



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 23 182 T2** 2005.04.21

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 980 346 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 23 182.1**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US98/08921**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 918 918.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 98/050331**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.05.1998**

(87) Veröffentlichungstag  
der PCT-Anmeldung: **12.11.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **23.02.2000**

(97) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung beim EPA: **14.04.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **21.04.2005**

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: **C07C 17/38**

**C07C 41/34, C07D 301/32, C07C 21/18,  
C07C 19/08, C07C 43/17, C07D 303/08,  
B01D 53/22**

(30) Unionspriorität:

**44013 P                      02.05.1997                      US**

(73) Patentinhaber:

**E.I. du Pont de Nemours and Co., Wilmington, Del.,  
US**

(74) Vertreter:

**derzeit kein Vertreter bestellt**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**DE, FR, GB, IT, NL**

(72) Erfinder:

**O'BRIEN, G., William, Newark, US; NOELKE, J.,  
Charles, Wilmington, US; HARKER, C., Raymond,  
Williamstown, US; Van Bramer, David John,  
Belpre, US**

(54) Bezeichnung: **ENTFERNUNG VON CO2 AUS FLUORKOHLLENWASSERSTOFFEN DURCH SEMIPERMEABLE  
MEMBRANE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

**Beschreibung****GEBIET DER ERFINDUNG**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entfernen von Mengen an Kohlenstoffdioxid aus Fluorkohlenstoffen.

**HINTERGRUND DER ERFINDUNG**

**[0002]** Herkömmliche Verfahren zum Herstellen und Reinigen von nicht Chlor enthaltenden Fluorkohlenstoffen führen typischerweise zu einem Produkt, welches mindestens eine kleine Menge an unerwünschten Verunreinigungen enthält. Diese Fluorkohlenstoffe sind nützlich als Kältemittel, Treibmittel, Reinigungsmittel und für viele andere Anwendungen. Wenn irgendeine dieser Verbindungen als ein Ätzmittel in elektronischen Anwendungen eingesetzt wird, dann sind die Anforderungen an die Reinheit ungewöhnlich hoch. Sogar Spurenelemente von Verunreinigungen können die Ausschussrate für miniaturisierte, elektronische Schaltkreise oder optische Speicherscheiben deutlich beeinträchtigen, in einigen Fällen beeinträchtigen sie die Ausschussrate um das Tausendfache. Als ein Ergebnis erfordern hoch gereinigte Fluorkohlenstoffe, welche für derartige Anwendungen verwendet werden, auf typische Weise ungewöhnliche einschneidende Reinigungsverfahren und sie erfordern eine Premium Marktposition und Preisgestaltung. Zwei von den so verwendeten Verbindungen sind Trifluormethan (HFC-23) und Hexafluorethan (FC-116).

**[0003]** Es ist bekannt, dass HFC-23 in einer Mischung mit Chlorfluormethanen durch eine intensive Fluorbehandlung der Chlormethanverbindungen unter speziellen Bedingungen hergestellt werden kann oder durch eine Disproportionierung von Chlordifluormethan (HCFC-22). Diese Reaktionen sind, in einem kleinen Maßstab ausgeführt, aufwendig und teuer wegen des kleinen Volumens des erforderlichen HFC-23, und die Reaktionsprodukte erfordern eine ausgedehnte Reinigung, um ein Produkt von ausreichend hoher Reinigung für den Ätzmittelmarkt zu erzielen.

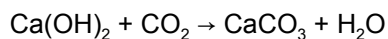
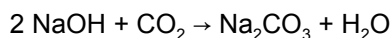
**[0004]** Es ist auch bekannt, dass kommerzielle Verfahren zur Herstellung des wichtigen Kältemittels Chlordifluormethan (HCFC-22) in einem großen Maßstab durch eine katalytische Reaktion von Chloroform mit HF, in typischer Weise auch einige Prozent an HFC-23 als Nebenprodukt erzeugen. Abhängig von der Größe und von der Auslegung der Fabrik kann dieses HFC-23 an die Atmosphäre abgelassen werden oder auch zurück gewonnen werden. Die unter Umweltgesichtspunkten wünschenswerte Zurückgewinnung von HFC-23 für den Verkauf am Markt für Ätzmittel ist teuer, und zwar wegen des kleinen erzeugten Prozentanteiles und wegen der Anzahl von Verunreinigungen, welche beseitigt werden müssen.

