllt sind und somit nur die Zwischenräume für eine permeierende Spezies blockiert sind.

Die weitere Substanz ist dabei vorteilhaft ein röntgenamorpher Kohlenstoff und die semipermeable Substanz ist eine kristalline Substanz mit Zeolithstruktur.

Die kristalline Substanz kann vorteilhaft aus der Gruppe der Alumosilikate, Alumophosphate, Siliziumalumophosphate oder Metall-Organic-Frameworks ausgewählt werden.

Bei den kristallinen Substanzen mit Zeolithstruktur handelt es sich um Vertreter der Strukturen SOD, LTA, ERI, CHA, MFI und FAU.

Vorteilig ist, dass der Kohlenstoff keine messbare Porosität aufweist oder zumindest dessen Poren kleiner sind, als die Poren der semipermeablen Substanz.

Die Aufgabe wird ferner mit einem Verfahren dadurch gelöst, dass zunächst eine Zeolithmembran hergestellt wird, die Zwischenkornporen und Defekte aufweist und anschließend ein röntgenamorpher Kohlenstoff in die vorhandenen Zwischenkornporen und Defekte eingebracht wird.

Dabei kann der Kohlenstoff auf verschiedenen Wegen in den Zwischenkornporen und Defekten einer Zeolithmembran abgeschieden werden.

- Durch Synthese einer Zeolithschicht auf einem porösen Träger mit einem hohen Anteil eines organischen Templats, also einer strukturdirigierenden Substanz zur Synthese der gewünschten Zeolithstruktur, und anschließende Pyrolyse der Zeolith/Templatschicht unter inerten Bedingungen bei erhöhter Temperatur (400 °C – 1.000 °C)
- Durch Infiltration einer dünnen Zeolithschicht mit einem flüssigen, organischen Prekursor ggf. gefolgt von einer Quervernetzung und anschließende Pyrolyse der Zeolith/Polymer-Schicht unter inerten Bedingungen bei erhöhter Temperatur (400 °C – 1.000 °C)
- Durch Kondensation verdampfbarer, organischer Substanzen in den Zwischenkornporen und Defekten einer Zeolithschicht und anschließende Pyrolyse

der Zeolith/Polymer-Schicht unter inerten Bedingungen bei erhöhter Temperatur (400 °C – 1.000 °C)

- Durch direkte Umwandlung einer dampfförmigen, organischen Substanz in Kohlenstoff in den Zwischenkorporen und Defekten einer Zeolithschicht unter inerten Bedingungen bei erhöhter Temperatur (500 °C – 1.000 °C, Chemical Vapor Deposition (CVD-Verfahren)).

Dabei gelingt es, den Kohlenstoff so in den Zwischenkorporen und Defekten der Zeolithschicht abzuscheiden, dass die Zugänglichkeit der Zeolithporen nicht behindert wird. Dadurch entstehen Membranen erhöhter Selektivität (Trennschärfe) und reduzierter Permeanz (Fluss) im Vergleich zu reinen Zeolithmembranen mit ihren Fehlstellen. Überraschenderweise wurde dabei festgestellt, dass in einem Gemisch aus Wasser und Wasserstoff Wasser erheblich schneller die Membran passiert, wohingegen Wasserstoff nur in einem sehr geringen Maße, zum Teil unterhalb der detektierbaren Messgrenze durch die Membran permeiert.

Der wesentliche Vorteil der Erfindung besteht darin, dass eine Permeationsmembran wie die Zeolithmembran, die sich nicht ohne Fehlstellen herstellen lässt, im Nachgang diese Fehlstellen derart verschlossen werden, dass Stoffe die nur an diesen Fehlstellen hindurchtreten würden, nunmehr blockiert werden. Somit werden die Fehlstellen einer Permeationsmembran zwar nicht beseitigt aber deren Auswirkungen im Einsatz.

Die Erfindung soll nachstehend anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert werden. Die Zeichnungen zeigen:

Fig. 1 Permporosimetrieuntersuchungen (He/ n-Hexan) der γ -Al₂O₃ Membranen im Ausgangszustand und im Vergleich nach der Behandlung mit Acetylen,

Fig. 2 Einzelgaspermeanzen ausgewählter Gase an MFI Membranen nach der Herstellung (as-prepared) und nach der Behandlung mit Acetylen bei 750 °C mit einer Abscheidedauer von 45 min (post-treated). Die Messtemperatur betrug 150 °C.

Fig. 3 aus den Einzelgaspermeanzmessungen errechnete idealen Permselectivitäten von H₂/SF₆ und He/SF₆ für MFI-Membranen

- Fig. 4 Permporosimetriemessung an einer keramischen Membran mit 0,9 nm Porendurchmesser vor und nach der Kohlenstoffinfiltration über Infiltration und Pyrolyse eines flüssigen Prekursors
- Fig. 5 Einzelgaspermeationsmessung an einer kohlenstoffinfiltrierten Zeolithmembran hergestellt durch Infiltration und Pyrolyse eines flüssigen Prekursors in eine Nanozeolithschicht
- Fig. 6 Permeanzen in binären 50:50 Gemischen aus H_2O und N_2 , H_2O und CH_4 , H_2O und CO_2 sowie H_2O und H_2 sowie dazugehörige $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -, $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ - und $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Permselektivitäten gemessen bei 200 °C, einem Feeddruck von 11 bar absolut und einem Permeatdruck von 1 bar bis 4 bar absolut an einer kohlenstoffinfiltrierten Zeolithmembran hergestellt durch Infiltration und Pyrolyse eines flüssigen Prekursors in eine Nanozeolithschicht (MFI)
- Fig. 7 Permeanzen der Einzelgase (He , CO_2 und N_2) und Mischgase (CO_2/N_2 1:1 und 1:5) und der daraus resultierenden idealen und realen Selektivität für die Trennung der Gase CO_2 und N_2 bei 25 °C einer SAPO-34 Membran (SAPO-34/M), einer kohlenstoff-integrierten SAPO-34 Zeolithmembran (SAPO-34/CiZM, Infiltration durch Eintauchen) und eines kohlenstoff-integrierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Trägers (CiAl_2O_3) und
- Fig. 8 Ramanspektrum eines kohlenstoff-integrierten $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Trägers (CiAl_2O_3) und einer kohlenstoff-integrierten SAPO-34 Zeolithmembran (SAPO-34/CiZM).
- Fig. 9 XRD-Diffraktogramm einer SAPO-34 Zeolithmembran sowie einer kohlenstoff-integrierten SAPO-34 Zeolithmembran (SAPO-34/CiZM)

Wie bereits in der Beschreibungseinleitung beschrieben, benötigt eine Zeolithmembran einen Träger, welcher dem System mechanische Stabilität verleiht, ohne jedoch die Trennung oder den Stofftransport zu beeinflussen. Deshalb wird die Herstellung unterschiedlicher Träger vorangestellt, auf in den nachfolgenden Ausführungsbeispielen Bezug genommen wird:

- 1a) Eine über keramisches Folienziehen hergestellte poröse, keramische Tablette aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem mittleren Porendurchmesser von 3 μm einem Durchmesser der Tablette von 18 mm und einer Dicke von 2 mm wurde schrittweise mit keramischen

Schlickern aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern abnehmender Partikelgröße über Schleuderbeschichtung und anschließendes Sintern einseitig beschichtet, bis eine finale Deckschicht mit einem mittleren Porendurchmesser von 200 nm aufgebracht war.

- 1b) Ein über extrudieren hergestelltes poröses, keramisches Rohr aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem mittleren Porendurchmesser von 3 μm einem Außendurchmesser von 10 mm, einem Innendurchmesser von 7 mm und einer Länge von 100 mm wurde schrittweise mit keramischen Schlickern aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Pulvern abnehmender Partikelgröße durch Schlickergießen und anschließendes Sintern auf der Innenseite beschichtet, bis eine finale Deckschicht mit einem mittleren Porendurchmesser von 100 nm aufgebracht war. Auf diese Deckschicht wurde ein kolloidales über einseitiges Tauchbeschichten aus einem kolloidalen Böhmitsol eine Gelschicht abgeschieden, die nach der Sinterung eine finale $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 2 nm und 5 nm ergab.
- 1c) Ein Rohr gemäß Ausführungsbeispiel 1b) wurde nach der Beschichtung mit der 100 nm $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht schrittweise mit einem kolloidalen TiO_2 , einem kolloidalen ZrO_2 und einem polymeren TiO_2 -Sol beschichtet und jeweils zwischendurch thermisch behandelt. Die finale Deckschicht war aus amorphen TiO_2 und hatte einen mittleren Porendurchmesser von 0,9 nm.

