

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 15 décembre 1988.

③0 Priorité : JP, 16 décembre 1987, n° 62-316014.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 25 du 23 juin 1989.

⑥0 Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦1 Demandeur(s) : Société dite : CENTRAL GLASS COM-
PANY, LIMITED. — JP.

⑦2 Inventeur(s) : Yutaka Maruyama ; Haruhiko Komoriya.

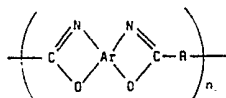
⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Weinstein.

⑤4 Membrane semiperméable en polybenzoxazole pour la séparation des gaz.

⑤7 L'invention concerne une membrane semi-perméable pour
la séparation de gaz.

Selon l'invention, la membrane est formée d'un polybenzoxa-
zole ayant la structure représentée par la formule générale :



dans laquelle Ar représente un groupe aromatique, R repré-
sente un groupe aromatique divalent et n est un nombre entier
de 2 à 200.

L'invention s'applique notamment aux membranes ayant de
hautes perméabilités sélectives pour des gaz spécifiques et
excellentes par leur résistance mécanique, leur résistance à la
chaleur, leur résistance aux produits chimiques et leur résis-
tance aux intempéries.

Cette invention se rapporte à la séparation d'un gaz d'un mélange de gaz par mise en contact du mélange de gaz avec une membrane semiperméable qui a une perméabilité au gaz à séparer qui est relativement plus importante que pour le ou les autres gaz du mélange, et plus particulièrement à une nouvelle membrane semiperméable formée d'un polybenzoxazole.

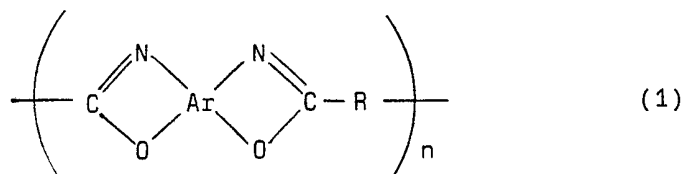
Les membranes en acétate de cellulose sont connues en tant que membranes semiperméables pour la séparation des gaz, mais dans de nombreux cas, les membranes en acétate de cellulose ne sont pas adaptées aux buts pratiques, principalement parce qu'elles ont une faible résistance aux produits chimiques et une faible résistance à la chaleur. Les membranes en polysulfone sont industriellement produites en tant que membranes semiperméables de séparation de gaz d'une meilleure résistance à la chaleur, mais elles ne sont pas satisfaisantes par leurs semiperméabilités. Des recherches ont été faites sur des films de polyimide afin d'obtenir des membranes semiperméables excellentes par leur résistance à la chaleur, mais les semiperméabilités rapportées sont encore insuffisantes.

Des membranes semiperméables de résines de silicone sont connues en tant que membranes de séparation de gaz ayant une haute perméabilité sélective à l'oxygène gazeux, mais les membranes en résine de silicone ne sont pas bonnes pour des applications industrielles parce que les résines de silicone sont insuffisantes par leur résistance mécanique et sont difficiles à former en films minces de hautes perméabilités.

La présente invention a pour objet une membrane semiperméable pour séparer des gaz, laquelle membrane a de hautes perméabilités sélectives pour des gaz spécifiques et est excellente par sa résistance mécanique, sa résistance à la chaleur, sa résistance aux produits chimiques et sa résistance aux intempéries.

Sous un autre aspect, la présente invention a pour objet un procédé de séparation d'un gaz et d'un mélange de gaz par mise en contact du mélange de gaz avec une membrane sélectivement semiperméable, qui est une nouvelle membrane ayant une haute perméabilité sélective pour le gaz à séparer et qui est excellente par sa résistance mécanique, sa résistance à la chaleur, sa résistance aux produits chimiques et sa résistance aux intempéries.

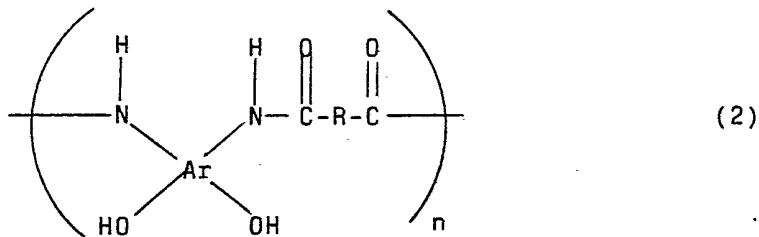
Selon l'invention, on prévoit une membrane semiperméable pour séparer des gaz, la membrane étant formée d'un polybenzoxazole ayant la structure représentée par la formule générale (1) :



où Ar représente un groupe aromatique, R représente un groupe aromatique divalent et n est un nombre entier de 2 à 200.

