

WO 2012/041998 A1

**(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG**

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum

Internationales Büro



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer

WO 2012/041998 A1

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum

5. April 2012 (05.04.2012)

PCT



(51) Internationale Patentklassifikation:

B01D 71/02 (2006.01) C04B 35/52 (2006.01)

B01D 67/00 (2006.01) C04B 35/524 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2011/067071

(22) Internationales Anmeldedatum:

30. September 2011 (30.09.2011)

(25) Einreichungssprache:

Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache:

Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:

10186132.6 1. Oktober 2010 (01.10.2010) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): VOSS, Hartwig [DE/DE]; Weinbietring 19, 67227 Frankenthal (DE). THERRE, Jörg [DE/DE]; Pfälzer Str. 50, 67551 Worms (DE).

(74) Anwalt: FÉAUX DE LACROIX, Stefan; Isenbruck Bösl Hörschler LLP, Eastsite One, Seckenheimer Landstraße 4, 68163 Mannheim (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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

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

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING CARBON MEMBRANES

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KOHLENSTOFFMEMBRANEN

(57) Abstract: The invention relates to the use of solutions of ethylenically unsaturated polyesters to produce carbon membranes that are suitable for gas separation and to a method for producing carbon membranes that are suitable for gas separation, comprising the steps: a) coating a porous substrate with a solution of ethylenically unsaturated polyesters, b) drying the polyester coating on the porous substrate by removing the solvent, c) pyrolyzing the polyester coating on the porous substrate in order to form the carbon membrane that is suitable for gas separation, wherein each of the steps a) to c) or the sequence of steps a) to c) can be performed several times.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Lösungen ethylenisch ungesättigter Polyester zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind und ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind, umfassend die Schritte a) Beschichten eines porösen Substrats mit einer Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester, b) Trocknen der Polyesterbeschichtung auf dem porösen Substrat durch Entfernen des Lösungsmittels, c) Pyrolyseren der Polyesterbeschichtung auf dem porösen Substrat zur Ausbildung der Kohlenstoffmembran, die zur Gastrennung geeignet ist, wobei jeder der Schritte a) bis c) oder die Sequenz der Schritte a) bis c) mehrfach durchgeführt werden kann.

Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind, nach dem Verfahren erhältliche Kohlenstoffmembranen und die Verwendung spezieller Polymerlösungen zur Herstellung derartiger Kohlenstoffmembranen.
- 10 Der Einsatz von Kohlenstoffmembranen zur Gastrennung ist an sich bekannt. Dabei wird der Schichtebenen-Abstand des Graphits, der mit 3,35 Å im Größenordnungsreich kleiner Gasmoleküle liegt, ausgenutzt.

Der durch die Pyrolyse von organischen Materialien synthetisierte Kohlenstoff wird als
15 parakristalliner Kohlenstoff bezeichnet, da er mehr oder weniger starke Abweichung von der idealen Kristallstruktur zeigt. Er besitzt kleine periodische Bereiche, zeigt aber diffuse Röntgenreflexe und wird deshalb als röntgenamorph bezeichnet. Glasartiger mikroporöser Kohlenstoff besitzt mit 1,2 - 1,6 g/cm³ eine geringere Dichte als kristalliner Graphit mit 2,2 g/cm³ und eine enge Porengrößen-Verteilung. Aufgrund des hohen
20 Anteils an offener Porosität eignet sich der Kohlenstoff ausgezeichnet als Adsorbens.

Amorphe oder mikrokristalline Kohlenstofffilme besitzen hohe chemische Inertheit. Sie bestehen aus sp²- und sp³-Bindungen und zeigen daher Eigenschaften, die zwischen
25 denen von Graphit und Diamant liegen. Die graphitähnlichen Strukturen bestehen aus einer trubostratisch fehlgeordneten Schichtenfolge, in der die Mikrokristallite durch stark deformierte und fehlorientierte Graphitschichten verknüpft sind.

Über die genauen Bindungsverhältnisse im röntgenamorphen Kohlenstoff wurden in der Vergangenheit unterschiedliche Thesen aufgestellt. Robertson und O'Reilly haben
30 ein Modell propagiert, in dem amorpher Kohlenstoff aus sp²-Bindungsclustern besteht, die über sp³-Bindungen miteinander vernetzt sind. Côté und Liu hingegen haben die These vertreten, dass amorpher Kohlenstoff allein aus sp²-Bindungen besteht, die dreidimensional vernetzt sind. Experimente haben die Vermutung von dispergierten quervernetzten sp²-Bindungen gestützt. Im amorphen und nanokristallinen Kohlenstoff
35 liegt nach Lossy et al. eine Mischung aus sp²- und sp³-Bindungstypen vor. Wenn diese Cluster groß genug werden können nanokristalline Graphit- und Diamantstrukturen entstehen.

Beim Einsatz von nanoporösem Kohlenstoff als Membranwerkstoff können hohe
40 Permeanzen mit gleichzeitig hoher Selektivität erreicht werden. Die Gaspermeation in Kohlenstoffmembranen ist einfacher als in Polymermembranen, da sich die Gase nicht

im Kohlenstoff lösen. Man unterscheidet zwei Arten von Kohlenstoffmembranen: die molsiebende Kohlenstoffmembran (molecular sieve carbon membrane MSCM) und die adsorptionsselektive Kohlenstoffmembran (adsorptive selective carbon membrane ASCM). MSCM erlauben die Trennung von Gasgemischen mit unterschiedlichen Moleküldurchmessern auf Grund des Größenausschlusses der größeren Molekülsorte.

Im Gegensatz dazu erlauben ASCM die Trennung von Gasgemischen mit ähnlichen Molekülradien oder sogar die Abtrennung größerer von kleineren Molekülen.

Dem Permeationsverhalten adsorbierbarer und nichtadsorbierbarer Gase liegen unterschiedliche Mechanismen zugrunde. Während die Permeation von nicht adsorbierenden Gasen im Idealfall als reine Gasdiffusion verstanden werden kann, wird die Permeation von adsorbierbaren Gasen von Oberflächendiffusionsprozessen bestimmt. In Gemischen aus adsorbierbaren und nichtadsorbierbaren Gasen wird die Permeation der nicht adsorbierenden Komponente durch die adsorbierten Gasmoleküle behindert. Die nicht adsorbierenden Gase müssen für die Diffusion durch die Membran zunächst eine Potentialbarriere überwinden. In der Realität treten Gasdiffusion und Oberflächendiffusion stets gleichzeitig auf. Die Trennung funktioniert durch die selektive Adsorption und Oberflächendiffusion einer Komponente auf die Niederdruckseite der Membran, wo sie schließlich desorbieren.