**[0005]** Es ist auch bekannt, dass FC-116 durch ähnliche katalytische Verfahren hergestellt werden kann, welche die Reaktion von HF oder Fluor mit Perchlorethylen oder mit anderen zwei Kohlenstoffe enthaltenden Halogenkohlenstoffen mit einbeziehen. Diese Verfahren ergeben wieder ein Produkt, welches eine ausgedehnte Reinigung im Hinblick auf den Markt für Ätzmittel erfordert.

**[0006]** Andere Fluorkohlenstoffe, wie etwa Perfluorepoxide, sind nützlich bei der Herstellung von verschiedenen Fluorpolymeren. Eines der wichtigsten Perfluorepoxide ist das Hexafluorpropylenoxid oder HFPO, welches dazu verwendet wird, um eine Vielfalt von speziellen fluorchemischen Polymeren mit komplexen Strukturen herzustellen. Das Vorhandensein geringer Mengen an Verunreinigungen stört viele der nachfolgenden Verarbeitungsschritte, insbesondere bei der Polymerisation, wo geringe Anteile an Verunreinigungen eine ernste begrenzende Wirkung auf das Erreichen des Polymers mit dem gewünschten Molekulargewicht haben können. Hexafluorpropylenoxid (HFPO) wird typischerweise hergestellt durch Oxidation von Hexafluorpropylen (HFP) unter Verwendung von Oxidationsagenczien, etwa von Wasserstoffperoxid, Natriumhydrochlorid, Sauerstoff oder Ozon.

**[0007]** Die meisten von den sich anhäufenden Verunreinigungen aus den oben genannten Reaktionen zur Herstellung von HFC-23, FC-116 oder HFPO, können aus dem gewünschten Fluorkohlenstoff leicht durch eine sorgfältige Fraktionsdestillation entfernt werden und/oder durch ein Reinigen des Gases, um Säuren zu entfernen, anschließend gefolgt von einem Trocknungsschritt, bei welchem man das Gas durch ein Bett aus Silikagel hindurchschleust. Wenn HFPO durch Oxydation von HFP hergestellt wird, dann kann HFP in dem Strom, welcher gereinigt werden soll, vorhanden sein, aber es würde dann gewöhnlich nicht als eine Verunreinigung betrachtet. Jedoch auch nach einer sorgfältigen Reinigung enthalten diese Verbindungen typischerweise sogar noch kleine Mengen an Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>). Dies kann herrühren von dem Vorhandensein von CO<sub>2</sub> in dem Wasser, welches für das Auswaschen der sauren Verunreinigungen verwendet wird, also als ein

Nebenprodukt der Reaktion oder dasselbe kann von anderen Quellen herrühren. Die Menge an CO<sub>2</sub> kann für allgemein nicht reaktive Fluorkohlenstoffe, wie HFC-23 und FC-116, dadurch vermindert werden, dass man den Fluorkohlenstoff mit einem Überschuss an kaustischer Lösung (relativ zu dem CO<sub>2</sub>) reinigt oder indem man denselben durch ein festes Bett von Natronkalkpellets hindurchschleust, welche auch im Überschuss relativ zu der Menge an CO<sub>2</sub> vorhanden sind. Die hier mit einbezogenen Reaktionen werden nachfolgend gezeigt, und zwar:



**[0008]** Es ist jedoch schwierig, zuverlässig niedrige Werte von CO<sub>2</sub> mit einem dieser Lösungsansätze zu erzielen, weil der notwendige Überschuss an Alkali zu einer Alkali-Alkali-Carbonatmischung führt, dessen Zusammensetzung im Hinblick auf eine maximal wirksame Beseitigung des CO<sub>2</sub> sorgfältig und kontinuierlich überwacht werden muss. Das heißt, wenn der Verhältnisanteil von Alkalicarbonat in der sich ergebenden Alkali-Alkali-Carbonatmischung zu hoch wird, dann wird die Mischung bei dem Entfernen von CO<sub>2</sub> weniger wirksam, und das Produkt erfüllt die Spezifikationen nicht mehr [ein gegenwärtiges Ziel besteht in 50 Teilen auf 1 Million (ppm) an CO<sub>2</sub> auf einer molekularen Basis oder auf einer Volumenbasis, mit einem zukünftigen Ziel von 10 ppm]. Wenn in der Alkali-Alkali-Carbonatmischung frisches Alkali ersetzt wird, während der Verhältnisanteil von Alkalicarbonat zu niedrig ist, dann werden die Kosten des Arbeitsbetriebs übermäßig groß. Zusätzlich erzeugt ein jeder der beiden Ansätze eine Alkali-Alkali-Carbonatmischung, derer man sich entledigen muss. Weiterhin führt ein jeder von diesen Verfahrensschritten etwas Wasser (aus der Reinigungslösung und/oder als Nebenprodukt der Neutralisation) in den trockenen Fluorkohlenstoff ein und dasselbe muss dann in einem zusätzlichen Schritt entfernt werden.

**[0009]** Für reaktivere Fluorkohlenstoffe wie HFPO kann das Reinigen mit einem Alkali Anlass zu unerwünschten Nebenreaktionen und zu Ertragsverlusten führen.

**[0010]** Es sind Verfahren zur Entfernung von Spuren Mengen an Verunreinigungen aus Ätzzgasen vorgeschlagen worden, wobei man diese bei hohen Temperaturen mit speziellen Zr-V-Fe Legierungen in Kontakt bringt, so wie dies in dem Patent EP 501 933 A2 offenbart worden ist, oder wobei man dieselben mit hydrierten Ni-NiO Katalysatoren in Kontakt bringt, so wie dies in dem Patent JP 06116180 A2 offenbart worden ist, um mit den Verunreinigungen zu reagieren und um sie zu entfernen. Diese Verfahren der Behandlung sind teuer.

**[0011]** Es ist auch bekannt Polymerisationen von fluorierten Monomeren in Medien durchzuführen, welche CO<sub>2</sub> umfassen. Siehe zum Beispiel das U.S. Patent 5,674,957. Nicht reagierte Monomere aus solchen Verfahren werden in wünschenswerter Weise aus Mischungen mit CO<sub>2</sub> für eine Zurückführung zu der Polymerisationsreaktion zurück gewonnen.

**[0012]** Es besteht ein Bedarf für ein Verfahren, um kleine Mengen oder Spuren Mengen von CO<sub>2</sub> aus Fluorkohlenstoffen wie HFC-23, FC-116 oder HFPO in einer zuverlässigen Art und Weise zu entfernen, ohne dass man sie mit anderen Chemikalien in Kontakt bringt, welche Wasser oder andere Verunreinigungen einführen können und welche Probleme der Abfallbeseitigung oder Probleme bei der Polymerisation für polymerisierbare Monomere erzeugen können, oder welche kostspielige Legierungsbehandlungen oder Behandlungen der Katalysatorreaktion erfordern.

## BESCHREIBUNG DES STANDES DER TECHNIK

**[0013]** Die Verwendung von halbdurchlässigen Membranen, um andere Gase als CO<sub>2</sub> und Fluorkohlenstoffe zu trennen, ist gut bekannt. Viele von diesen Trennungen, welche in der Literatur offenbart worden sind, beruhen auf Polyimidmembranen. Zum Beispiel offenbaren Kim et al., "Relationship between Gas Separation Properties and Chemical Structure in a Series of Aromatic Polyimides", Journal of Membrane Science, 37 (1988), 45–62, verschiedene Polyimidstrukturen, welche für eine Anzahl von Gastrennungen getestet worden sind.

**[0014]** Viele andere derartige Referenzen beschreiben geeignete Polyimidstrukturen für einen Gasdurchtritt. Das U.S. Patent 5,015,270 offenbart ein Verfahren für die Trennung von Gasen unter Verwendung einer Polyimidmembran, die Phenylindanreste enthält, welche in die Hauptgerüstkette des Polyimids eingebaut sind. Ein bevorzugtes Polyimid ist das Polyimidharz "MATRIMID" 5218, welches von Ciba-Geigy hergestellt wird und auf 5(6)-Amino-1-(4'-aminophenyl)-1,3-trimethylindan beruht. Beispiele welche dazu dienen die Selektivität zu demonstrieren, wurden mit herkömmlichen atmosphärischen Gasen (O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, He) durchgeführt.