Ausführungsbeispiel 1:

Eine Membran aus Ausführungsbeispiel 1b) wurde einem Abscheideprozess aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition, CVD) wie folgt unterzogen: Die Membran wurde in der heizkonstanten Zone eines Vertikalofens platziert. Bevor der Abscheideprozess startete, wurde eine Inertatmosphäre durch Spülen mittels Stickstoff geschaffen. Nach ausreichendem Spülen wurde der Ofen mit darin enthaltener Membran und inerter Atmosphäre auf Abscheidetemperatur von 650 °C geheizt. Nach Erreichen dieser, wurde die Gaszusammensetzung von 100 % Stickstoff auf 96,4 % Stickstoff (99,8 %, Linde) und 3,6 % Acetylen (99,6 %, Air Liquide) geändert. Die Dauer dieser Behandlung dauerte 30 min. Im Anschluss an die Kohlenstoffabscheidung wurde die Atmosphäre auf 100 % Stickstoff geändert und der Ofen kühlte auf Raumtemperatur ab, bevor die Probe entnommen wurde. Der analytische Nachweis erfolgte mittels

Permoporosimetrie mit He als permeable und n-Hexan als kondensierende Phase (Fig. 1).

Es zeigte sich, dass erwartungsgemäß die Ausgangsmembran einen Porendurchmesser von < 3 nm aufwies. Die He-Trockengaspermeanz lag bei ca. $180 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Nach der Blockierung aller Poren < 3 nm fiel die He Permeanz auf ca. $0,42 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ was ca. 0,2% der Ausgangspermeanz entsprach. Die verbliebene Permeation entsprach dem Gasfluss durch Defekte > 3 nm. Nach der Kohlenstoffabscheidung sank die He-Trockengaspermeation um den Faktor 30 auf ca. $6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Bereits mit den ersten 4 n-Hexan-Befeuchtungsschritten fiel die He-Permeanz auf ca. $0,4 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ um dann bei weiterer Befeuchtung weitestgehend konstant zu bleiben. Folglich war es durch die Kohlenstoffinfiltration mittels CVD-Verfahren bereits gelungen, Poren mit einem Durchmesser < 3 nm auf einen Durchmesser < 1 nm zu reduzieren. Größere Poren hingegen wurden nicht blockiert. Die angewendete Methode zur CVD-Abscheidung von Kohlenstoff eignet sich folglich zum Reduzieren des Durchmessers von Poren, die sich im Größenordnungsbereich von Defekten und Zwischenkornporen von Zeolithmembranen befinden.

Ausführungsbeispiel 2:

Ein poröses keramisches Rohr mit einer finalen Deckschicht aus $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem mittleren Porendurchmesser von 100 nm wurde über Schlickergießen mit einem Gemisch aus Silikalith-Partikeln, einem kolloidalen Kieselol und Wasser im Masseverhältnis 1:4:15 auf der Rohrrinnenseite beschichtet. Die Schicht wurde bei 450°C unter Luft eingebrannt. Anschließend erfolgte über 24 h bei 180°C eine hydrothermale Behandlung im geschlossenen, teflonausgekleideten Autoklavbehälter in einer Lösung bestehend aus kolloidalem Kieselol, Aluminium (Merck), Tetrapropylammoniumhydroxid (TPAOH 25 %, Acros Organics), Tetrapropylammoniumbromid ($>98\%$ TPABr, Alfa Aesar), Natriumhydroxidplättchen ($>99\%$, VWR) und Wasser (deionisiert) im stöchiometrischen Verhältnis $90 \text{ SiO}_2 / 0,225 \text{ Al}_2\text{O}_3 / 1 \text{ Na}_2\text{O} / 4,15 \text{ TPAOH} / 1,85 \text{ TPABr} / 1990 \text{ H}_2\text{O}$. Die entstehende MFI-Membran wurde bei 450°C an Luft detemplatisiert.

Die MFI-Membran wurde entsprechend Ausführungsbeispiel 2 einer CVD-Behandlung mit einem 2,4 %igen Acetylen-Stickstoffgemisch unterzogen bei einer Abscheidedauer von 45 min und der Abscheidetemperatur von 750°C . Sowohl die hergestellten als

auch die behandelten Membranen wurden mittels Einzelgaspermeationsmessung mit ausgewählten Gasen untersucht.

Bei Einzelgaspermeanzen in Fig. 2 wird deutlich, dass durch die CVD-Behandlung die Permeanzen aller Gase abnehmen und die ideale He/SF₆ Permselektivität von 4,5 auf 6,0 steigt. Diese Verbesserung erklärt sich durch ein kontrolliertes Verblocken von Defektporen bzw. Fehlstellen.

Ausführungsbeispiel 3:

Eine MFI-Membran gemäß Ausführungsbeispiel 2 wurde mit n-Hexan (>99 %, Merck) als Dampfphase behandelt. Dazu wurde ein Stickstoffstrom mit n-Hexan beladen und für 45 min über die Membran geleitet wobei eine anliegende Temperatur von 550 – 800 °C für eine sofortige Pyrolyse des auskondensierenden n-Hexan führen sollte.

Für alle Pyrolysetemperaturen konnte eine eindeutige Erhöhung der idealen H₂/SF₆- und He/SF₆-Permselektivitäten ermittelt werden, was auf ein Verblocken der Zwischenkornporen zurückzuführen ist (Fig. 3).

Ausführungsbeispiel 4:

Eine Membran gemäß 1c) wurde mit einer Mischung aus Phenolharzpulver (0235DP, Momentive) gelöst in Methanol (Merck) und 1-Methyl-2-pyrrolidon (Merck) im Masseverhältnis 3,25:22,5:20 durch Einfüllen der Mischung in das keramische Membranrohr infiltriert. Anschließend erfolgte eine thermische Behandlung bei 150 °C zur Vernetzung des Phenolharzes gefolgt von einer Pyrolyse unter Ar bei 740 °C. Die Ausgangsmembran sowie die mit Kohlenstoff infiltrierte Membran wurde mittels Permporometrie unter Verwendung von He als Gasphase und n-Hexan als kondensierende Phase untersucht. Es zeigte sich, dass erwartungsgemäß die Ausgangsmembran einen Porendurchmesser von < 2 nm aufwies. Die He-Trockengaspermeanz lag bei ca. 350 m³/(m²·h·bar). Nach der Blockierung aller Poren < 2 nm fiel die He Permeanz auf ca. 12 m³/(m²·h·bar) was ca. 3% der Ausgangspermeanz entsprach. Die verbliebene Permeation entsprach dem Gasfluss durch Defekte > 2 nm. Die Permeanz durch Defekte > 4 nm betrug ca. 10 m³/(m²·h·bar) und somit 2 % der He-Trockengaspermeanz. Nach der Kohlenstoffabscheidung sank die He-Trockengaspermeation um den Faktor 30 auf ca. 12 m³/(m²·h·bar). Mit zunehmender n-Hexan-Befeuchtung war nur eine leichte Abnahme der He-Permeanz

zu beobachten. Für Poren > 4 nm lag die He-Permeanz identisch zur Membran ohne Kohlenstoffinfiltration bei $10 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Folglich war es durch die Kohlenstoffinfiltration gelungen, Poren mit einem Durchmesser < 4 nm weitestgehend zu blockieren. Größere Poren hingegen wurden nicht blockiert. Die angewendete Methode der Infiltration einer Membran mit einem flüssigen Prekursor und anschließende Pyrolyse eignet sich folglich zum Blockieren kleiner Poren, die sich im Größenordnungsbereich von Defekten und Zwischenkornporen von Zeolithmembranen befinden.