Abhängig vom Syntheseprozess wie Sinterung und milden Aktivierungsprozessen liegen die Porengrößen der MSCM im Bereich zwischen 2,8 - 5,2 Å. Die Porengrößen in ASCM sind mit 5 - 7 Å deutlich größer.

Ein weiterer entscheidender Vorteil des Kohlenstoffs ist die Möglichkeit einer gezielten Einstellung der Porengröße durch thermochemische Behandlung, die es ermöglicht, aus dem gleichen Ausgangsmaterial Membranen mit unterschiedlichen Permeations- und Trenneigenschaften herzustellen. Kohlenstoffmembranen besitzen eine hohe chemische Beständigkeit gegenüber Säuren, Laugen und organischen Lösungsmitteln. Nanoporöse Kohlenstoffmembranen können im Vergleich zu Polymermembranen unter nichtoxidierenden Bedingungen bei hohen Temperaturen von bis zu 900 °C eingesetzt werden.

Ein Nachteil des Kohlenstoffs liegt in seiner begrenzten Beständigkeit gegenüber oxidierenden Medien und Wasserdampf. Außerdem sind Kohlenstoffmembranen brüchiger als Polymermembranen und können durch adsorbierende Gase wie z. B. Chlorgas verblocken. Die adsorbierten Gasmoleküle lassen sich bei Temperaturen ≥ 200 °C wieder entfernen. Die bevorzugten Prozesstemperaturen sollten daher in diesem Bereich liegen.

Einer der ersten Vertreter der Gruppe der glasartigen Kohlenstoffe ist die „Cellulose-Kohle“, die durch pyrolytische Umwandlung von Cellulose in Kohlenstoff bei definierter Temperaturbehandlung entsteht.

- 5 Die Herstellung von Kohlenstofffasermembranen aus Cellulose-Fasern durch Pyrolyse ist beispielsweise in der EP-A-0 671 202 beschrieben.

Die WO 00/62885 beschreibt den Einsatz polymerer phenolischer Harze zur Ausbildung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind. Die phenolischen Harze werden dabei in Methanol gelöst.

10 Die WO 01/97956 beschreibt die Herstellung nanoporöser Kohlenstoffmembranen durch Pyrolyse von ausgewählten Polymeren auf porösen Substraten. Als bevorzugte Polymere werden Polyfurfurylalkohol, Polyvinylchlorid und Polyacrylnitril genannt. Die-
15 se werden mit Additiven, vorzugsweise Titandioxid, Siliciumdioxid-Zeolithen oder Polyethylenglykol vermischt und auf ein Substrat aufgetragen. Daran schließt sich die Pyrolyse an.

20 Die EP-A-2 045 001 beschreibt den Einsatz von Phenolharzen, Melaminharzen, Harn-
stoffharzen, Furanharzen, Polyimidharzen oder Epoxidharzen sowie von Polyethylen,
Cellulose basierten Harzen, gelöst in organischen Lösungsmitteln, zur Herstellung von
Kohlenstoffmembranen durch Filmbildung und nachfolgende Pyrolyse des Harzes.
Darüber hinaus beschreibt die EP-A-2 045 001 den Aufbau der Kohlenstoffmembran
bestehend aus einem porösen Substrat, darauf folgenden porösen Keramikschichten
25 und der Kohlenstoffschicht, wobei die letzte Zwischenschicht, auf die die Kohlenstoff-
membran aufgebracht wird, aus einem TiO_2 -Sol hergestellt wird und einen Poren-
durchmesser zwischen 0,3 und 20 nm aufweist. Weiterhin wurde die Membran nur für
die Trennung von Wasser und Ethanol durch Pervaporation bei 75 °C getestet. Diese
Prüfung lässt eine Eignung für die Gastrennung bei höheren Temperaturen nicht zu.

30

Als Precursoren für die Synthese isotroper Kohlenstofferzeugnisse werden in der Regel Polymere auf Kohlenwasserstoffbasis bevorzugt, die nach der Pyrolyse einen hohen Anteil an mikrokristallinem Kohlenstoff zurücklassen und sich unter Formstabilität zersetzen [1] [2] [3] [4]. Dies gilt auch für die Synthese von Kohlenstoffmembranen [5].
35 Bei Beschichtungen besteht hierbei der Vorteil, dass man über die Schichtdicke des Precursorpolymers die Schichtdicke der nach der Pyrolyse erhaltenen Kohlenstoff-
schicht besser einstellen kann. Die Zersetzung unter Formstabilität ist einerseits zur
Beschichtung komplexer Supportgeometrien erwünscht, verhindert außerdem das Auf-
schmelzen [6] und die Umstrukturierung in die energetisch günstigere Form des Gra-
40 phits sowie die Entstehung von Defekten (wie z.B. Pinholes), die durch entweichende

gasförmige Zersetzungprodukte hervorgerufen werden könnten [7]. Polymere wie Phenolharz oder Polyfurfurylalkohol sind daher für die Synthese von Kohlenstoffmembranen naheliegend [8] [9] [10], weil nach der Pyrolyse 35 Ma% bzw. 55 Ma% des Polymers als Kohlenstoff verbleiben [4] [3].

5

[1] E. Fitzer, "Thermischer Abbau von Polymeren bis zum elementaren Kohlenstoff- ein Weg zu Werkstoffen der Zukunft", *Angew. Chem.*, 92, 375 – 386 (1980).

[2] E. Fitzer, "From polymers to polymeric carbon- A way to synthesize a large variety of new materials", *Pure & Appl. Chem.*, 52, 1865 – 1882 (1980).

10 [3] H. Böder and E. Fitzer, "Neue Formen des Kohlenstoffs", *Naturwissenschaften*, 57, 29 – 36 (1970).

[4] A. Gardziella, L. Pilato and A. Knop, 2000.

[5] W. Koros and D. Vu, San Ramon, United States, 2002.

[6] P. Harris, University of Reading, Whiteknights, UK,2001.

15 [7] A. Soffer, D. Rosen, S. Saguee and J. Koresh, Deutschland,1992.

[8] S. Saufi and Ismail AF, "Fabrication of carbon membranes for gas separation-a review", *Carbon*, 42, 241 - 259 (2004).

[9] A. Fuertes, "Effect of air oxidation on gas separation properties of adsorption-selective carbon membranes", *Carbon*, 39, 697 – 706 (2001).