**[0015]** Das U.S. Patent 5,085,676 offenbart ein Verfahren zur Herstellung einer Membran mit vielen Komponenten, welche ein poröses Polymersubstrat umfasst und eine Trennschicht verschiedener Polyimide oder anderer Strukturen. Das Beispiel 40 verwendet "MATRIMID" 5218 als die Trennschicht und "ULTEM" 1000, ein von GE hergestelltes Polyetherimid, als Substrat. Die Selektivität derselben wurde mit O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Mischungen gemessen.

**[0016]** Das U.S. Patent 5,042,992 offenbart eine neue Klasse von Polyimiden, welche auf einem teilweise fluorierten Polyimid beruhen. Man sagt, diese neue Klasse sei nützlich zur Herstellung halbdurchlässiger Membranen, welche sich durch eine hohe Permeabilität (Durchlässigkeit) und durch eine annehmbare Selektivität für CO<sub>2</sub> von Mischungen aus CO<sub>2</sub> und Methan auszeichnen. Die Beispiele, die verwendet wurden, um die Selektivität zu bestimmen, wurden durchgeführt unter der Verwendung entweder reinen CO<sub>2</sub> und Methans, einer Mischung von 30% CO<sub>2</sub> und 70% Methan oder von 10% CO<sub>2</sub> und 90% Methan.

**[0017]** Das U.S. Patent 5,120,329 offenbart ein Verfahren zur Bereitstellung einer kontrollierten Atmosphäre in einer Speichervorrichtung für Nahrungsmittel unter Verwendung einer halbdurchlässigen Membran, welche eine höhere Durchlässigkeit gegenüber CO<sub>2</sub> als gegenüber Stickstoff aufweist. Typische CO<sub>2</sub> Anteile sind gegeben als etwa 0 bis 20%, wobei 2% CO<sub>2</sub> als die Trennungslinie zwischen niedrigen und hohen Konzentrationen für verschiedene Anwendungen verwendet wird. Polyimidmembranen werden als Beispiele geeigneter Membranen für diese Anwendung zitiert.

**[0018]** In einem Artikel von Schell et al, "Membranes can Efficiently Separate CO<sub>2</sub> from Mixtures", Oil & Gas Journal, August 15, 1983, Seite 83, wird ein Beispiel gegeben zur Entfernung geringer Konzentrationen von CO<sub>2</sub> aus einem Raffinerieabgas, welches Wasserstoff enthält, und zwar unter Verwendung einer im Handel erhältlichen, aber nicht spezifizierten Membran, welche es dem CO<sub>2</sub> erlaubt, dieselbe schneller zu durchdringen als der Wasserstoff. Ein zweistufiges Membransystem war erforderlich, um die CO<sub>2</sub> Konzentration von 6% auf 0,2% (60.000 ppm auf 2000 ppm) zu verringern, wobei noch 50% des Wasserstoffs in dem nicht hindurch gelassenen Strom (Nicht-Permeatstrom) zurückbehalten wird.

**[0019]** Die Probleme, welche der Beseitigung geringer Konzentrationen an Verunreinigungen durch Techniken der Gaspermeation inhärent sind, werden in einigen Einzelheiten in dem Membrane Handbook (Membranhandbuch) diskutiert, geschrieben von W. S. Winston Ho und K. K. Sirkar, veröffentlicht von Van Nostrand Reinhold, 1992. Auf den Seiten 22 und 23 dieser Referenz wird vermerkt, dass ein von außen angelegtes Feld wie etwa ein elektrisches oder ein magnetisches Feld dazu verwendet werden kann, eine zusätzliche Antriebskraft quer über die Membran für solche Fälle zu liefern, und das Handbuch vermerkt: "Dies macht es möglich, elektrochemisch Gase zu trennen, welche eine geringe Zuführungskonzentration aufweisen. Kohlenstoffdioxid, Sauerstoff und Schwefeloxide sind in dem Labor durch diese Technik getrennt worden." Dieses Laborverfahren zum Entfernen geringer Konzentrationen an CO<sub>2</sub> hat den Nachteil, dass es eine spezielle Ausrüstung erfordert, welche teuer sein würde und welche in einem kommerziellen Größenmaßstab nicht leicht verfügbar sein würde.