Ausführungsbeispiel 5:

Eine rohrförmige, keramische Membran mit einer finalen Schicht aus $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit einem mittleren Porendurchmesser zwischen 2 nm und 5 nm gemäß 1b) wurden mit einer Schicht aus Zeolith-Nanokristallen hergestellt durch hydrothermale Synthese bei 60°C über 14 Tagen in einer Mischung aus TPAOH, TPABr und TEOS ($>99\%$, ABCR) in einem molaren Verhältnis von $25 \text{ SiO}_2 : 9 \text{ TPAOH} : 360 \text{ H}_2\text{O} : 100 \text{ Ethanol}$ nach *Person et al., Zeolites, 1994, Vol 14, Sept/Oct, 557-567*, beschichtet. Die Beschichtung erfolgte durch Anheften der 50 nm bis 60 nm großen MFI-Kristalle an den porösen keramischen Untergrund unter Zuhilfenahme von Dimethylammoniumchlorid (65% in Wasser, Fluka) gemäß *Hedlund et al.; J. Membr. Sc. 159 (1999) 263*. Die so erhaltene Zeolithnanoschicht wurde bei 450°C unter Luft kalziniert. Die Probe wurde anschließend mit Phenolharzpulver (0235DP, Momentive) gelöst in Methanol (Merck) und 1-Methyl-2-pyrrolidon (Merck) im Masseverhältnis 3,25:22,5:20 einseitig infiltriert, gefolgt von einer Polymerisation bei 150°C und einer Pyrolyse unter Ar bei 740°C . Die erhaltene Kohlenstoffinfiltrierte Zeolithmembran wurde mittels Einzelgaspermeation bei 150°C untersucht. Es zeigte sich eine He-Permeanz von $3 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$, eine H_2 -Permeanz von $6 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$ und eine SF_6 -Permeanz von ca. $0,002 \text{ m}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar})$. Mit einer idealen He/ SF_6 -Permselektivität von ca. 1.650 und einer idealen H_2/SF_6 -Permselektivität von ca. 3.600 liegt eine kohlenstoffinfiltrierte Zeolithmembran mit molsiebenden Trenneigenschaften vor. (Fig. 5)

Eine derart hergestellte Membran wird anschließend bei 200°C mit Gasgemischen, bestehend zu je 50 % aus H_2O und N_2 , H_2O und CH_4 , H_2O und CO_2 sowie H_2O und H_2 bei 11 bar absolut beaufschlagt. Auf der Rückseite der Membran lag atmosphärischer Druck (1 bar absolut) oder ein leichter Überdruck (4 bar absolut) an. Der durch die

Membran hindurchtretende Gasstrom wurde durch eine Kühlfalle (-10°C) geleitet, in der auftretendes Wasser auskondensiert wurde. Der verbliebene Gasstrom wurde mit einem multiscale Blasenzählrohr gemessen. Es zeigte sich, dass nach dem Umschalten von einem Gasgemisch auf das nächste Gasgemisch nach kurzer Experimentierzeit, die Permeation des Gases CO_2 um den Faktor 10, die Permeation der Gase N_2 , CH_4 und H_2 bis unterhalb der Messgrenze sank wohingegen die Wasserpemeation immer im erheblich höheren Permeationsbereich verblieb oder sogar stieg. Entsprechend wurden unendlich hohe $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ -, $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -, $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Permselektivitäten sowie eine $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Permselektivität von 400 gemessen. Die Membran ist also in jedem Fall permeabel für Wasser, für andere Gase jedoch erheblich geringer permeabel bis vollkommen impermeabel (Fig. 6).

Ausführungsbeispiel 6:

Zur Herstellung einer Zeolithmembran, die aus der aktiven Komponente SAPO-34 und einer porösen Trägerstruktur, α -Aluminiumoxid besteht, wird eine in-situ Kristallisation mittels hydrothormaler Synthese durchgeführt. Hierzu wird zunächst eine Syntheselösung wie folgt hergestellt: Das strukturdirektierende Agens (SDA), Tetraethylammoniumhydroxid (TEA-OH, 35 wt%, Sigma Aldrich) wird vorgelegt und mit der Siliziumquelle, Tetraethylorthosilikat (TEOS, 99 %, Alfa Aesar) und dem zusätzlich benötigten destilliertem Wasser versetzt. Diese erhaltene Lösung A wird für 10 min bei 600 rpm gerührt. Unter weiterem Rühren bei 600 rpm erfolgt die langsame Zugabe der Aluminiumquelle, Aluminiumisopropoxid (Al-isopropoxid zur Synthese, 98 %, Merck) und die entstehende Lösung B wird für weitere zwei Stunden gerührt. Zu dieser Lösung B wird die Phosphorquelle, ortho-Phosphorsäure (85 wt%, VWR) zugetropft. Die erhaltene Lösung C mit einer resultierenden molaren Zusammensetzung von $1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4,0 \text{ P}_2\text{O}_5 : 0,6 \text{ SiO}_2 : 2,0 \text{ TEA-OH} : 139 \text{ H}_2\text{O}$ wird unter Rühren bei 600 rpm für 30 min gealtert. Anschließend werden 30 ml dieser gealterten Lösung C in einen Edelstahlautoklaven (45 ml, 4744, Parr Instruments) mit Tefloneinsatz überführt, in dem sich bereits der zu bekeimende α -Aluminiumoxid Träger gemäß 1a) befindet. Die nachfolgende hydrothermale Synthese – in-situ Kristallisation – erfolgt statisch bei 180°C für 48 h. Nach der benötigten Synthesezeit wird die erhaltenen SAPO-34 Membran (Träger, der innerhalb der in-situ Kristallisation mit SAPO-34 belegt wurde) von dem entstehenden SAPO-34 Überschusspulver mittels Zentrifugation abgetrennt.

Die so synthetisierte SAPO-34 Membran wird zunächst bei 75 °C getrocknet und anschließend zur Templatentfernung kalziniert. Innerhalb des Kalzinierungsvorganges wird die SAPO-34 Membran unter Luft mit einer Heizrate von $0,2 \text{ K min}^{-1}$ auf 400 °C erhitzt, dieser Temperatur für 16 h ausgesetzt und anschließend langsam abgekühlt. Die Lagerung der hergestellten SAPO-34 Membran erfolgt in einem auf 100 °C geheizten Ofen.

Ausführungsbeispiel 7:

Ausgehend von einer Zeolithmembran erfolgt die Herstellung einer kohlenstoff-integrierten Zeolithmembran durch zwei Verfahrensschritte:

1. Flüssiginfiltration der Zeolithmembran
2. Karbonisierung der infiltrierten Zeolithmembran

Zur Infiltrierung der hergestellten SAPO-34 Membran wird zunächst eine Lösung aus dem Monomer Furfurylalkohol ($\geq 98,0 \%$, Merck) und Salpetersäure (HNO_3 , 65 wt%, Fluka) hergestellt. Hierzu wird der Furfurylalkohol vorgelegt und unter Rühren die benötigte Menge Salpetersäure hinzugetropft. Unter weiterem Rühren erfolgt eine Vorpolymerisierung dieser Lösung von 40 min. Nachfolgend wird die hergestellte SAPO-34 Membran für 5 min in diese Lösung eingetaucht. Die infiltrierten SAPO-34 Membranen werden zunächst zur Vernetzung der Polymere für 16 h bei 75 °C getrocknet und anschließend karbonisiert. Die Karbonisierung findet in Stickstoffatmosphäre bei 500 °C für 16 h statt. Die Heizrate beträgt hierbei ebenfalls $0,2 \text{ K min}^{-1}$.

Ausführungsbeispiel 8:

Als Vergleichssystem zu den hergestellten kohlenstoff-integrierten Zeolithmembranen wird ausgehend von einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Träger mit einer Porengröße von 200 nm nach 1a) ein kohlenstoff-integrierter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Träger (CiAl_2O_3) hergestellt. Wie unter Ausführungsbeispiel 7 wird der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Träger in eine vorpolymerisierte Lösung aus Furfurylalkohol und Salpetersäure getaucht, getrocknet und anschließend karbonisiert.

Die hergestellte SAPO-34 Membran (SAPO-34/M, Ausführungsbeispiel 6), die kohlenstoff-integrierten SAPO-34 Membranen (SAPO-34/CiZM, Ausführungsbeispiel 7) sowie der kohlenstoff-integrierte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Träger (CiAl_2O_3 , Ausführungsbeispiel 8) werden mittels Permeanzmessungen von Einzelgasen und Mischgasen bei

unterschiedlichen 25°C) charakterisiert (Fig. 7) und daraus Selektivitäten für die Trennung von CO₂ und N₂ bestimmt.