20 [10] C.J. Anderson, S.J. Pas, G. Arora, S.E. Kentisch, A.J. Hill, S.I. Sandler and G.W. Stevens, "Effect of pyrolysis temperature and operating temperature on the performance of nanoporous carbon membranes", *Journal of Membrane Science*, [322], 19 – 27 (2008).

25 Vor dem Pyrolyseschritt werden die Polymermembranen oft einer physikalischen oder chemischen Vorbehandlung unterzogen. Unter physikalischer Vorbehandlung versteht man beispielsweise das Strecken von Hohlfasern. Zu den chemischen Behandlungsverfahren zählt beispielsweise die Behandlung mit Carbonisierungskatalysatoren wie Mineralsäuren oder die Behandlung mit Chemikalien wie Dimethylformamid zur Erzielung enger Porengrößenverteilungen. Eine weitere Vorbehandlungsmethode stellt die Behandlung an oxidierender Atmosphäre wie Luft bei erhöhter Temperatur dar.

30 Durch die Pyrolyse der synthetischen Polymere unter Inertgasatmosphäre entsteht hochporöser Kohlenstoff, dessen Porengrößen in Abhängigkeit der Art und Morphologie des Polymers und der Pyrolysebedingungen stark variieren können. Durch kontrollierte Wärmebehandlung kann die Porengröße der Kohlenstoffmembranen eingestellt werden. Die Pyrolysebedingungen haben einen wichtigen Einfluss auf die Trenneigenschaften des Kohlenstoffs. Aufheizrate, Pyrolysetemperatur und Pyrolysedauer sind definiert einstellbare Größen. Durch Zufuhr thermischer Energie werden die Bindungen 40 im Polymer aufgebrochen, und es kommt zur Ausbildung der Kohlenstoffmembran.

Die bekannten Membranen weisen noch nicht für alle Trennaufgaben ein geeignetes Eigenschaftsprofil auf. Teilweise können die Membranen nicht in reproduzierbarer Weise hergestellt werden, d. h. die Membraneigenschaften variieren je nach Charge.

5

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung eines Verfahrens zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind, bzw. die Bereitstellung eines zur Herstellung der Kohlenstoffmembranen geeigneten Polymers, wobei die erhaltenen Membranen die Nachteile des Standes der Technik vermeiden sollen
10 und hervorragende Trenneigenschaften bei bester Reproduzierbarkeit zeigen sollen.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Lösungen ethylenisch ungesättigter Polyester zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind, und die darüber hinaus bevorzugt folgende Trenneigenschaften für die Wasserstoffabtrennung aus einem Gasgemisch bei Temperaturen zwischen 150 bis 450 °C aus Gemischgasmessungen ermittelt aufweisen:

Wasserstoffpermeanzen von $\geq 2 \text{ Nm}^3/\text{m}^2/\text{h}/\text{bar}$ und Wasserstoffpermselektivitäten ≥ 30

- 20 Definition Permeanz: Fluss in Normkubikmeter Gas pro m^2 Memranfläche, Zeit und Druck, wobei als Druck (Triebkraft) die Partialdruckdifferenz zwischen Feed/Retentat und Permeat des entsprechenden Gases eingesetzt wird.
- 25 Definition Permselektivität: Die Permselektivität ergibt sich dann aus dem Verhältnis der ermittelten Permeanzen.

Die Aufgabe wird zudem gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind, umfassend die Schritte

30

- a) Beschichten eines porösen Substrats mit einer Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester,
- b) Trocknen der Polyesterbeschichtung auf dem porösen Substrat durch Entfernen des Lösungsmittels,
- c) Pyrolyseren der Polyesterbeschichtung auf dem porösen Substrat zur Ausbildung der Kohlenstoffmembran, die zur Gastrennung geeignet ist,

wobei jeder der Schritte a) bis c) oder die Sequenz der Schritte a) bis c) mehrfach durchgeführt werden kann.

Die Aufgabe wird ferner gelöst durch Kohlenstoffmembranen, die nach dem vorstehenden Verfahren erhältlich sind.

Es wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die Verwendung von Lösungen ethylenisch ungesättigter Polyester zu Kohlenstoffmembranen mit hervorragenden Trenneigenschaften und bester Reproduzierbarkeit führt.

10

Zudem wurde gefunden, dass bei Verwendung von Polyesterharzen als Precursor, die einen sehr hohen Zersetzunggrad und demzufolge eine Kohlenstoffausbeute von nur 5 Ma% aufweisen, besonders leistungsfähige Kohlenstoffmembranen hergestellt werden können.

15

Die Herstellung der Membranen kann dabei nach den bekannten Verfahren erfolgen, wie sie beispielsweise in der eingangs zitierten Literatur beschrieben sind.

20

Als ethylenisch ungesättigte Polyester können beliebige geeignete ethylenisch ungesättigte Polyester eingesetzt werden. Vorzugsweise weist der ethylenisch ungesättigte Polyester Wiederholeneinheiten aliphatischer Diole, aromatischer Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren auf. Der erfindungsgemäß eingesetzte ethylenisch ungesättigte Polyester kann dabei ausgehend von aliphatischen Diolen, aromatischen Dicarbonsäureanhydriden und ethylenisch ungesättigten 25 Dicarbonsäureanhydriden hergestellt werden.

30

Die aliphatischen Diole sind vorzugsweise C₂₋₁₂-Alkandiole, besonders bevorzugt C₂₋₆-Alkandiole, insbesondere C₂₋₄-Alkandiole. Dabei kann es sich um lineare oder verzweigte Alkandiole handeln, in denen die Hydroxylgruppen endständig oder nicht endständig sind. Bevorzugt werden lineare aliphatische Alkandiole eingesetzt, in denen die Hydroxylgruppen endständig oder nicht endständig sind. Speziell bevorzugt wird 1,2-Propandiol als Alkandiol eingesetzt.

35

Die ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure ist vorzugsweise Maleinsäure. Sie wird insbesondere zur Herstellung des ethylenisch ungesättigten Polyesters in Form von Maleinsäureanhydrid eingesetzt.

40

Die aromatischen Dicarbonsäuren können aus beliebigen geeigneten aromatischen Dicarbonsäuren ausgewählt sein. Es kann sich beispielsweise um Phthalsäure, Isophthalsäure oder Terephthalsäure handeln. Bevorzugt ist die aromatische

Dicarbonsäure Phthalsäure, die zur Herstellung der ethylenisch ungesättigten Polyester als Phthalsäureanhydrid eingesetzt wird.