Sous un autre aspect, l'invention concerne un procédé de séparation d'un gaz et d'un mélange de gaz dudit gaz et d'au moins un autre gaz par mise en contact du mélange de gaz avec une membrane semiperméable qui a une relativement plus haute perméabilité audit gaz qu'audit au moins un autre gaz, le procédé étant caractérisé en ce que la membrane semiperméable est formée d'un polybenzoxazole ayant une structure représentée par la formule générale (1).

Un polybenzoxazole de la formule générale (1) est obtenu par une réaction de déshydratation et de cyclisation d'un polyamide aromatique ayant la structure représentée par la formule générale (2) :



5

où Ar est le groupe aromatique de la formule générale (1),
R est un groupe aromatique divalent et n est un nombre
entier de 2 à 200.

10 Un polyamide aromatique de la formule générale (2)
peut être préparé par réaction d'une diamine aromatique
appropriée avec un acide dicarboxylique aromatique ou son
dihalogénure ou diester.

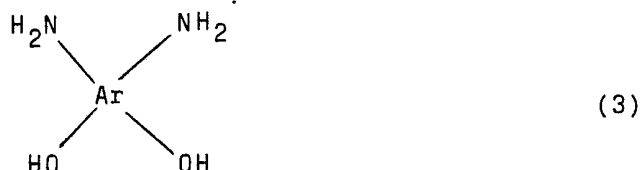
Certains des polyamides aromatiques de la formule
15 générale (2) et polybenzoxazoles de la formule générale (1)
sont indiqués dans le GB-A-2 188 936 et le GB-A-2 191 496.

Les polybenzoxazoles employés dans cette invention
ont une haute résistance mécanique et sont excellents par
leur résistance à la chaleur, leur résistance aux produits
20 chimiques, leur résistance à l'humidité et leur résistance
aux intempéries et ils peuvent facilement être formés en
films. Les membranes en polybenzoxazole de la présente
invention ont d'assez hautes perméabilités à plusieurs
types de gaz industriellement importants comprenant
25 l'hydrogène gazeux et l'oxygène gazeux. Par exemple, la
perméabilité d'une membrane de polybenzoxazole selon
l'invention à l'hydrogène gazeux est environ 10 à 100 fois
supérieure à celle d'une membrane de polyimide connue
comme membrane semiperméable résistant à la chaleur.

30 En utilisant la présente invention, il est
possible de séparer efficacement l'hydrogène gazeux d'un
gaz mélangé qui est évacué d'un procédé de raffinage du
pétrole et contient par exemple du méthane gazeux en même
temps que l'hydrogène gazeux. Il est également possible
35 d'obtenir un gaz riche en oxygène, à partir de l'air.

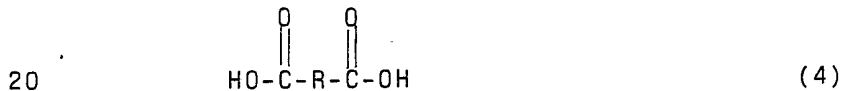
Un polyamide aromatique représenté par la formule générale (2) peut être préparé par l'une des deux méthodes qui suivent.

La première méthode emploie une diamine aromatique
5 représentée par la formule générale (3).



10 où Ar est le groupe aromatique dans les formules générales (1) et (2), et chaque groupe -OH est à la position ortho par rapport à l'un des groupes -NH₂.

On fait réagir la diamine aromatique avec un
acide dicarboxylique représenté par la formule générale (4),
15 un dihalogénure d'acide dicarboxylique représenté par la
formule générale (5) ou un diester d'acide dicarboxylique
représenté par la formule générale (6).



où R représente un groupe aromatique divalent ;



25 où R représente un groupe aromatique divalent, et X représente un atome d'halogène ;



30 où R représente un groupe aromatique divalent, et R' représente un groupe alkyle ou un groupe phényle.

Dans la présente invention, de bons exemples des
diamines aromatiques de la formule générale (3) sont
bis(3-amino-4-hydroxyphényl)méthane, 1-phényl-1,1-bis(3-
35 amino-4-hydroxyphényl)éthane, 1-trifluorométhyl-1,1-bis(3-

amino-4-hydroxyphényl)éthane, 1-phényl-1,1-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)trifluoroéthane, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)propane, 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphényl)hexafluoropropane, 4,4'-diamino-3,3'-dihydroxybiphényle,
5 bis(3-amino-4-hydroxyphényl)cétone, bis(3-amino-4-hydroxyphényl)éther, bis(3-amino-4-hydroxyphényl)sulfure, bis(3-amino-4-hydroxyphényl)sulfone, 2,5-diamino-3,6-dihydroxybenzène et 2,6-diamino-3,5-dihydroxybenzène.