Die reine SAPO-34-Membran wies sehr hohe Permeanzen im Größenordnungsbereich um $2 \times 10^{-5} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (Einzelgaspermeation) bzw. um $7 \times 10^{-7} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (Mischgaspermeation). Mit Permselectivitäten um 1 trat nahezu keine selektive Stofftrennung auf. Durch die Integration von Kohlenstoff sanken die Permeanzen auf Werte von $0,5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (N₂) bis $5 \times 10^{-8} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ (CO₂) und die Permselectivitäten stiegen auf 9 (ideale Permselectivität der Einzelgasmessung) bis 14 bzw. 15 (Mischgasmessungen) was einer überaus selektiv trennenden Membran entspricht. Eine mit Kohlenstoff integrierte $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Membran mit einem Porendurchmesser von 200 nm wies hingegen nur Selektivitäten zwischen 1 und 2 auf. Folglich handelt es sich bei den Trenneigenschaften der kohlenstoffintegrierten Zeolithmembran um die Trenneigenschaften der Zeolithkristalle, deren Zwischenkorporen durch Kohlenstoff blockiert waren.

Die hergestellten Kohlenstoffspezies wurden weiterführend mittels Ramanspektroskopie untersucht. Die Ramanspektren beider Proben (in infiltrierter $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit 200 nm Poren und in Zwischenkorporen der infiltrierten Zeolithmembran) zeigen die für Kohlenstoff typischen Banden bei ca. 1350 cm^{-1} und bei ca. 1590 cm^{-1} . Die Bande bei 1590 cm^{-1} repräsentiert die Streckschwingung sp^2 hybridisierter Kohlenstoffbindungen in der Ebene. In amorphen Strukturen lässt sich neben dieser Bande eine weitere bei 1350 cm^{-1} erkennen, die eine andere Symmetrie aufweist. Die Ramanspektren deuten auf eine amorphe Struktur von Kohlenstoff hin (Fig. 8).

Eine reine Zeolithmembran auf $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Träger mit 200 nm Poren (SAPO-34/M) und eine nachträglich mit Kohlenstoff behandelte Zeolithmembran (SAPO-34(CiZM)) wurden mittels Röntgendiffraktometrie untersucht (Fig. 9). In beiden Diffraktogrammen konnten nur die charakteristischen Röntgenreflexe des Zeolithen und der $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Trägerkeramik gefunden werden. Der Kohlenstoff war nicht als kristalline Spezies auffindbar. Folglich handelte es sich beim infiltrierten Kohlenstoff um röntgenamorphen Kohlenstoff.

Patentansprüche

1. Permeationsmembran bestehend aus einer anorganischen, semipermeablen Substanz in die eine weitere Substanz derart stellenweise eingelagert ist, dass vorhandene Zwischenräume in der semipermeablen Substanz durch die weitere Substanz mindestens teilweise ausgefüllt sind und somit nur die Zwischenräume für eine permeierende Spezies derart blockiert sind, dass kleine Gasmoleküle entsprechend ihrer Größe in einem Gemisch voneinander getrennt werden können insbesondere Wasser von Wasserstoff.
2. Permeationsmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die weitere Substanz ein röntgenamorpher Kohlenstoff ist.
3. Permeationsmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die semipermeable Substanz eine kristalline Substanz mit Zeolithstruktur ist.
4. Permeationsmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die kristalline Substanz aus der Gruppe der Alumosilikate, Alumophosphate, Siliziumalumophosphate oder Metall-Organic-Frameworks ausgewählt ist.
5. Permeationsmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den kristallinen Substanzen mit Zeolithstruktur um Vertreter der Strukturen SOD, LTA, ERI, CHA, MFI und FAU handelt.
6. Permeationsmembran nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Kohlenstoff keine messbare Porosität aufweist oder dessen Poren kleiner sind, als die der semipermeablen Substanz.
7. Verfahren zur Herstellung einer Permeationsmembran mit den Schritten:
 - a) Herstellen einer Zeolithmembran, die Zwischenkorporen und Defekte aufweist,

- b) Einbringen eines röntgenamorphen Kohlenstoffs in die Zwischenkorporen und Defekte der Zeolithmembran.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Einbringen des Kohlenstoffs in die Zwischenkorporen und Defekte der Zeolithmembran durch
- Infiltration eines organischen Precursors und anschließende Pyrolyse unter inerten Bedingungen oder
 - Kondensation eines dampfförmigen, organischen Prekursors und anschließende Pyrolyse unter inerten Bedingungen oder
 - reaktives Abscheiden einer verdampften organischen Spezies aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition) oder
 - Pyrolyse überschüssigen Templates
- erfolgt.
9. Verwendung einer nach Anspruch 7 oder 8 hergestellten Permeationsmembran zur Abtrennung von Wasser durch Permeation durch die Permeationsmembran aus Gemischen von Wasser mit Wasserstoff und / oder Stickstoff und / oder Methan und / oder Kohlendioxid.