Im ethylenisch ungesättigten Polyester können Diole und Dicarbonsäuren in äquivalenten Mengen vorliegen. Vorzugsweise wird mit einem geringfügigen Diolüberschuss gearbeitet, so dass die erhaltenen Polyester mehr Alkoholendgruppen als Carbonsäureendgruppen aufweisen. Der Überschuss an Diol gegenüber Dicarbonsäure kann 1 bis 20 %, vorzugsweise 2 bis 10 %, insbesondere 3 bis 7 % betragen.

10

Aromatische Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren können in beliebigen geeigneten Molverhältnissen eingesetzt werden. Vorzugsweise werden aromatische Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren im Molverhältnis 0,1 : 1 bis 1 : 0,1, besonders bevorzugt 0,3 : 1 bis 1 : 0,3, insbesondere 0,09 : 1 bis 1 : 0,9 eingesetzt. Besonders bevorzugt wird mit äquimolaren Mengen an aromatischen Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren gearbeitet.

20

Aus den genannten Monomeren werden die ethylenisch ungesättigten Polyester unter den üblichen Bedingungen hergestellt, wobei die ethylenisch ungesättigten Gruppen der ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren weitgehend erhalten bleiben sollen. Für die Herstellung der ethylenisch ungesättigten Polyester kann auf bekannte Verfahren verwiesen werden.

25

Erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzte ethylenisch ungesättigte Polyester weisen ein Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 2000 g/mol, besonders bevorzugt 200 bis 600 g/mol auf. Die Viskosität der Polyester beträgt vorzugsweise 4 mPas bis 200 mPas, besonders bevorzugt 10 bis 40 mPas.

30

Vorzugsweise enthält die Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester zusätzlich ein vernetzendes ethylenisch ungesättigtes Monomer und einen Radikalbildner als Vernetzungsinitiator. Das vernetzende ethylenisch ungesättigte Monomer ist dabei vorzugsweise Styrol oder α -Methylstyrol. Als Radikalbildner können alle radikalischen Polymerisationsinitiatoren eingesetzt werden. Beispielsweise kann Dibenzoylperoxid als Radikalbildner eingesetzt werden. Beim Auftragen der Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester auf das poröse Substrat ist der Polyester vorzugsweise noch nicht vernetzt oder höchstens so teilvernetzt, dass seine Fließfähigkeit erhalten bleibt.

Als Lösungsmittel kommen alle für Polyester geeigneten Lösungsmittel in Betracht, vorzugsweise Styrol, α -Methylstyrol oder Aceton.

40

Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung wird das vernetzende ethylenisch ungesättigte Monomer als Lösungsmittel eingesetzt, d. h. bei Mitverwendung des ethylenisch ungesättigten Monomeren wird auf ein weiteres Lösungsmittel verzichtet.

Bei geeigneter Einstellung der Viskosität des ethylenisch ungesättigten Polyesters

- 5 kann ebenfalls gemäß einer Ausführungsform der Erfindung auf den Zusatz eines Lösungsmittels verzichtet werden. Dies ist insbesondere dann der Fall, wenn der ethylenisch ungesättigte Polyester bei Umgebungstemperatur (22 °C) fließfähig ist.

Besonders bevorzugt wird der ethylenisch ungesättigte Polyester zusammen mit dem

- 10 vernetzenden ethylenisch ungesättigten Monomer ohne den Zusatz weiterer Lösungs- oder Verdünnungsmittel in der Beschichtung in Schritt a) eingesetzt.

Dabei beträgt der Anteil des vernetzenden ethylenisch ungesättigten Monomeren am Gemisch aus ethylenisch ungesättigtem Polyester und ethylenisch ungesättigtem

- 15 Monomer vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 2 Gew.-% oder vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt 40 bis 80 Gew.-%.

Das poröse Substrat kann durch beliebige geeignete Beschichtungsverfahren mit der Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester beschichtet werden. Die Lösung kann

- 20 durch Eintauchen, Aufsprühen, Imprägnierungsverfahren usw. aufgebracht werden. Bevorzugt wird ein Dipcoating-Verfahren zum Aufbringen der Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester eingesetzt. Das Aufbringen des ethylenisch ungesättigten Polyesters kann ferner durch Ink-Coating und Ultraschallbeschichtung (Ultrasonic Deposition, UD) erreicht werden. Entsprechende Verfahren sind beispielsweise in EP-A-2 045 001
25 und WO 01/97956 beschrieben.

Nach dem Beschichten des porösen Substrats mit der Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester wird die Polyesterbeschichtung auf dem porösen Substrat getrocknet.

- 30 Dabei wird gegebenenfalls vorhandenes Lösungsmittel entfernt. Bei der Mitverwendung eines vernetzenden ethylenisch ungesättigten Monomeren werden überschüssige Mengen dieses Monomers ebenfalls beim Trocknen entfernt. Das Trocknen wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 0 bis 70 °C, besonders bevorzugt 17 bis 30 °C, insbesondere bei Umgebungstemperatur (22 °C), für einen Zeitraum von 0,1 bis 50 Stunden, vorzugsweise 2 bis 24 Stunden, durchgeführt.

- 35 Vor dem Pyrolysern in Schritt c) kann nach dem Trocknen b) oder als Teil des Trocknens ein Aushärten bei leicht erhöhten Temperaturen durchgeführt werden. Vorzugsweise wird bei Temperaturen im Bereich von 20 bis 150 °C oder 50 bis 250 °C, besonders bevorzugt 60 bis 100 °C für einen Zeitraum von 1 bis 100 Stunden oder 4 bis 20
40 Stunden, vorzugsweise 6 bis 24 Stunden oder 6 bis 12 Stunden ausgehärtet. Bei der

Aushärtung wird der ethylenisch ungesättigte Polyester vernetzt. Die Vernetzung verhindert das Aufschmelzen und somit auch die Umstrukturierung des vernetzten Polyesters in den energetisch günstigeren Zustand des Graphits.