Des exemples préférés des acides dicarboxyliques
10 de la formule générale (4) sont l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, l'acide 4,4'-biphényldicarboxylique, l'acide biphényléther-4,4'-dicarboxylique, l'acide benzo-phénone-4,4'-dicarboxylique, l'acide benzosulfone-4,4'-dicarboxylique, l'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique,
15 l'acide diphénylméthane-4,4'-dicarboxylique, l'acide 4,4'-isopropylidènediphényl-1,1'-dicarboxylique et l'acide 4,4'-hexafluoroisopropylidènediphényl-1,1'-dicarboxylique.

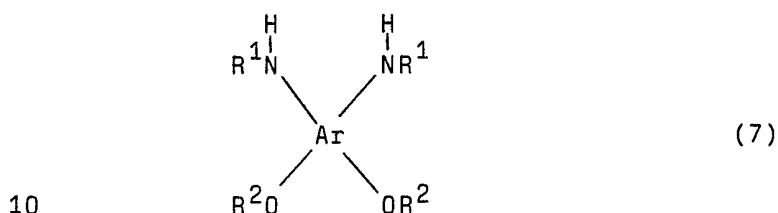
Des exemples préférés des dihalogénures d'acide dicarboxylique de la formule générale (5) sont les chlorures
20 des dix sortes ci-dessus nommées d'acides carboxyliques, et de bons exemples de diesters d'acide dicarboxylique de la formule générale (6) sont les esters diphényles des dix types ci-dessus nommés d'acides carboxyliques.

Il est possible d'utiliser conjointement deux
25 types ou plus d'acides dicarboxyliques, dihalogénures dicarboxyliques ou diesters d'acide dicarboxylique pour ainsi obtenir un polyamide aromatique copolymérisé.

Dans le cas de la réaction d'une diamine aromatique de la formule générale (3) avec un acide dicarboxylique,
30 la réaction est effectuée dans un solvant organique approprié tel que par exemple le N,N-diméthylformamide, le N,N-diméthylacétamide ou la N-méthyl-2-pyrrolidone à une température comprise entre la température ambiante et le point d'ébullition du solvant employé. Lorsqu'un
35 dihalogénure d'acide dicarboxylique est utilisé, la réaction est également effectuée dans un solvant organique similaire à une température comprise entre -10 et 50°C. Dans le cas

où l'on utilise un diester d'acide dicarboxylique, la réaction est également effectuée dans un solvant organique similaire à une température comprise entre 50 et 300°C.

La seconde méthode emploie une diamine aromatique représentée par la formule générale (7).



où Ar est le groupe aromatique des formules générales (1) et (2), R^1 est un groupe d'organosilicium monovalent, R^2 est un atome d'hydrogène ou un groupe d'organosilicium monovalent, et chaque groupe $-\text{NHR}^1$ est à la position ortho par rapport à l'un des groupes $-\text{OR}^2$.

On fait réagir la diamine aromatique (7) avec un dihalogénure d'acide dicarboxylique représenté par la formule générale (5) dans un solvant organique.

Des exemples préférés de diamines aromatiques représentées par la formule générale (7) sont le 2,2-bis(3-triméthylsilylamino-4-triméthylsiloxypényl)hexafluoropropane et le 2,2-bis(3-triéthylsilylamino-4-triéthylsiloxypényl)hexafluoropropane. De bons exemples du dihalogénure d'acide dicarboxylique sont les dichlorures nommés dans la description de la première méthode.

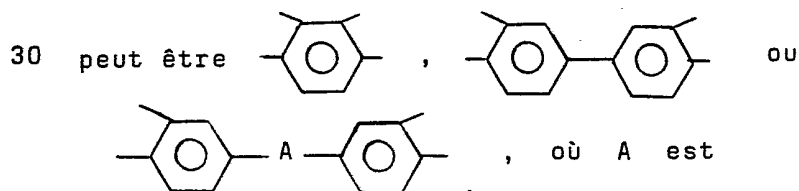
Le solvant organique n'est pas particulièrement limité et une large sélection peut être faite, par exemple, parmi des amides comme N,N-diméthylformamide, N,N-diméthylacétamide, N-méthyl-2-pyrrolidone et pyridine, des solvants sulfoniques comme diméthyl sulfoxyde et tétraméthyl sulfone, des solvants aromatiques comme benzène, toluène, anisol, dipényl éther, nitrobenzène, benzonitrile, crésol et phénol et des hydrocarbures halogénés comme chloroforme, trichloroéthane et tétrachlorure de carbone.