1/9

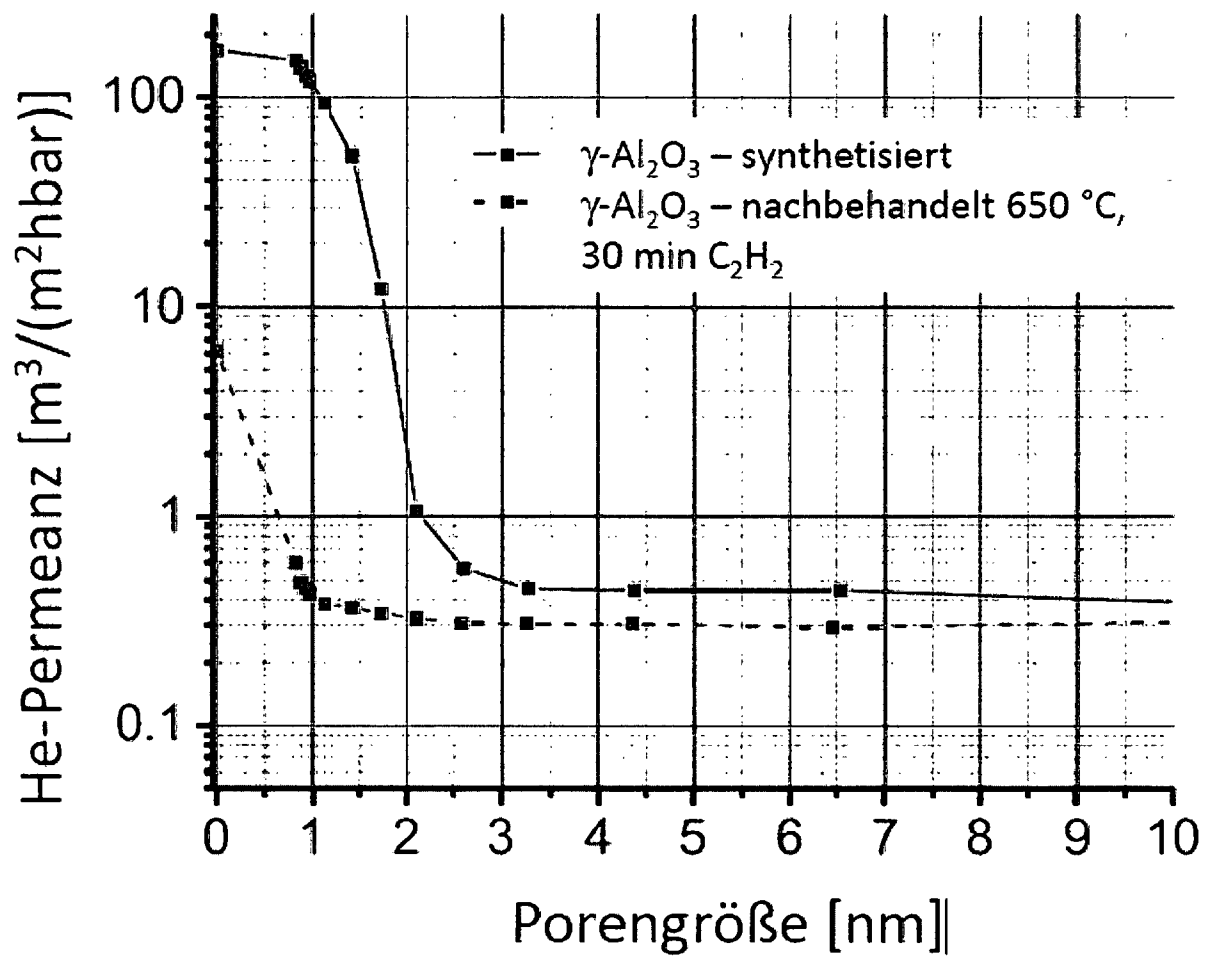


Fig. 1

2/9

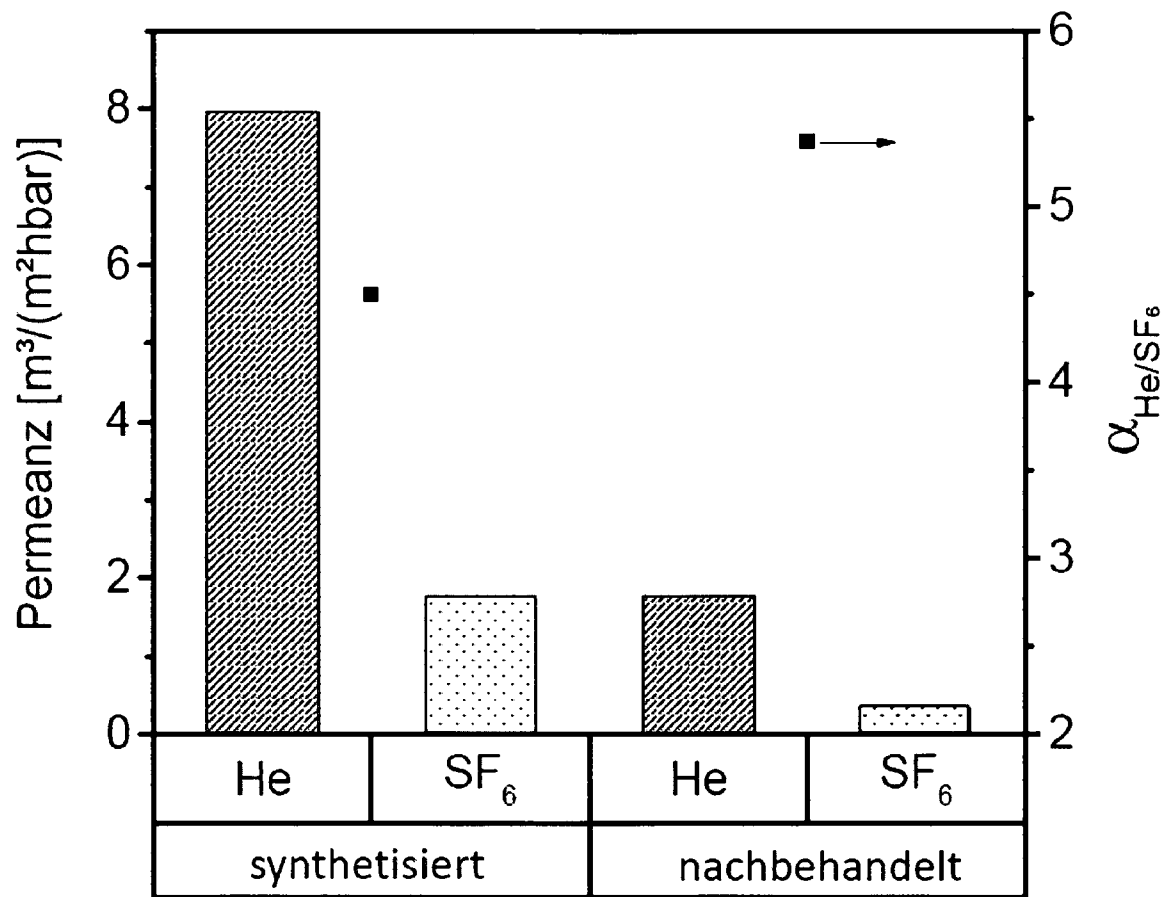


Fig. 2

3/9

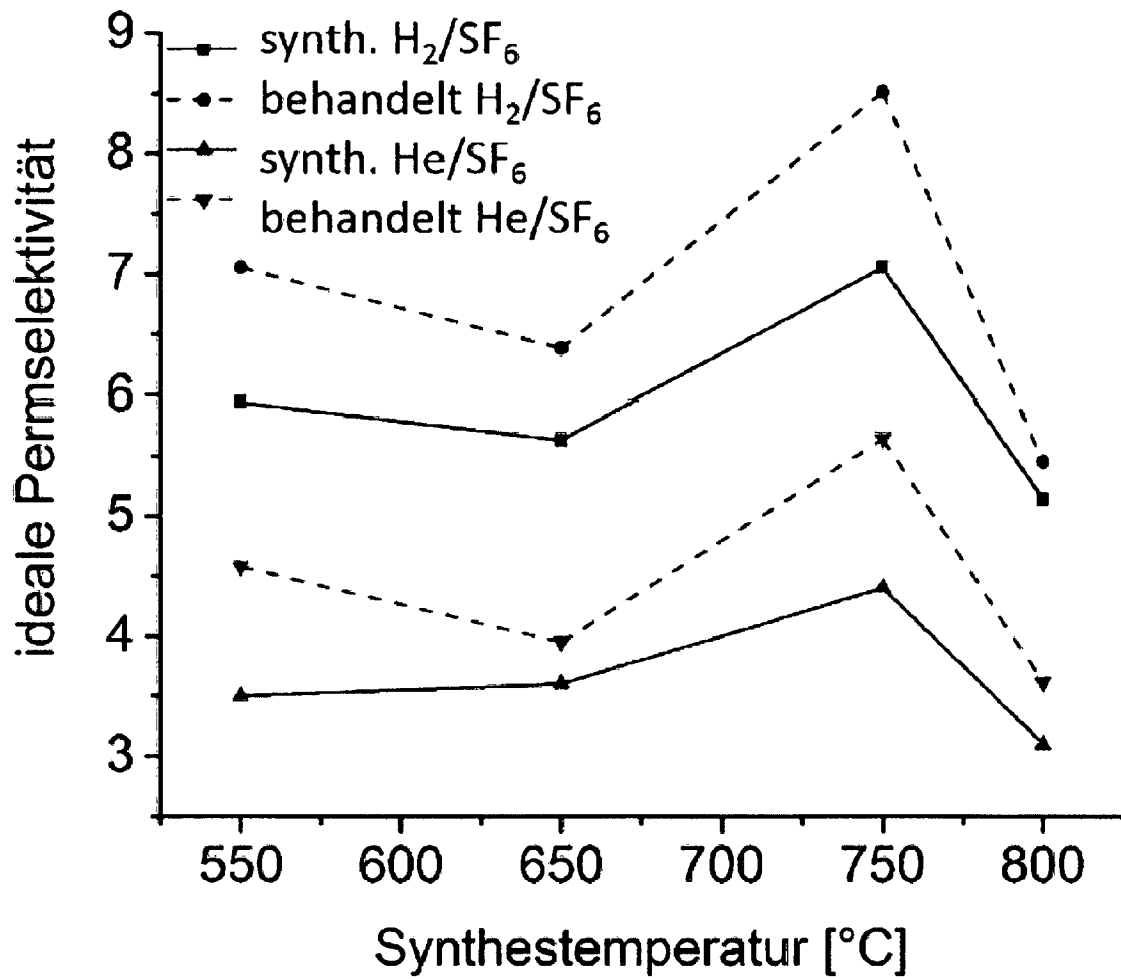


Fig. 3

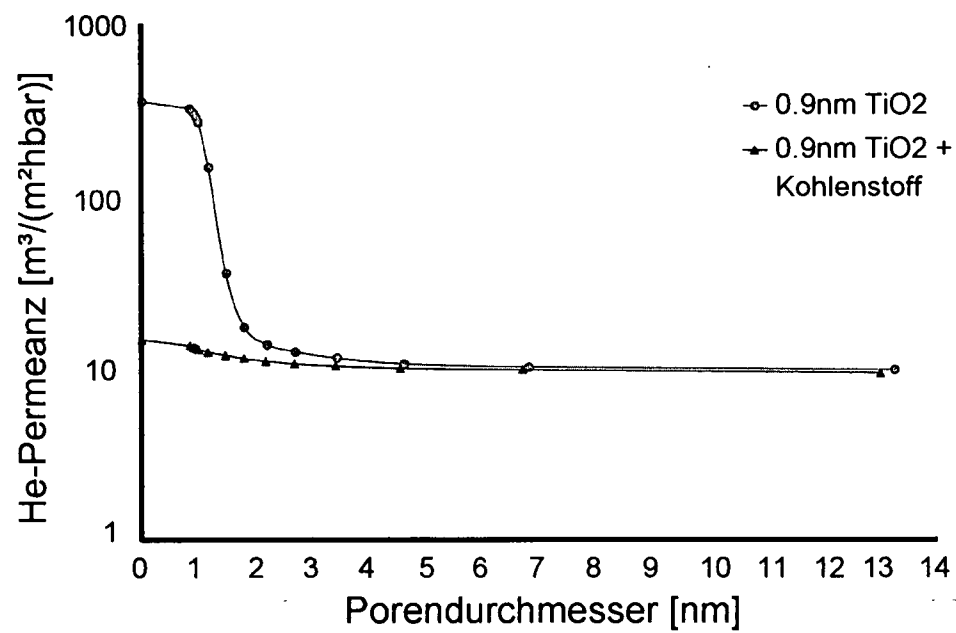


Fig. 4

5/9

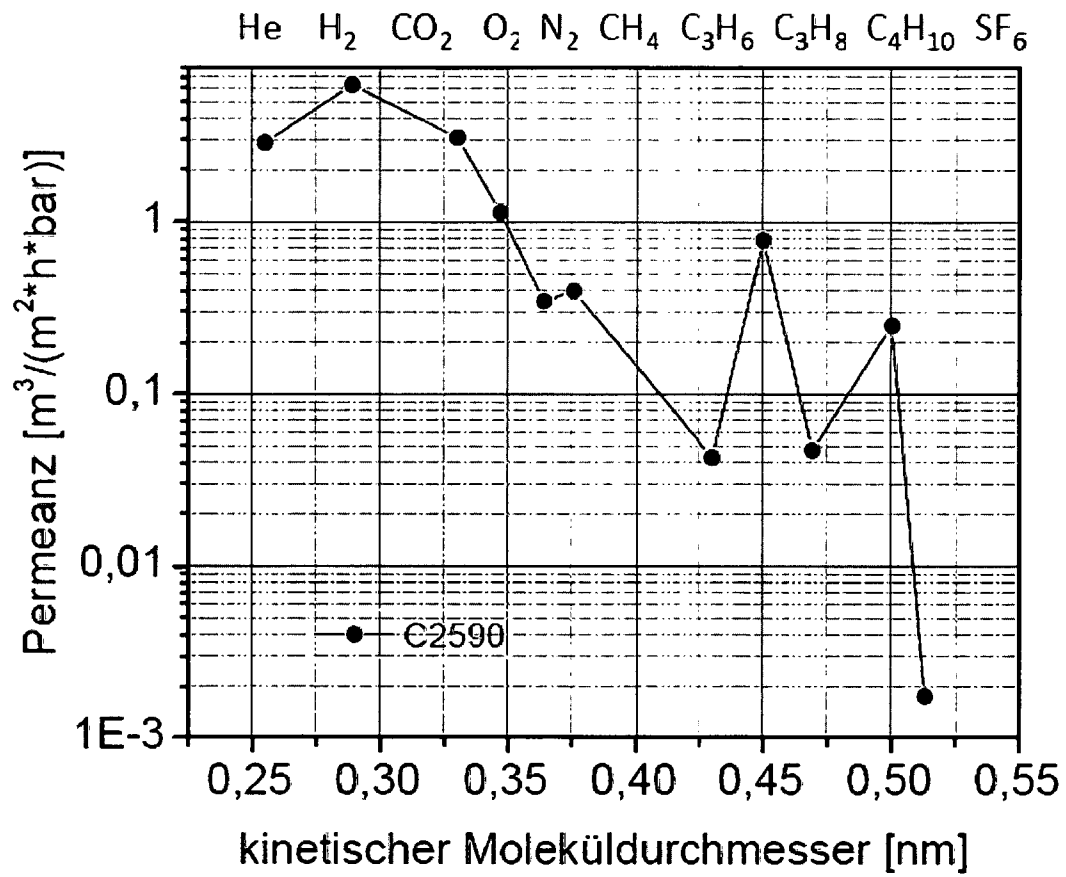


Fig. 5

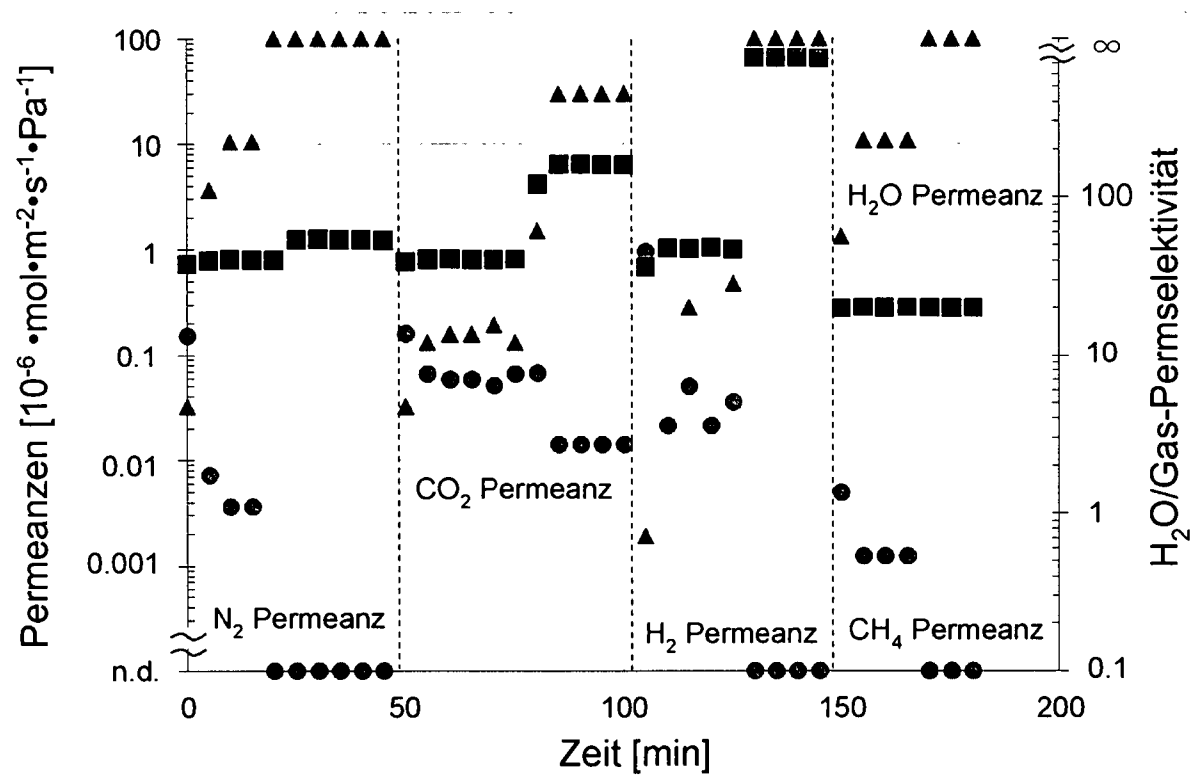


Fig. 6

7/9

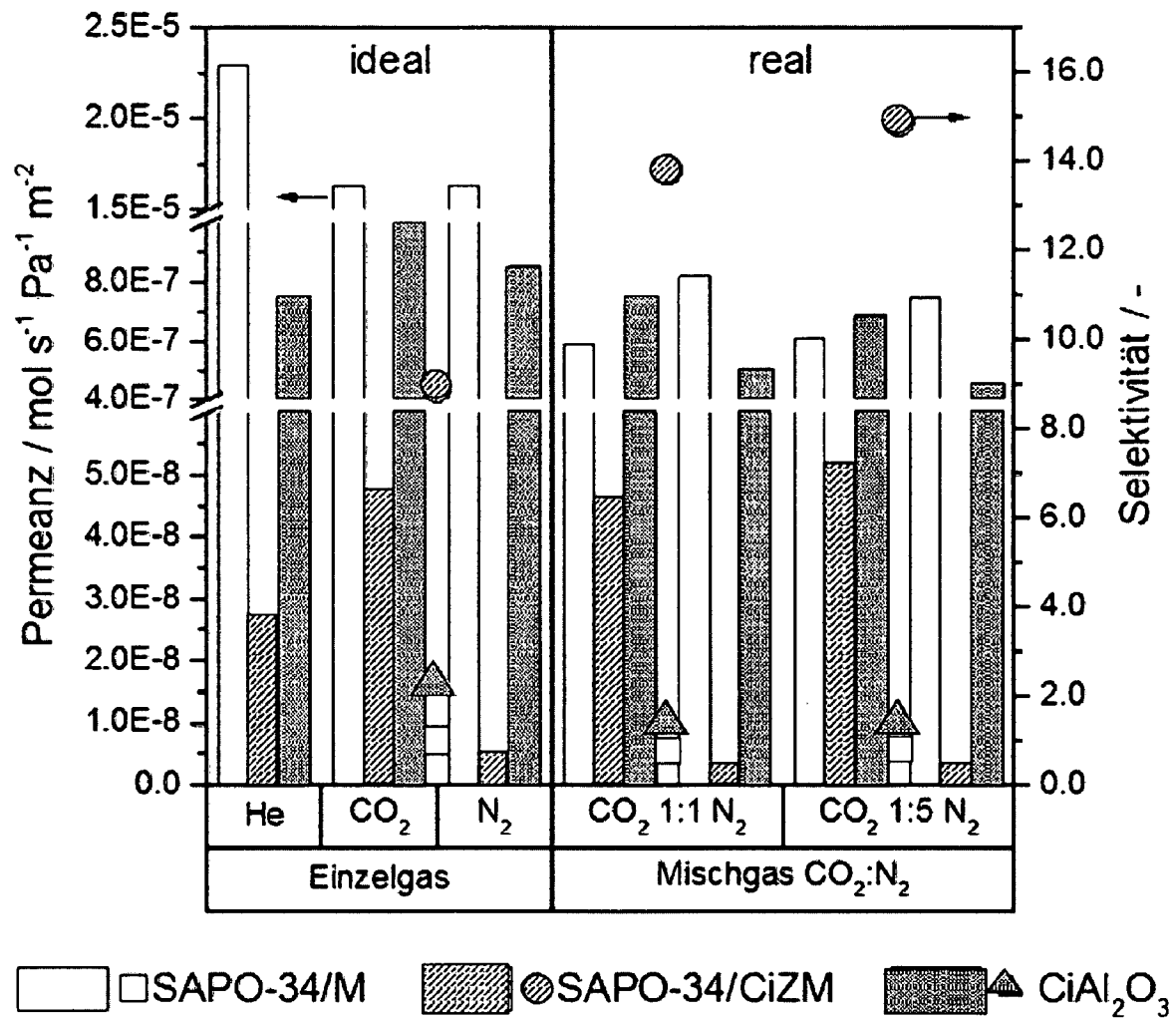


Fig. 7

8/9

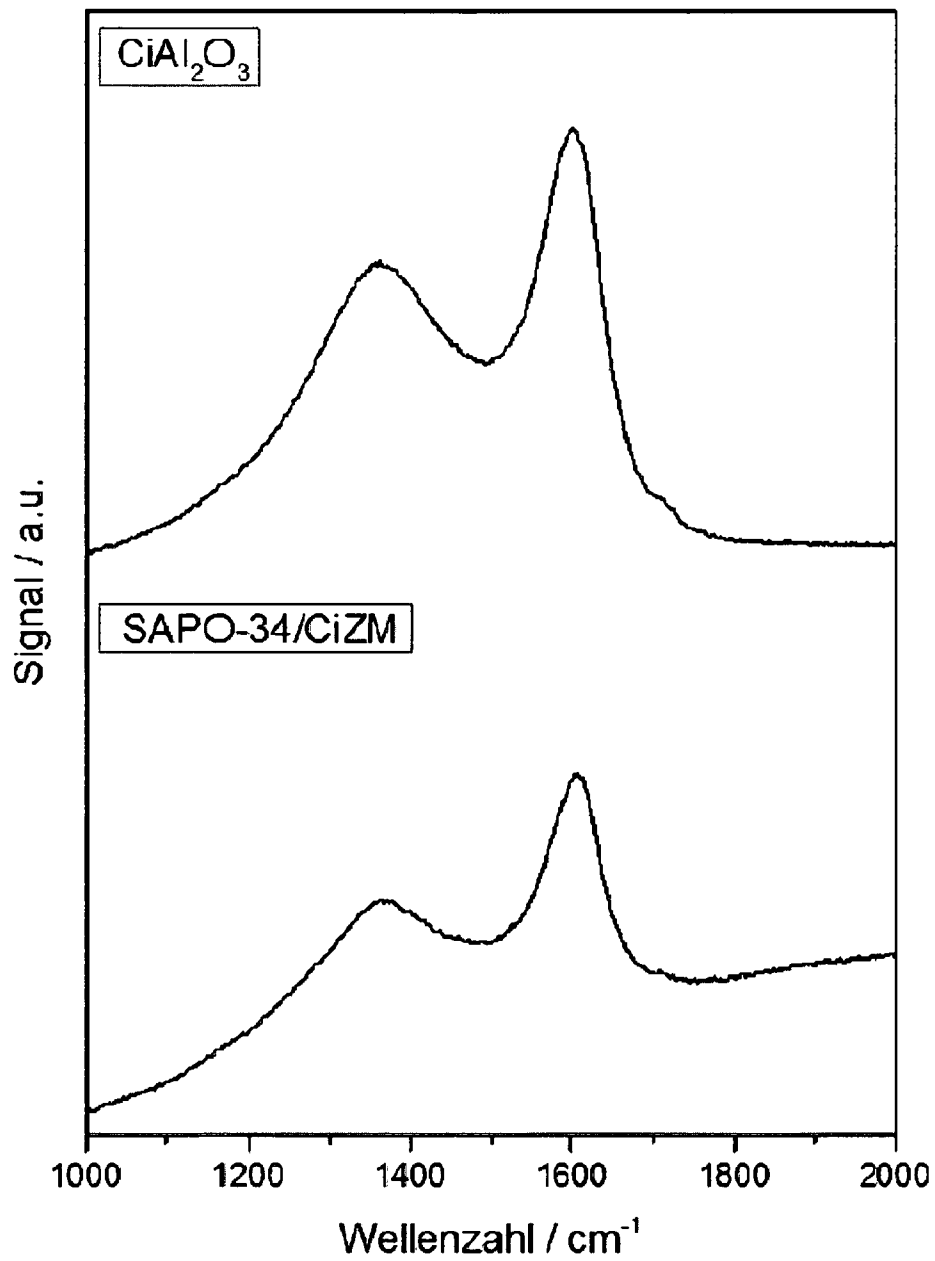


Fig. 8

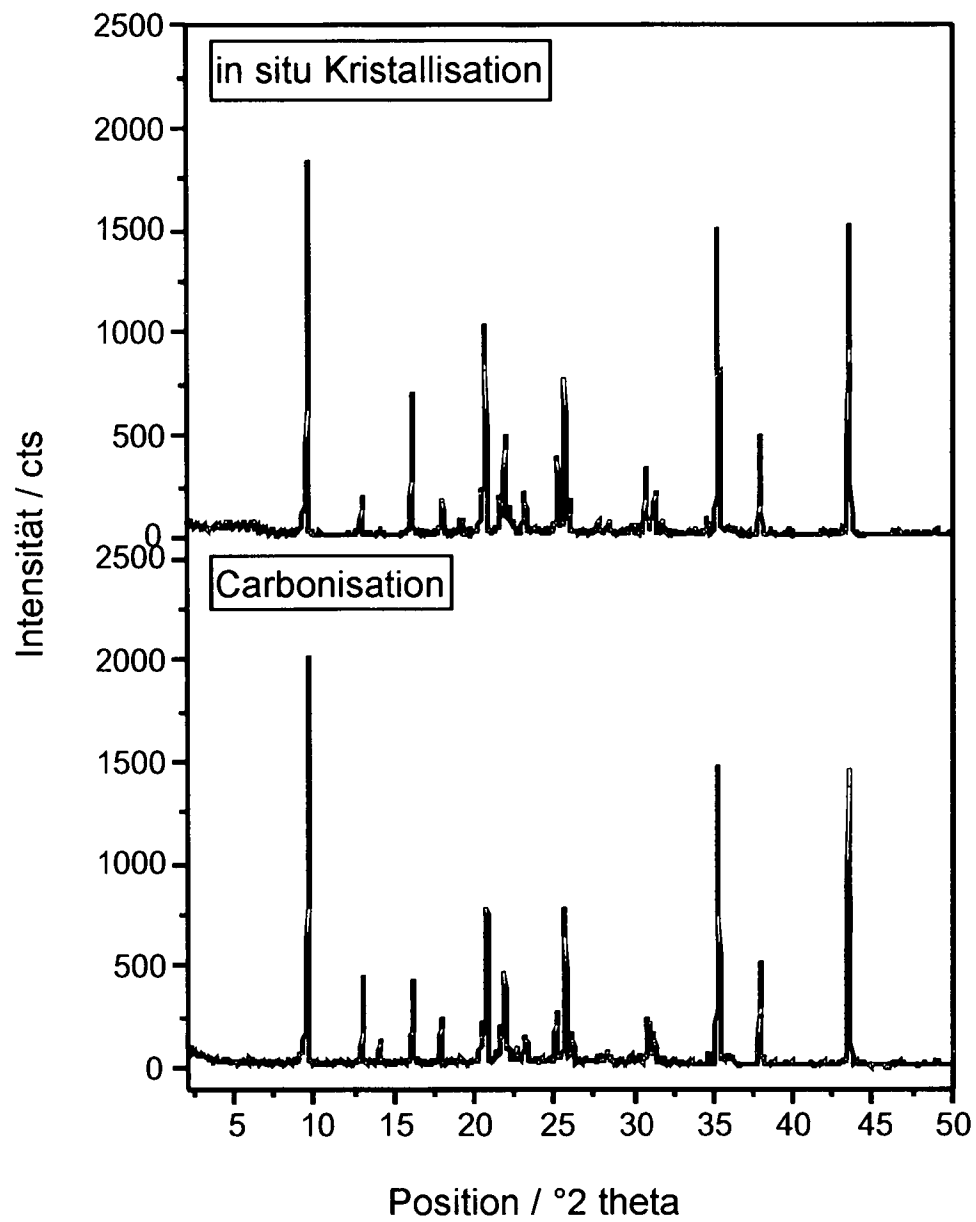


Fig. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2017/100156

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
INV.	B01D65/10 B01D67/00	B01J20/18 B01D71/02
	B01J20/28	B01J20/32
		B01J29/00
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 B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) EPO-Internal, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	YAN Y ET AL: "Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER BV, NL, vol. 123, no. 1, 8 January 1997 (1997-01-08), pages 95-103, XP004015143, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/S0376-7388(96)00206-2 abstract page 96, column 1, paragraph 2 - column 2, paragraph 1 Chapter 2.4; page 97 Chapter 2.2; page 96 ----- -/-	1-8
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
12 June 2017		22/06/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Lançon, Eveline

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/DE2017/100156