- 5 Vor dem Pyrolyseschritt können die Polymermembranen auch einer physikalischen oder chemischen Vorbehandlung unterzogen werden. Zu den chemischen Vorbehandlungsverfahren zählen beispielsweise die Behandlung mit Carbonisierungskatalysatoren wie Mineralsäuren oder die Behandlung mit Chemikalien wie Dimethylformamid zur Erzielung enger Porengrößenverteilungen. Additive wie
- 10 Polyethylenglykol, Lewis-Säuren und ionische Salze sind in der eingangs zitierten Literatur, insbesondere in EP-A-0 671 202 beschrieben. Eine derartige Vorbehandlung kann auch erfindungsgemäß erfolgen, ist oftmals jedoch nicht notwendig, da bereits durch Einsatz der erfindungsgemäß verwendeten Polyester eine geeignete Porengrößenstruktur erhalten wird. Weitere geeignete Porenbildner sind $\text{SO}_3\text{NH}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$,
- 15 Salpetersäuretriethylammoniumsalz und (-C(CF₃)₂-)Hexafluorisopropyliden-Gruppen. Über die Art und Menge der Porenbildner lässt sich die Permeabilität der Membran steuern.

Zum Zeitpunkt der Pyrolyse sind die erfindungsgemäß eingesetzten Polyester vorzugsweise entweder schon quervernetzt oder härten im Niedertemperaturbereich der Pyrolyse aus. Vor der Vernetzung sollten vorzugsweise alle Lösungsmittel aus der Polymerbeschichtung entfernt werden, da diese beim Erhitzen zur Blasenbildung und zu Defekten in der Polymerschicht führen können. Vernetzungsgrad und Vernetzungs temperatur können einen Einfluss auf die Permeabilität und Selektivität der späteren Membran haben.

Das Pyrolysieren der Polyesterbeschichtung auf dem porösen Substrat zur Ausbildung der Kohlenstoffmembran in Schritt c) wird vorzugsweise unter Inertgas bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900 °C, besonders bevorzugt von 650 bis 750 °C durchgeführt. Dabei wird die Pyrolyse vorzugsweise für einen Zeitraum von 0,1 bis 24 Stunden, bevorzugt 0,5 bis 17 Stunden, besonders bevorzugt 1 bis 10 Stunden, insbesondere 1 bis 2 Stunden, durchgeführt.

Unter Umständen kann es sinnvoll sein, die Pyrolyse in Gegenwart geringer Mengen sauerstoffhaltiger Gase durchzuführen. Erfindungsgemäß bevorzugt wird die Pyrolyse jedoch unter Inertgas, beispielsweise unter Stickstoff- und/oder Argonatmosphäre durchgeführt.

Durch die Pyrolyse entsteht hochporöser Kohlenstoff, dessen Porengrößen in Abhängigkeit der Art und Morphologie des Vorläufers und der Pyrolysebedingungen variiert

werden können. Durch kontrollierte Wärmebehandlung kann die Porengröße der Kohlenstoffmembran eingestellt werden. Die Pyrolysebedingungen haben einen Einfluss auf die Trenneigenschaften der erhaltenen Kohlenstoffmembran. Aufheizrate, Pyrolysetemperatur und Pyrolysedauer sind dabei einstellbare Größen. Durch Zufuhr thermischer Energie werden die Bindungen im Polymer aufgebrochen. Während der Zersetzung des Polymers bildet sich eine Reihe von gasförmigen Nebenprodukten, wodurch ein starker Masseverlust eintritt.

Nach der Pyrolyse kann die erhaltene Kohlenstoffmembran, falls erforderlich und gewünscht, weiteren Behandlungsschritten unterzogen werden. Beispielsweise kann die Membran durch Wärmebehandlung an Luft bei Temperaturen von 100 °C bis 500 °C aktiviert werden. Auch eine Aktivierung in einem Kohlendioxid-Strom ist erfindungsgemäß möglich. Erfindungsgemäß bevorzugt wird jedoch keine derartige Nachbehandlung nach der Pyrolyse in Schritt c) durchgeführt, sondern die aus der Pyrolyse resultierenden Kohlenstoffmembranen sind direkt zur Gastrennung geeignet.

Die erfindungsgemäß erhaltene Kohlenstoffmembran weist vorzugsweise einen mittleren Poredurchmesser im Bereich von 0,1 bis 0,7 nm oder 0,25 bis 0,4 nm, besonders bevorzugt 0,25 bis 0,45 nm, insbesondere 0,3 bis 0,4 nm auf. Diese Membranen lassen vorzugsweise nur Moleküle mit einem kleineren kinetischen Gasdurchmesser, die in das Poresystem der Membran eindringen können, passieren. Dabei handelt es sich insbesondere um Wasserstoff, Wasser, Ammoniak und Helium. Der Mechanismus der Trennung dieser Gase erfolgt dabei nicht über ein unterschiedliches Adsorptions- und Transportverhalten der zu trennenden Gase, sondern durch formselektive Trennung (Molecular Sieving). In diesem Fall ist gewährleistet, dass der Fluss der permeierenden Gase linear mit der treibenden Kraft ansteigt.

Besonders bevorzugt werden folgende Abtrennungen durch die erfindungsgemäß erhaltene Kohlenstoffmembran bewirkt, gegebenenfalls in Kombination mit chemischen Reaktionen zur Verschiebung des Gleichgewichts:

Abtrennung von Wasserstoff von Kohlenwasserstoffen ab C₁ aufwärts, beispielsweise bei Dehydrierungen.

Dabei werden erfindungsgemäß Anwendungstemperaturen im Bereich von 200 bis 500 °C angestrebt.

Die erfindungsgemäßen Kohlenstoffmembranen werden bevorzugt in Form von asymmetrischen Membranen hergestellt. Die Wahl des porösen Substrats (Trägers) hängt zum einen von der chemischen Reaktivität und Kompatibilität mit dem Kohlenstoff, der

mechanischen Stabilität, aber auch von ökonomischen Faktoren wie Kosten und Verfügbarkeit ab. Als poröse Substrate eignen sich poröse Werkstoffe wie poröse Metalle, poröse Keramiken, poröse Gläser oder poröse Komposite daraus.

- 5 Besonders bevorzugt weist das poröse Substrat eine mesoporöse keramische Oxidschicht aus TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , SiO_2 oder Mischungen daraus auf, die mit der Lösung des ethylenisch ungesättigten Polyesters beschichtet wird.

Besonders bevorzugt ist die mesoporöse keramische Oxidschicht aus $\gamma-Al_2O_3$ aufgebaut.