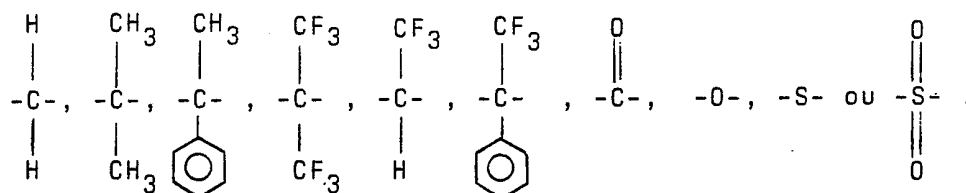
La réaction entre une diamine aromatique de la formule générale (7) et un dihalogénure d'acide dicarboxylique

de la formule générale (5) est effectuée dans un solvant organique choisi, en condition sensiblement non aqueuse, à une température comprise entre -10°C et la température de reflux du solvant employé. La durée de la réaction est comprise entre plusieurs minutes et plusieurs heures. Le poids moléculaire d'un polyamide aromatique formé par cette réaction dépend largement de la proportion du dihalogénure d'acide dicarboxylique à la diamine aromatique et il est favorable d'utiliser des quantités équimolaires de ces réactifs pour préparer un polyamide aromatique de relativement fort poids moléculaire.

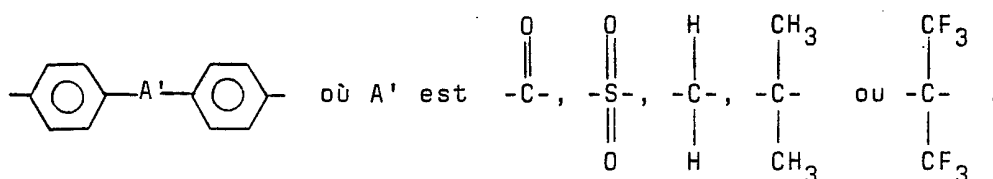
Un polyamide aromatique de la formule générale (2) peut facilement être converti en un polybenzoxazole correspondant de la formule générale (1) en soumettant le polyamide à une réaction de déshydratation et de cyclisation. Cette réaction est accomplie en chauffant le polyamide dans une atmosphère d'un gaz non oxydant à une température comprise entre environ 100°C et environ 500°C pendant une période suffisante de temps, qui est comprise entre plusieurs secondes et des dizaines d'heures. Il est facultatif de chauffer le polyamide en présence d'un agent déshydratant comme par exemple l'acide polyphosphorique afin d'accomplir la réaction de déshydratation et de cyclisation à une relativement basse température. Il est également possible d'abaisser la température de la réaction en l'effectuant sous pression réduite.

Comme cela est apparent par la description qui précède, dans les polybenzoxazoles utilisés dans cette invention, le groupe aromatique R dans la formule générale





5 et le groupe aromatique divalent R peut être un groupe phénylène, un groupe biphenylène, un groupe naphtylène ou



10

Une membrane de séparation de gaz selon l'invention peut être produite en formant d'abord une membrane ou un film d'un polyamide aromatique de la formule générale (2) par un procédé conventionnel puis en convertissant le film de polyamide en un film de polybenzoxazole par le traitement thermique ci-dessus décrit. Lorsque la membrane souhaitée est en forme de feuille, le film de polyamide est par exemple formé par pression en phase fondue, extrusion en phase fondue ou coulée en solution. Des polyamides de la formule générale (2) sont solubles dans de nombreux types de solvants organiques. Lorsque la membrane souhaitée est en forme de tube, le film de polyamide est formé, par exemple, en filant en phase fondue ou en filant à l'état humide ou sec, d'une solution.

25 Pour les semiperméabilités des membranes de polybenzoxazole selon l'invention, le "coefficient de perméation de gaz", P, et "la sélectivité", γ , sont pris dans les exemples suivants comme caractéristiques représentatives.

30 Le coefficient de perméabilité au gaz est un indice indiquant la vitesse de perméation d'un gaz spécifique à travers la membrane semiperméable et est donné par l'équation suivante.

$$P = \frac{V \text{ (cm}^3\text{)} \times t \text{ (cm)}}{A \text{ (cm}^2\text{)} \times T \text{ (s)} \times P \text{ (1,33} \times 10^{-2} \text{ bar)}}$$

où V est le volume (à température et pression standards) du gaz ayant traversé la membrane, t est l'épaisseur de la membrane, A est l'aire de la membrane, T est le temps de perméation et P est la pression du gaz.