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 7 041 616 B1 (NENOFF TINA M [US] ET AL) 9 May 2006 (2006-05-09) abstract column 1, lines 34-35 column 2, lines 4-7,50-67 column 3, line 44 - column 5, line 42 -----	1-8
X	MIKIHIRO NOMURE ET AL: "Silicalite Membranes Modified by Counterdiffusion CVD Technique", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, vol. 36, 15 August 1997 (1997-08-15), pages 4217-4223, XP002565332, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/IE970338A -----	1,3,6
A	abstract Experimental section -----	8
X	DE 695 23 760 T2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]) 1 August 2002 (2002-08-01) -----	1,3,6
A	abstract page 1, paragraph 1 page 7, paragraph 2 -----	8
X	US 6 494 326 B1 (NENOFF TINA M [US] ET AL) 17 December 2002 (2002-12-17) -----	1,3,6
A	abstract claim 1 -----	8
X	EP 1 118 378 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 25 July 2001 (2001-07-25) cited in the application claim 1 -----	9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/DE2017/100156

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 7041616	B1	09-05-2006	NONE
DE 69523760	T2	01-08-2002	AT 208228 T 15-11-2001
		AU 701459 B2	28-01-1999
		CA 2191888 A1	25-01-1996
		DE 69523760 D1	13-12-2001
		DE 69523760 T2	01-08-2002
		EP 0769980 A1	02-05-1997
		JP 3954097 B2	08-08-2007
		JP H10502573 A	10-03-1998
		TW 312708 B	11-08-1997
		US 5672388 A	30-09-1997
		WO 9601682 A1	25-01-1996
		ZA 9505235 B	01-04-1996