Dabei weist gemäß einer Ausführungsform der Erfindung die mesoporöse keramische Oxidschicht eine Einbrenntemperatur auf, die unterhalb der Pyrolysetemperatur in Schritt c) liegt. Vorzugsweise wird diese mesoporöse keramische Oxidschicht in ungebrannter Form mit der Lösung des ethylenisch ungesättigten Polyesters beschichtet, wobei das Brennen der mesoporösen keramischen Oxidschicht gleichzeitig mit der Pyrolyse erfolgt. Dies kann zu einem besonders vorteilhaften Eigenschaftsspektrum der erhaltenen Kohlenstoffmembran führen.

20 Beim Einsatz von Stahl als Trägermaterial zeigt sich der Vorteil einer standardisierten, gut beherrschbaren und reproduzierbaren Fertigung. Bei der Verwendung von Stahl ist es jedoch nicht möglich, poröse Träger aus einem Schichtverbund herzustellen, was hohe Permeabilitäten und Selektivitäten miteinander kombinieren ließe.

25 Daher sind Kohlenstoffmembranen auf keramischen porösen Trägern bevorzugt. Sie bestehen vorzugsweise aus einem Verbund immer feiner werdender Schichtdicken und Porengrößen. Da Defekte in der Oberfläche der Substrate Fehler in der Kohlenstoffmembran wie Nadelstiche hervorrufen können, die zum Verlust der Mol-siebenden Eigenschaften der Membran führen können, ist es vorteilhaft, durch Beschichtung des 30 porösen Trägers mit Zwischenschichten die Oberflächentopographie und die Defektstruktur des Trägers zu reduzieren.

Der prinzipielle Aufbau der bevorzugten erfindungsgemäßen Membran ist in der EP-A-2 045 001 beschrieben. Es kann insbesondere auf die dortige Figur 1 mit den 35 entsprechenden Erläuterungen in der Beschreibung verwiesen werden.

Auf dem bevorzugten grobporigen Al_2O_3 -Träger liegt vorzugsweise nach einer kleinerporigen Schicht eine mesoporöse keramische Oxidschicht aus $\gamma-Al_2O_3$ mit einem Porendurchmesser im Bereich von vorzugsweise 2 bis 10 nm , besonders bevorzugt 3 40 bis 7 nm , insbesondere bevorzugt 4 bis 6 nm . Die Schichtdicke dieser mesoporösen

keramischen Oxidschicht beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 µm, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 µm, insbesondere 1 bis 2 nm, speziell 1 bis 1,5 nm.

Dadurch, dass der Porendurchmesser im porösen Substratquerschnitt zur Kohlenstoffmembran hin abnimmt, kann ein Druckverlust im porösen Substrat vermieden werden, bei gleichzeitiger Einstellung geeigneter Porengrößen in der Kohlenstoffmembran. Durch diese Auslegung der Membran können hohe Stoffflüsse durch die Membran bei der jeweiligen Trennaufgabe gewährleistet werden.

10 Die Erfindung wird durch die nachstehenden Beispiele näher erläutert.

Beispiele

Beispiel 1

15 Die Herstellung der Precursorlösung erfolgte durch Reaktion eines Diols mit mindestens einer ungesättigten Carbonsäure zu einem ungesättigten Polyester und anschließende Zugabe eines Olefins. Im konkreten Fall wurden in einem 250 ml Zweihalskolben 19,98 g 1,2-Propandiol (0,25 mol + 5 % Überschuss; VWR), 12,26 g
20 Maleinsäureanhydrid (0,125 mol; VWR) und 18,52 g Phthalsäureanhydrid (0,125 mol; VWR) eingewogen. Anschließend wurden 0,01 g Hydrochinon (VWR) als Polymerisationsinhibitor zugesetzt, um vorzeitige Polymerisations- oder Vernetzungsvorgänge zu verhindern. Unter Stickstoff wurden die eingewogenen Rohstoffe mittels Ölbad auf eine Reaktionstemperatur von 200 °C erhitzt. Zur Kontrolle der Kettenbildung wurde in regelmäßigen Abständen die Säurezahl durch Titration mit KOH-Lösung bestimmt. Bei einer Säurezahl von ca. 50 wurde die Reaktion durch schnelles Abkühlen auf 140 °C abgebrochen. Mit Hilfe eines Tropftrichters wurden anschließend unter heftigem Rühren innerhalb von einer Minute 50 g Styrol als Vernetzer zugegeben. Das zugesetzte Styrol wurde vorher auf 50 °C erwärmt. Um eine vorzeitige Polymerisation des Polyester-Styrol-Gemisches zu verhindern, wurde die ungesättigte Polyesterharzlösung im Wasserbad auf Raumtemperatur abgekühlt. Danach wurde dem Polyester-Styrol-Gemisch 1 % Dibenzoylperoxid (VWR) als Radikalbildner zugesetzt und anschließend 5 Minuten bei Raumtemperatur gerührt.
35 Als Träger für die Membranen wurden keramische Einkanalrohre aus α -Al₂O₃ einer Länge von 105 mm mit einem Innendurchmesser von 7 mm und einem Außendurchmesser von 10 mm verwendet, die auf der Innenseite Zwischenschichten mit abnehmender Porengröße besaßen. Die oberste Zwischenschicht wurde eine γ -Al₂O₃-Schicht mit einer Porengröße von 5 nm und einer Dicke von 1 – 2 µm eingesetzt.

Diese wurde im Dipcoating-Verfahren mit der klaren, viskosen, leicht gelblich gefärbten Precursorlösung beschichtet. Dazu wurde die Lösung in das Rohr gefüllt und nach einer Verweilzeit von 1 Minute wieder abgepumpt. Die Probe wurde 24 h an Luft getrocknet und anschließend im Trockenschrank bei einer Temperatur von 80 °C für 12 h 5 in Luft ausgehärtet und auf Raumtemperatur abgekühlt.

Nach der Vernetzung des Polymers zum Duroplasten wurde die Schicht mit folgender Prozedur zu Kohlenstoff pyrolysiert:

- 10 1. Erhöhung der Temperatur mit 0,5 K/min von Raumtemperatur auf 380 °C in Stickstoff,
2. Haltezeit von 1 h bei 380 °C in Stickstoff,
3. Erhöhung der Temperatur mit 0,6 K/min von 380 auf 500 °C in Stickstoff,
4. Haltezeit von 10 min bei 500 °C in Stickstoff,
- 15 5. Wechsel der Atmosphäre von Stickstoff auf Argon,
6. Erhöhung der Temperatur mit 1 K/min von 500 °C auf die finale Pyrolysetemperatur in Argon,
7. Haltezeit von 1 h bei der finalen Pyrolysetemperatur in Argon,
8. Abkühlung mit 5 K/min von der finalen Pyrolysetemperatur auf 500 °C in Argon,
- 20 9. Wechsel der Atmosphäre von Argon auf Stickstoff,
10. Abkühlung mit 5 K/min von 500 °C auf Raumtemperatur in Stickstoff.