Une grande valeur du coefficient P indique que le gaz traverse la membrane à une allure rapide.

En utilisant la membrane semiperméable pour séparer un mélange de deux types de gaz, la sélectivité, γ , de la membrane est définie comme le rapport du taux de perméation d'un gaz qui traverse relativement facilement la membrane au taux de perméation de l'autre gaz qui ne traverse pas si facilement la membrane. La sélectivité peut être directement mesurée en mettant un mélange connu de gaz en contact avec la membrane et en analysant le mélange de gaz ayant traversé la membrane. Alternativement, la sélectivité peut être obtenue approximativement en mesurant séparément le taux de perméation de chacun des deux gaz à travers la même membrane et en comparant les taux de perméation des gaz respectifs l'un à l'autre. Par exemple, si la sélectivité d'une membrane pour un mélange H_2/CH_4 est de 200, cela signifie que l'hydrogène gazeux dans le mélange traverse cette membrane 200 fois plus vite que le méthane gazeux traverse cette même membrane.

L'invention sera mieux illustrée par les exemples non limitatifs qui suivent.

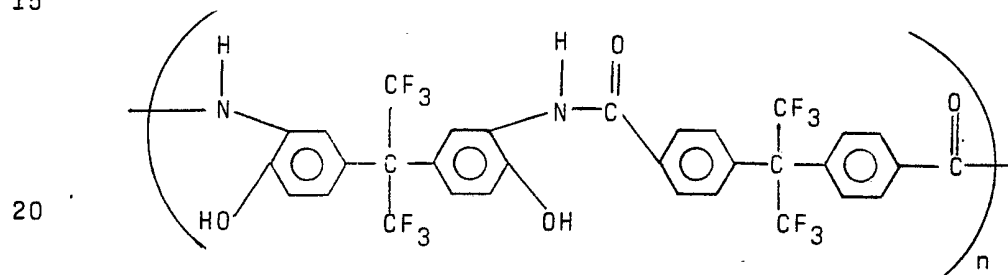
EXEMPLE 1

Dans un ballon à trois goulots de 50 ml, on a dissous 1,638 g (2,5 millimoles) de 2,2-bis(3-triméthylsilylamino-4-triméthylsiloxylphényl)hexafluoropropane dans 5 ml de diméthylacétamide par agitation dans une atmosphère d'azote gazeux. La solution a été congelée en utilisant un bain de glace sèche et d'acétone, puis on a placé, dans le

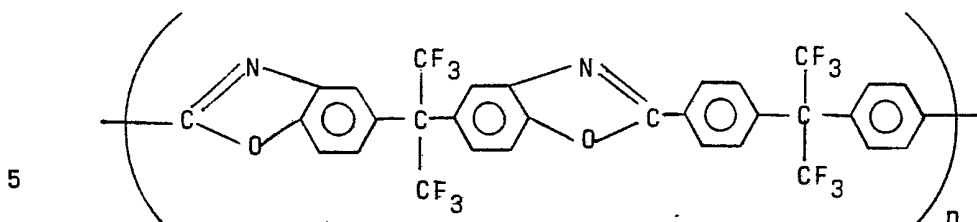
ballon, 1,073 g (2,5 millimoles) de dichlorure de l'acide hexafluoroisopropylidènebiphényl-4,4'-dicarboxylique. Ensuite, le bain a été changé pour un bain de glace et une légère agitation a commencé pour forcer la solution
 5 congelée à fondre graduellement. On a continué l'agitation pendant 5 heures tout en maintenant l'atmosphère d'azote gazeux dans le ballon. Ensuite, le liquide réactionnel a été versé dans une grande quantité d'eau pour la précipitation d'un polymère.

10 La viscosité intrinsèque du polymère obtenu était de 0,79 dl/g (0,5 g/dl dans le diméthylacétamide à 30°C). Par analyse par spectre d'absorption infrarouge et analyse élémentaire, on a confirmé que le polymère était un polyamide ayant la structure de la formule suivante.