US 6494326	B1	17-12-2002	NONE
EP 1118378	A1	25-07-2001	EP 1118378 A1 25-07-2001
		US 2001020416 A1	13-09-2001
		WO 0012201 A1	09-03-2000

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES		
INV.	B01D65/10 B01D67/00	B01J20/18 B01D71/02
	B01J20/28	B01J20/32
		B01J29/00
ADD.		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE		
Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)		
B01D B01J		
Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)		
EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	YAN Y ET AL: "Preparation of highly selective zeolite ZSM-5 membranes by a post-synthetic coking treatment", JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE, ELSEVIER BV, NL, Bd. 123, Nr. 1, 8. Januar 1997 (1997-01-08), Seiten 95-103, XP004015143, ISSN: 0376-7388, DOI: 10.1016/S0376-7388(96)00206-2 Zusammenfassung Seite 96, Spalte 1, Absatz 2 - Spalte 2, Absatz 1 Chapter 2.4; Seite 97 Chapter 2.2; Seite 96 ----- -/-	1-8
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ Siehe Anhang Patentfamilie		
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche		Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
12. Juni 2017		22/06/2017
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Lançon, Eveline

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 7 041 616 B1 (NENOFF TINA M [US] ET AL) 9. Mai 2006 (2006-05-09) Zusammenfassung Spalte 1, Zeilen 34-35 Spalte 2, Zeilen 4-7, 50-67 Spalte 3, Zeile 44 - Spalte 5, Zeile 42 -----	1-8