**[0020]** Das Entfernen von Kohlenstoffdioxid aus Mischungen mit Fluorkohlenstoffen ist aus dem Patent EP-A-128 506 bekannt. In diesem Dokument werden Absorptions- oder Adsorptionsverfahren offenbart, welche solche Materialien verwenden wie etwa Natronkalk oder Molekularsiebe.

**[0021]** Es ist aus WO95/32169 bekannt, dass Fluorkohlenstoff durch Permeationsverfahren unter Verwendung von halbdurchlässigen Polyimidmembranen gereinigt werden kann. Hier ist es jedoch Wasserstoff, welcher getrennt wird. Kohlenstoffdioxid ist andererseits von anderen Verbindungen (im Wesentlichen von Ethylen: siehe EP-A-200 518, US-A-4,879,396 und EP-A-373 683) durch ähnliche Permeationsverfahren entfernt worden, obgleich mit verschiedenen Membranen.

#### ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

**[0022]** Gemäß der Erfindung wird ein Verfahren zum Entfernen von Kohlenstoffdioxid aus einer gesättigten Mischung aus Fluorkohlenstoff – Kohlenstoffdioxid geliefert, in welcher die Mischung aus Fluorkohlenstoff – Kohlenstoffdioxid mit einer halbdurchlässigen Membran in Kontakt gebracht wird, um mindestens einen Ausgangsstrom mit einer erhöhten Konzentration an Kohlenstoffdioxid und mindestens einen Ausgangsstrom mit einer verminderten Konzentration an Kohlenstoffdioxid zu bilden.

**[0023]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung besteht der Fluorkohlenstoff in der Mischung aus Fluorkohlenstoff – Kohlenstoffdioxid im Wesentlichen aus Fluorkohlenstoffen, welche kein Chlor enthalten. Es

wird für den Fluorkohlenstoff auch vorgezogen, dass er höchstens ein Wasserstoffatom aufweist. Mit einem noch größeren Vorzug enthält die Mischung aus Fluorkohlenstoff- Kohlenstoffdioxid einen Fluorkohlenstoff, welcher ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Trifluormethan (HFC-23), Hexafluorethan (FC-116) und Hexafluorpropylenoxid (HFPO).

**[0024]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die halbdurchlässige Membran eine Polyimidmembran und sie besitzt Phenylindanreste, welche in die Hauptgerüstkette des Polyimids eingebaut sind. In einer anderen bevorzugten Art ist die halbdurchlässige Membran eine Polyaramidmembran.

**[0025]** Die Erfindung wird vorteilhaft verwendet, um geringe Mengen von CO<sub>2</sub> zu entfernen, d. h. weniger als 3 Gew.-% Kohlenstoffdioxid, welches in der Mischung aus Fluorkohlenstoff – Kohlenstoffdioxid vorhanden ist. Die Erfindung wird auch vorteilhaft verwendet, um Spuren Mengen von CO<sub>2</sub> zu entfernen, d. h. weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoffdioxid, welches in der Mischung aus Fluorkohlenstoff – Kohlenstoffdioxid vorhanden ist.

#### KURZE BESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

**[0026]** Die **Fig. 1** ist eine diagrammatische Ansicht einer Vorrichtung im Laboratoriumsmaßstab, welche eine Ausführung der vorliegenden Erfindung darstellt.

**[0027]** Die **Fig. 2** ist eine diagrammatische Ansicht einer alternativen Vorrichtung im Laboratoriumsmaßstab, welche eine Ausführung der vorliegenden Erfindung darstellt.