Die Zusammensetzung des Polyesters, der Vernetzeranteil und die finale Pyrolyse-temperatur sind der Ergebnistabelle des Beispiels 4 zu entnehmen.

25

Beispiel 2

Verfahren nach Beispiel 1 unter Variation der Verhältnisse der Edukte Maleinsäureanhydrid/Phthalsäureanhydrid/1,2-Propandiol im Bereich zwischen 30 0,2/0,05/0,25 mol und 0,07/0,43/0,5 mol.

Beispiel 3

Verfahren nach Beispiel 1 unter Verwendung einer mesoporösen γ-Al₂O₃-Schicht, die 35 bei 300 °C, 500 °C und 650 °C gesintert wurde.

Zur Charakterisierung der Trenneigenschaften der Kohlenstoffmembranen aus Beispiel 1 bis 3 wurden an einem Gasmessstand Einzel- und Gemischgasmessungen bei einer Temperatur von 150 °C durchgeführt. Die Permeationsmessung der Einzlgase wurde 40 mit Hilfe der Druckanstiegsmethode durchgeführt, wobei sich die Permeanz hierbei aus

dem linearen Druckanstieg über der Zeit ermitteln lässt. Die Gemischgasmessungen wurden mit einem H₂/C₃H₈-Gemisch, bestehend aus 80 Vol% Wasserstoff und 20 Vol% Propan, bei einem Transmembrandruck von 1,5 bar (Feeddruck 2,5 bar; Permeatdruck 1,0 bar abs.) durchgeführt. Dabei wurde der Gesamtfluss mit Hilfe eines Gasblasenzählers gemessen und die Permeanzen mit Hilfe des Feed- und Permeatdruckes für H₂ und Propan aus der Zusammensetzung des Feeds, Retentates und Permeates berechnet. Die Permeanz gibt dem Fluss pro m² Membranfläche, Zeit und Druck, wobei als Druck die Partialdruckdifferenz (Triebkraft) des entsprechenden Gases eingesetzt wird. Die Permselektivität ergibt sich dann aus dem Verhältnis der beiden ermittelten Permeanzen.

Tabelle 1

Membran	Einbrenn-Temperatur der Trägermembran (°C)	Precursor	Dicarbonsäure (Mol %)	Vernetzer (Gew %)	Temperatur (h)	Dauer (h)	Pyrolyse			Einzelmessungen			Gemischmessung
							Styrol (Pa)	(°C)	(°C)	Permeanz (Nm ³ /m ² /h/bar)	Permeanz (Nm ³ /m ² /h/bar)	Permeanz (Nm ³ /m ² /h/bar) selektivität H2/C3	
PES-1	ungesintert	PES	25	25	50	80	12,0	650	1,0	10,2	0,062	0,030	6,9
PES-2	300	PES	25	25	50	80	12,0	700	1,0	4,7	0,007		4,0
PES-3	500	PES	25	25	50	80	12,0	650	1,0	6,8	0,006	0,002	5,6
PES-4	500	PES	25	25	50	80	12,0	700	1,0	5,7	0,002		4,8
PES-5	500	PES	7	43	50	80	12,0	700	1,0	4,6	0,069	0,034	3,1
PES-6	500	PES	40	10	50	80	12,0	700	1,0	3,1	0,000	0,000	2,5
PES-7	500	PES	25	25	50	80	4,5	750	1,0	2,3	0,001	0,000	3,1
PES-8	500	PES	25	25	50	80	12,0	700	1,0	6,2	0,002	0,001	4,2
PES-9	500	PES	25	25	50	250	1,0	750	1,0	7,6	0,006	0,003	594

Beispiel 4

- Die Herstellung der Precursorlösung (Polyester: 25 Mol.-% Maleinsäureanhydrid, 25 Mol.-% Phthalsäureanhydrid und 50 Mol.% 1,2-Propandiol; Lösung: 50 Gew.-% PES und 50 Gew.-% Styrol), der für die Beschichtung eingesetzte Träger (oberste Zwischenschicht: Bohmitsol bei 500 °C gesintert), die Beschichtung mit der Precursorlösung, die Trocknung (24 h bei Raumtemperatur an Luft), die Vernetzung (12 h bei 80 °C in Luft), die finale Pyrolyse (1 h bei 650 °C in Ar) erfolgte wie im Beispiel 1 detailliert beschrieben.
- Zur Untersuchung der Trenneigenschaften der Kohlenstoffmembranen wurden an einem Teststand Gemischgasmessungen bei Temperaturen zwischen 150 und 450 °C sowie bei Feeddrücken zwischen 1 und 10 bar absolut durchgeführt. Die Messungen erfolgten mit einem H₂/C₃H₈-Gemisch, bestehend aus ca. 50 Vol-% Wasserstoff und 50 Vol-% Propan, der Permeatdruck betrug ca. 1 bar absolut. Gemessen wurden der Retentat- und Permeat-Gesamtfluss mit Hilfe von Gasuhren sowie die Gaszusammensetzung vom Feed, Retentat und Permeat mittels eines online Gaschromatographen. Daneben wurden die Drücke und Temperaturen aufgezeichnet. Die Berechnung der Einzelflüsse (Dimension = Nm³/h/m²; Nm = Normkubikmeter) erfolgte aus dem Gesamtfluss und der Zusammensetzung des Permeates. Die Permeanzen (Fluss normiert auf die Triebkraft, Dimension = Nm³/h/m²/bar, Triebkraft = Partialdruckdifferenz zwischen Feed/Retentat und Permeat) ergeben sich dann mit den Zusammensetzungen vom Feed/Retentat und vom Permeat sowie den zugehörigen Drücken. Die Permselektivität ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden ermittelten Permeanzen.
- Die Tabelle 2 zeigt die gemessenen und berechneten Daten der Membran unter verschiedenen Bedingungen:
- I: Variation des Feed-/Retentatdruckes zwischen 2,6 und 10,2 bar absolut bei 300 °C
 - II: Variation der Temperatur zwischen 200 und 350 °C bei einem Feed-/Retentatdruck von 7,1 bar absolut.
- Die Ergebnisse zeigen, dass bei konstanten Temperatur von 300 °C mit Zunahme des Transmembrandruckes (TMP = arithmetisches Mittel von Feed- und Retentatdruck minus Permeatdruck) die Wasserstoffpermeanz von 9,9 auf 5,9 Nm³/h/m²/bar und die Permselektivität von 930 auf 400 abnehmen.
- Die Temperaturerhöhung bei einem konstanten Feed-/Retentatdruck von 7,1 bar absolut zeigt, dass sowohl der Fluss und die Permeanz vom Wasserstoff als auch die Wasserstoff zu Propan Permselektivität zunehmen.