15



Le polyamide ci-dessus a été dissous dans la
 25 N-méthyl-2-pyrrolidone, et la solution a été étalée sur une plaque de verre avec ensuite évaporation du solvant pour ainsi former un film. Alors, le film de polyamide a été chauffé dans un courant d'azote gazeux à 280-300°C pendant 10 heures. Par suite, le film de polyamide s'est
 30 transformé en un film transparent et très solide. Par analyse par spectre d'absorption infrarouge et analyse élémentaire, on a confirmé que le film obtenu par le traitement thermique était un polybenzoxazole ayant la structure de la formule suivante

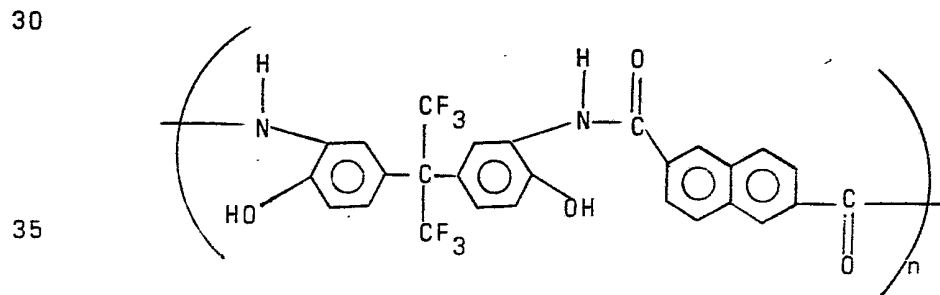


Le Tableau 1 qui suit montre les caractéristiques de résistance de ce polybenzoxazole et de deux autres polybenzoxazoles préparés aux exemples subséquents, et le Tableau 2 montre les caractéristiques mécaniques des mêmes polybenzoxazoles. Le Tableau 3 montre les coefficients de perméation de gaz du film de polybenzoxazole obtenu dans chaque exemple pour l'oxygène, le gaz carbonique, l'oxyde de carbone, le méthane, l'azote et l'hydrogène et le Tableau 4 montre les sélectivités de chaque film de polybenzoxazole en tant que membrane de séparation de gaz pour séparer le méthane et l'hydrogène ou l'oxyde de carbone ou séparer l'azote et l'oxygène.

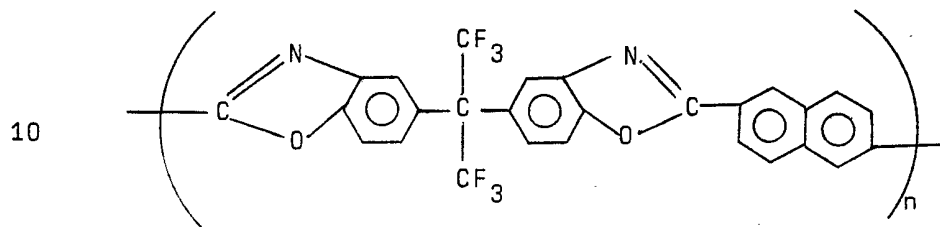
EXEMPLE 2

Pour préparer un polyamide, on a fait réagir 1,638 g (2,5 millimoles) de 2,2-bis(3-triméthylsilylamino-4-triméthylsiloxypényl)hexafluoropropane avec 0,633 g (2,5 millimoles) de dichlorure de l'acide 2,6-naphtalène-dicarboxylique, par la même méthode qu'à l'Exemple 1.

La viscosité intrinsèque du polymère obtenu était de 0,60 dl/g (0,5 g/dl dans le diméthylacétamide, à 30°C). Par analyse, on a pu confirmer que le polymère était un polyamide ayant la structure de la formule suivante.



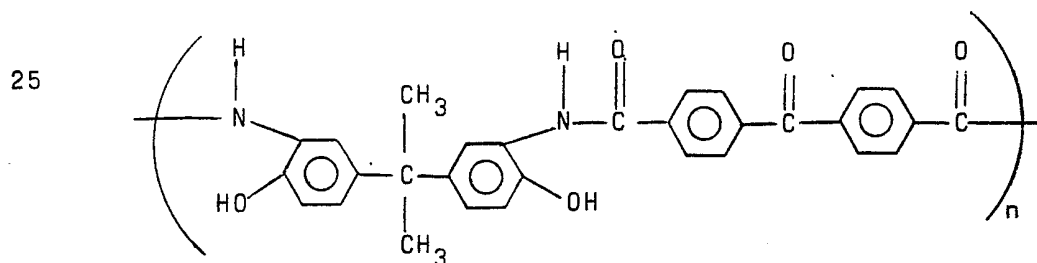
Un film de ce polyamide a été formé par la même méthode qu'à l'Exemple 1, et le film a été soumis au même traitement thermique qu'à l'Exemple 1. Après le traitement thermique, le film était transparent et solide. Par analyse, on a confirmé que le film était un polybenzoxazole ayant la structure de la formule suivante.