#### DETAILLIERTE BESCHREIBUNG

**[0028]** Im Zusammenhang der vorliegenden Erfindung bedeutet "Fluorkohlenstoff" eine organische Verbindung, welche Kohlenstoff und Fluor enthält. Fluorkohlenstoffe in der Mischung aus Fluorkohlenstoff – Kohlenstoffdioxid für die Praxis der vorliegenden Erfindung kann auch Wasserstoff, Sauerstoff und/oder andere Halogene enthalten. Vorzugsweise besteht der Fluorkohlenstoff im Wesentlichen aus Fluorkohlenstoffen, welche kein Chlor enthalten. "Im Wesentlichen aus Fluorkohlenstoffen, welche kein Chlor enthalten" bedeutet, dass der Chloranteil aus chlorierten Verunreinigungen der Ausgangsmischung aus Fluorkohlenstoff-Kohlenstoffdioxid am Beginn kleiner als etwa 0,1 Gew.-% ist. Vorzugsweise enthält der Fluorkohlenstoff zusätzlich höchstens ein Wasserstoffatom pro Molekül. Mit einem noch größeren Vorzug wird der Fluorkohlenstoff ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Trifluormethan (HFC-23), Hexafluorethan (FC-116) und Hexafluorpropylenoxid (HFPO).

**[0029]** Die Komponente des Fluorkohlenstoffes der Mischung aus Fluorkohlenstoff – Kohlenstoffdioxid, aus der CO<sub>2</sub> durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung entfernt wird, enthält mindestens eine fluorierte Verbindung. Somit kann die Komponente des Fluorkohlenstoffes der Mischung aus Fluorkohlenstoff – Kohlenstoffdioxid eine Mischung von Fluorkohlenstoffverbindungen sein. Solche Mischungen enthalten zum Beispiel HFP/HFPO. Jemand, der Experte auf diesem Gebiet ist, wird erkennen, dass andere als diese oben definierten Verbindungen (chlorfrei, höchstens ein Wasserstoff) in der Mischung vorhanden sein können. Solche anderen Verbindungen können Fluor enthalten oder sie können frei von Fluor sein, und sie können von CO<sub>2</sub> durch das Verfahren der vorliegenden Erfindung getrennt oder nicht getrennt werden.

**[0030]** Die Erfindung wird vorteilhaft angewandt auf Verfahrensströme, welche geringe Konzentrationen von CO<sub>2</sub> enthalten. Unter „geringe Konzentrationen von CO<sub>2</sub>“ sind Mengen unter etwa 3 Gew.-% gemeint. Die Erfindung wird auch vorteilhaft angewandt auf Verfahrensströme, welche Spuren Mengen von CO<sub>2</sub> enthalten. Unter "Spuren Mengen von CO<sub>2</sub>" sind Mengen von weniger als etwa 0,1 Gew.-% gemeint, d. h. weniger als etwa 1000 Teile pro 1 Million (ppm) bezogen auf eine Gewichtsbasis.

**[0031]** In dem vorliegenden Verfahren wird das Fluorkohlenstoffgas, welches CO<sub>2</sub> enthält, mit einer ausgewählten, halbdurchlässigen Membran in Kontakt gebracht, um zwei Ausgangsströme zu bilden, von denen der eine ein an CO<sub>2</sub> erschöpfter Fluorkohlenstoff ist und der andere ein an CO<sub>2</sub> angereicherter Fluorkohlenstoff ist. Gewöhnlich ist der Strom mit vermindertem CO<sub>2</sub> der "Nicht-Permeat" Strom, oft als der "Ausschuss" Strom ("reject" Strom) bezeichnet, und dieser tritt nicht durch die Membranen hindurch, wohingegen der "Permeat" Strom durch die Membran hindurch tritt und einen erhöhten CO<sub>2</sub> Gehalt aufweist. Typischerweise wird der Strom mit dem verminderten CO<sub>2</sub> Gehalt zurück gewonnen, d. h. geliefert oder verkauft in der zurück gewonnenen Form, weiterverarbeitet durch einen Kontakt mit anderen halbdurchlässigen Membranen oder weiterhin verarbeitet durch herkömmliche Vorrichtungen, um eine zusätzliche Trennung oder Zurückgewinnung/Entfernung einer gewünschten Komponente zu erzielen. Der an CO<sub>2</sub> angereicherte Fluorkohlenstoff kann zu früheren Stufen in