Tabelle 2

I: Variation des Drucks				Permeat				Permeanz P				Permselectivität $P(H_2)/P(C_3)$
Temperatur (°C)	Retentat Flux (Nm³/h)	Feed/Retentat Druck (bar)	Konzentration C3 (vol%)	Druck (bar)	Flux (Nm³/h/m²)	Konzentration C3 (vol%)	Flux C3 (Nm³/h/m²)	Flux H₂ (Nm³/h/m²)	Flux H₂ (Nm³/h/m²)	Flux C3 (bar)	Flux H₂ (Nm³/h/m²)	Permselectivität $P(H_2)/P(C_3)$
300	0,18	2,6	50,4	49,6	1,1	1,9	0,7	99,3	0,014	1,9	1,5	0,011 9,9 932
300	0,18	4,2	51,8	48,2	1,1	6,6	0,4	99,6	0,026	6,6	3,0	0,012 7,6 637
300	0,18	7,2	54,4	45,6	1,2	14,2	0,4	99,6	0,052	14,1	6,0	0,013 6,6 495
300	0,18	10,2	51,0	49,0	1,2	22,5	0,3	99,7	0,076	22,4	9,0	0,015 5,9 400

II: Variation der Temperatur				Permeat				Permeanz P				Permselectivität $P(H_2)/P(C_3)$
Temperatur (°C)	Retentat Flux (Nm³/h)	Feed/Retentat Druck (bar)	Konzentration C3 (vol%)	Druck (bar)	Flux (Nm³/h/m²)	Konzentration C3 (vol%)	Flux C3 (Nm³/h/m²)	Flux H₂ (Nm³/h/m²)	Flux H₂ (Nm³/h/m²)	Flux C3 (bar)	Flux H₂ (Nm³/h/m²)	Permselectivität $P(H_2)/P(C_3)$
200	0,17	7,1	51,4	48,6	1,1	11,5	0,4	99,6	0,046	11,4	5,9	0,013 5,0 394
250	0,17	7,1	51,8	48,2	1,2	12,7	0,4	99,6	0,045	12,7	5,9	0,012 5,6 457
300	0,18	7,2	54,4	45,6	1,2	14,2	0,4	99,6	0,052	14,1	6,0	0,013 6,6 495
350	0,17	7,1	52,3	47,7	1,2	15,8	0,3	99,7	0,052	15,8	5,9	0,014 7,1 505

Patentansprüche

1. Verwendung von Lösungen ethylenisch ungesättigter Polyester zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind.

5

2. Verfahren zur Herstellung von Kohlenstoffmembranen, die zur Gastrennung geeignet sind, umfassend die Schritte

10 a) Beschichten eines porösen Substrats mit einer Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester,

b) Trocknen der Polyesterbeschichtung auf dem porösen Substrat durch Entfernen des Lösungsmittels,

15 c) Pyrolysern der Polyesterbeschichtung auf dem porösen Substrat zur Ausbildung der Kohlenstoffmembran, die zur Gastrennung geeignet ist,

wobei jeder der Schritte a) bis c) oder die Sequenz der Schritte a) bis c) mehrfach durchgeführt werden kann.

20

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der ethylenisch ungesättigte Polyester Wiederholeneinheiten aliphatischer Diole, aromatischer Dicarbonsäuren und ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren aufweist.

25 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die aliphatischen Diole C₂₋₁₂-Alkandiole sind.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass die ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäure Maleinsäure ist.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester zusätzlich ein vernetzendes ethylenisch ungesättigtes Monomer und einen Radikalbildner als Vernetzungsinitiator enthält.

35

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das vernetzende ethylenisch ungesättigte Monomer Styrol oder α-Methylstyrol ist.

40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Substrat ausgewählt ist aus porösen Metallen, porösen Keramiken, porösen Gläsern oder porösen Kompositen daraus.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das poröse Substrat eine mesoporöse keramische Oxidschicht aus TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, SiO₂ oder Mischungen daraus aufweist, die mit der Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester beschichtet wird.
5
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass die mesoporöse keramische Oxidschicht aus γ-Al₂O₃ aufgebaut ist.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass die mesoporöse keramische Oxidschicht eine Einbrenntemperatur hat, die unterhalb der Pyrolysetemperatur in Schritt c) liegt, und vorzugsweise in ungebrannter Form mit der Lösung ethylenisch ungesättigter Polyester beschichtet wird.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse in Schritt c) bei Temperaturen im Bereich von 500 bis 900 °C durchgeführt wird.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Pyrolyse bei
20 Temperaturen bis 500 °C unter Stickstoff und oberhalb 500 °C unter Argon durchgeführt wird.
14. Kohlenstoffmembran, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 2 bis 12.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2011/067071

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01D71/02 B01D67/00 C04B35/52 C04B35/524
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 C04B

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 503 295 B1 (KOROS WILLIAM J [US] ET AL) 7 January 2003 (2003-01-07) paragraph [0026]; claims 1-21 -----	1-14



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 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

24 October 2011

Date of mailing of the international search report

02/11/2011

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

Luethe, Herbert

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2011/067071

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6503295	B1	07-01-2003	AR 030772 A1	03-09-2003
			AT 499150 T	15-03-2011
			EP 2324901 A1	25-05-2011
			US 2002053284 A1	09-05-2002
			US 2002056369 A1	16-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/067071

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES	INV. B01D71/02	B01D67/00	C04B35/52
			C04B35/524
ADD.			

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

B01D C04B

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	US 6 503 295 B1 (KOROS WILLIAM J [US] ET AL) 7. Januar 2003 (2003-01-07) Absatz [0026]; Ansprüche 1-21 -----	1-14

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
24. Oktober 2011	02/11/2011

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 Luethe, Herbert
--	--

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2011/067071

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6503295	B1 07-01-2003	AR 030772 A1	03-09-2003
		AT 499150 T	15-03-2011
		EP 2324901 A1	25-05-2011
		US 2002053284 A1	09-05-2002
		US 2002056369 A1	16-05-2002