X	MIKIHIRO NOMURE ET AL: "Silicalite Membranes Modified by Counterdiffusion CVD Technique", INDUSTRIAL & ENGINEERING CHEMISTRY RESEARCH, AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, US, Bd. 36, 15. August 1997 (1997-08-15), Seiten 4217-4223, XP002565332, ISSN: 0888-5885, DOI: 10.1021/IE970338A -----	1,3,6
A	Zusammenfassung Experimental section -----	8
X	DE 695 23 760 T2 (EXXONMOBIL RES & ENG CO [US]) 1. August 2002 (2002-08-01) -----	1,3,6
A	Zusammenfassung Seite 1, Absatz 1 Seite 7, Absatz 2 -----	8
X	US 6 494 326 B1 (NENOFF TINA M [US] ET AL) 17. Dezember 2002 (2002-12-17) -----	1,3,6
A	Zusammenfassung Anspruch 1 -----	8
X	EP 1 118 378 A1 (TORAY INDUSTRIES [JP]) 25. Juli 2001 (2001-07-25) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1 -----	9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE2017/100156

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 7041616	B1	09-05-2006	KEINE
DE 69523760	T2	01-08-2002	AT 208228 T 15-11-2001
		AU 701459 B2	28-01-1999
		CA 2191888 A1	25-01-1996
		DE 69523760 D1	13-12-2001
		DE 69523760 T2	01-08-2002
		EP 0769980 A1	02-05-1997
		JP 3954097 B2	08-08-2007
		JP H10502573 A	10-03-1998
		TW 312708 B	11-08-1997
		US 5672388 A	30-09-1997
		WO 9601682 A1	25-01-1996
		ZA 9505235 B	01-04-1996
US 6494326	B1	17-12-2002	KEINE
EP 1118378	A1	25-07-2001	EP 1118378 A1 25-07-2001
		US 2001020416 A1	13-09-2001
		WO 0012201 A1	09-03-2000