dem Reinigungsprozess zurückgeführt werden, er kann einer weiteren Reinigung vor der Zurückführung unterworfen werden, er kann mit Fluorkohlenstoff gemischt werden, welcher auf weniger nachgefragten Märkten verwendet wird, oder er kann durch Abfallverbrennung oder durch andere Vorrichtungen, soweit sie durch Umweltrichtlinien erlaubt sind, beseitigt werden. Das Verfahren der Erfindung kann auch dazu verwendet werden, um gereinigte fluorierte Verbindungen aus Mischungen mit CO<sub>2</sub> wie etwa aus der in dem U.S. Patent 5,345,013 offenbarten TFE/CO<sub>2</sub> Liefermischung zu erhalten. Andere Komponenten, organische oder anorganische, können während des Schritts der vorliegenden Erfindung, jenen Kontakt herzustellen, vorhanden sein.

**[0032]** Die bei der vorliegenden Erfindung nützliche Membranvorrichtung zur Trennung kann irgendeine solche Vorrichtung sein, wie sie nach dem Stand der Technik bekannt ist, und sie kann von irgendeiner Gestalt vorliegen, welche eine Zuführungsseite und eine Permeatseite aufweist. In diese Beschreibung mit eingeschlossen sind Membranen, welche in Filme (mit oder ohne Unterstützung), in rohrförmige Vorrichtungen, in spiralförmig gewundene Vorrichtungen, in hohle Fasern und dergleichen eingebaut werden können.

**[0033]** Die in der vorliegenden Erfindung nützliche, halbdurchlässige Membran ist vorzugsweise eine Polyimidmembran oder eine Polyaramidmembran. Solche Membranen können aus irgendeinem Polyimid- oder Polyaramidmaterial hergestellt werden, welches dazu in der Lage ist, vorzugsweise das CO<sub>2</sub> relativ zu dem Fluorkohlenstoff durchzulassen. Das bedeutet, das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Permeation des CO<sub>2</sub> (Permeationsraten) zu denen des Fluorkohlenstoffs sollte größer als 1 sein. Offensichtlich wird das Trennungsverfahren desto wirkungsvoller sein, je höher das Verhältnis ist.

**[0034]** Es können Polyimidmembranen verwendet werden, welche typischerweise im kommerziellen Einsatz für herkömmliche Gastrennungen verwendet werden. Vorzugsweise weist das Polyimid Phenylindanreste auf, welche in die Hauptgerüstkette des Polyimids eingebaut sind. Eine Membran dieses Typs ist das "MATRIMID" 5218 Polyimidharz, welches von Ciba-Geigy hergestellt wird und welches auf 5(6)-Amino-1-(4'-aminophenyl)-1,3-trimethylindan beruht. Die Membran kann eine Zusammensetzung von einem porösen Substrat und dem Polyimidharz sein. Zum Beispiel, hohle Fasern von "ULTEM" 1000, ein von General Electric hergestelltes Polyetherimid, sind eine besonders geeignete Unterlage für "MATRIMID" 5218. Solche Membranen und ihre Herstellung sind in dem U.S. Patent 5,085,676 beschrieben worden. Polyaramidmembranen, welche verwendet werden können, schließen diejenigen von den Typen mit ein, welche in dem U.S. Patent 5,085,774 offenbart worden sind.

**[0035]** Wie in einem bekannten Trennverfahren durch Permeation sind diejenigen Parameter, welche gewöhnlich als Variable betrachtet werden, um das Trennverfahren zu vergrößern, die Temperatur, der Druckunterschied und das Druckverhältnis zwischen der Zuführungsseite der Membran und der Permeatseite der Membran, und die Verweildauer des Zuführungsstromes auf der Zuführungsseite der Membran und die Verweildauer des Permeats auf der Permeatseite der Membran. Bei der vorliegenden Erfindung können diese Parameter verändert werden, um die Trennung so lange zu erweitern, wie die ausgewählten Werte dem Membranmaterial keinen Schaden zufügen. Die Temperatur kann irgendeine gewöhnliche Temperatur sein, normalerweise zwischen -50°C und 150°C. Die primären Begrenzungen der Temperatur bestehen darin, dass die Temperatur unterhalb irgendeiner Temperatur liegen sollte, bei der die Membran nachteilig beeinträchtigt wird, und oberhalb des Taupunktes des Fluorkohlenstoffs. Vorzugsweise wird der Temperaturbereich zwischen etwa 0 und etwa 75°C liegen.