EXEMPLE 3

Pour préparer un polyamide, on a fait réagir 1,368 g (2,5 millimoles) de 2,2-bis(3-triméthylsilylamino-4-triméthylsiloxypényl)propane avec 0,7678 g (2,5 millimoles) de dichlorure de l'acide benzophénone-4,4'-dicarboxylique par la même méthode qu'à l'Exemple 1.

La viscosité intrinsèque du polymère obtenu était de 1,00 dl/g (0,5 g/dl dans le diméthylacétamide, à 30°C). Par analyse, on a pu confirmer que ce polymère était un polyamide ayant la structure de la formule suivante.



Un film de ce polyamide a été formé par la même méthode qu'à l'Exemple 1 et le film a été soumis au même traitement thermique qu'à l'Exemple 1. Le film traité thermiquement était transparent et solide. Par analyse, on a pu confirmer que ce film était un polybenzoxazole ayant la structure de la formule suivante.

5

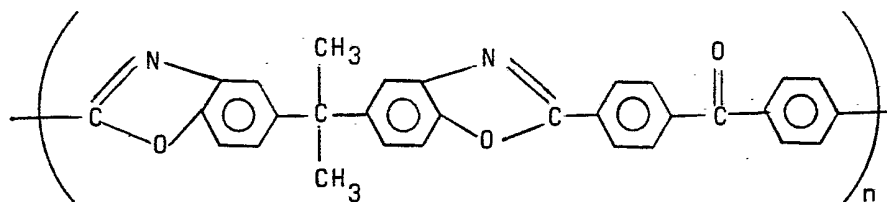


TABLEAU 1

10	Polybenz- oxazole	Température de transition vitreuse (°C)	Température pour 10% perte de poids (°C)	
			à l'air	dans N ₂ gazeux
15	Ex. 1	294	525	530
	Ex. 2	325	538	562
	Ex. 3	248	485	510

20

TABLEAU 2

25	Polybenz- oxazole	Résistance à la rupture par traction	Allongement à la rupture	Module d'élas- ticité à la traction
		(MPa)	(%)	(GPa)
	Ex. 1	67,8	3,2	2,6
	Ex. 2	92,7	5,5	3,2
	Ex. 3	150	8,3	3,6

TABLEAU 3

Coefficient de perméation de gaz (P) de la membrane de polybenzoxazole							
$\left(\frac{10^{-10} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{cm}}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot 1,3 \cdot 10^{-2} \text{bar}} \right)$							
	Tempé- rature de test (°C)	H ₂	CO ₂	CO	CH ₄	O ₂	N ₂
Ex. 1	50	2 bars	5 bars	5 bars	5 bars	5 bars	2 bars
		142	65,6	6,2	2,84	19,3	4,44
	100	1 bar	5 bars	5 bars	5 bars	5 bars	2 bars
		205	66,2	9,96	5,69	25,8	7,49
Ex. 2	50	2 bars	10 bars	10 bars	10 bars	10 bars	10 bars
		30,6	5,64	0,481	0,195	1,85	0,313
	100	1 bar	10 bars	10 bars	10 bars	10 bars	10 bars
		56,9	9,37	1,21	0,554	3,82	0,864
Ex. 3	50	2 bars	5 bars		5 bars	5 bars	5 bars
		12 x	2,5 x		0,1 x	0,77x	0,12x
		10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰		10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰	10 ⁻¹⁰

TABLEAU 4

	Tempéra- ture de test (°C)	Sélectivité (%)		
		H ₂ /CH ₄	CO ₂ /CH ₄	O ₂ /N ₂
5				
Ex. 1	50	50,0	23,1	4,35
	100	36,0	11,6	3,44
10 Ex. 2	50	157	28,9	5,91
	100	103	16,9	4,42
Ex. 3	50	120	25	6,42

15

EXEMPLE 4

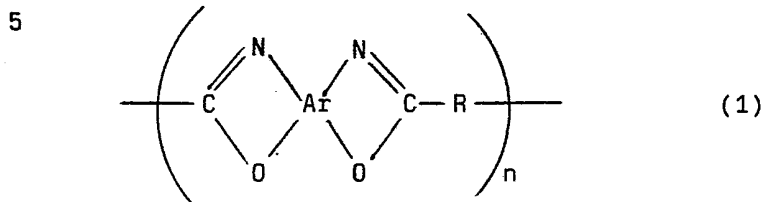
Le polyamide aromatique préparé à l'Exemple 1 a été dissous dans le diméthylformamide et la solution a été appliquée d'un côté d'un disque de verre à haute teneur en silice (verre Vycol de Corning Glass Co.) qui était microscopiquement poreux avec un diamètre moyen des pores de 4 nm et par conséquent était perméable aux gaz. Le disque avait 30 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur. Après évaporation du solvant, le film de polyamide sur le disque en verre a été chauffé dans un courant de gaz azote à 280-300°C pendant 3 heures. Par suite, le film de polyamide s'est converti en un film de polybenzoxazole préparé à l'Exemple 1. L'épaisseur du film était d'environ 1 µm.

Le film de polybenzoxazole supporté sur le disque en verre à haute teneur en silice a été fixé dans un dispositif pour mesurer les perméabilités aux gaz afin de mesurer la performance du film pour séparer l'oxygène gazeux de l'air (la concentration de l'oxygène est d'environ 21% en volume) à température ambiante. La différence de pressions entre le côté avant du film de polybenzoxazole et son côté opposé

a été contrôlée à 1 bar. La composition du gaz ayant traversé le film a été analysée par chromatographie gazeuse pour trouver que le gaz ayant traversé contenait environ 41% en volume d'oxygène. Dans ce test, le débit
5 de gaz à travers le film de polybenzoxazole était de 38 cm^3 par heure.

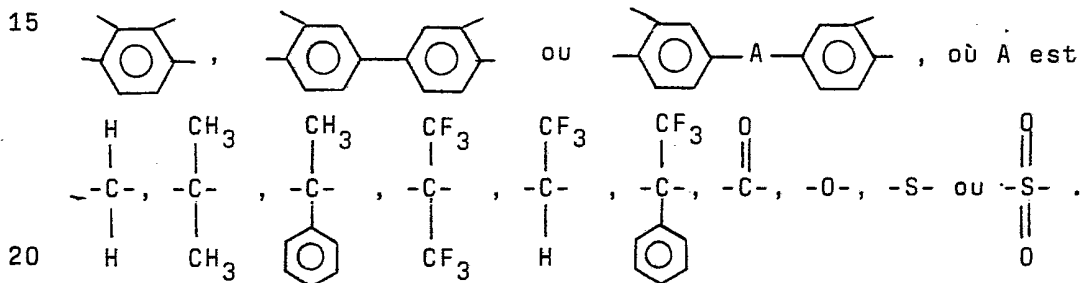
R E V E N D I C A T I O N S

1.- Membrane semiperméable pour séparer des gaz, caractérisée en ce qu'elle est formée d'un polybenzoxazole ayant la structure représentée par la formule générale (1) :

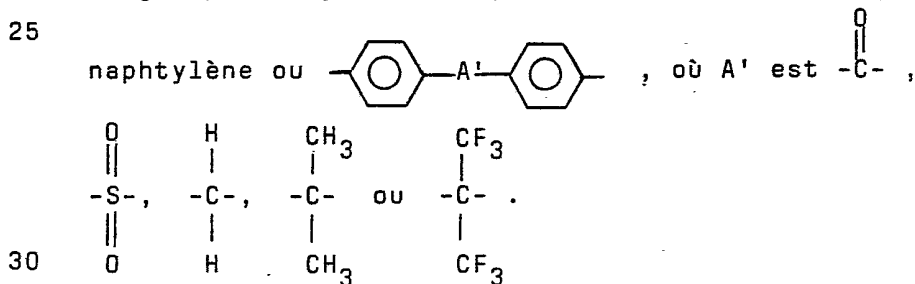


10 dans laquelle Ar représente un groupe aromatique, R représente un groupe aromatique divalent, et n est un nombre entier de 2 à 200.

2.- Membrane semiperméable selon la revendication 1, caractérisée en ce que Ar dans la formule générale (1) est



3.- Membrane semiperméable selon la revendication 2, caractérisée en ce que R dans la formule générale (1) est un groupe phénylène, un groupe biphénylène, un groupe



4.- Procédé de séparation d'un gaz et d'un mélange de gaz dudit gaz et d'au moins un autre gaz par mise en contact dudit mélange de gaz avec une membrane semiperméable

qui a une relativement plus haute perméabilité audit gaz qu'audit au moins un autre gaz, caractérisé en ce qu'on utilise une membrane selon l'une quelconque des revendications précédentes.

5 5.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le gaz à séparer est de l'hydrogène gazeux, le mélange de gaz comprenant du méthane gazeux.

10 6.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le gaz à séparer est du gaz carbonique, le mélange de gaz comprenant du méthane gazeux.

 7.- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que le gaz à séparer est de l'oxygène gazeux, le mélange de gaz comprenant de l'azote gazeux.