**[0036]** Der Druckunterschied zwischen der Zuführungsseite der Membran und der Permeatseite liegt vorzugsweise mindestens bei etwa 0,1 Atmosphären (10 kPa). Das Verfahren kann bei einem kleineren Druckunterschied betrieben werden, aber der Trennungsprozess wird dann langsamer sein. Der Druckunterschied kann das Ergebnis eines höheren Drucks auf der Zuführungsseite der halbdurchlässigen Membran sein oder das Ergebnis eines verminderten Druckes auf der Permeatseite der Membran oder das Ergebnis einer Kombination von beiden sein. Nützliche Drücke bei der Zuführung können deutlich variieren mit der Art und Weise, in welcher die Membranvorrichtung eingesetzt wird, und mit den Stoffen, welche getrennt werden. Für hohle Fasermembranen zum Beispiel könnte der Zuführungsdruck so hoch wie 1000 psig (7 MPa) für eine Zuführung zu der äußeren Seite der Fasern (mantelseitige Zuführung) sein, aber er könnte auf 200–250 psig (1,5–1,8 MPa) für eine lochseitige Zuführung begrenzt sein. Zusätzlich sollte die Wahl des Druckes konsistent sein mit einem sicheren Umgang und einer sicheren Beherrschung der verschiedenen Ströme.

**[0037]** Das vorliegende Verfahren kann ausgeführt werden als ein Chargenverfahren oder als ein kontinuierliches Verfahren. Da dieses Trennverfahren der Permeation ein Differenzverfahren ist, welches eine wesentliche Verringerung des CO<sub>2</sub> erzeugt, können mehrfache Durchlassverfahren oder mehrstufige Verfahren das wirkungsvollste System darstellen, um Fluorkohlenstoffe einer sehr hohen Reinheit zu erzielen. In solchen

mehrstufigen Anordnungen kann ein Ausgangsstrom von der einen Stufe zu einer anderen Stufe entweder als der primäre Zuführungsstrom zu jener anderen Stufe zugeführt werden oder als ein Rückführungsstrom (Recyclestrom). Der Ausdruck „Stufe“, so wie er in der vorliegenden Anmeldung verwendet wird, dient dazu, eine Stufe zu erfassen, in welcher Gase einer getrennten Membranvorrichtung zur Trennung zugeführt werden, oder eine Durchlassstufe zu erfassen, in welcher Gase zu demselben Gerät zurückgeführt werden. Wenn geringe Mengen an CO<sub>2</sub> oder Spurenanteile von CO<sub>2</sub> vorhanden sind, dann kann eine Entfernung bis auf weniger als ein paar ppm in einem ein- oder zweistufigen Verfahren erzielt werden. Vorzugsweise werden mindestens etwa 50 Gew.-%, mit einem größeren Vorzug mindestens etwa 75 Gew.-% des vorhandenen CO<sub>2</sub> in jeder Stufe entfernt. Die vorliegende Erfindung liefert: eine Trennung ohne den Kauf und die Zugabe von äußeren Materialien und ohne dass zusätzliche Probleme der Abfallbeseitigung erzeugt werden.

**[0038]** Bevorzugte Verfahren gemäß der Erfindung können geringe "Verluste" des Fluorkohlenstoffs liefern. Ein "Verlust" wird bestimmt aus dem Gewicht des Fluorkohlenstoffs in dem Strom mit der erhöhten Konzentration an Kohlenstoffdioxid (gewöhnlich der Permeatstrom) im Verhältnis zu dem Gewicht des Fluorkohlenstoffs, welcher in der ursprünglichen Mischung aus Fluorkohlenstoff -Kohlenstoffdioxid vorhanden gewesen ist. Der Ausgangsstrom mit der erhöhten Konzentration an Kohlenstoffdioxid enthält vorzugsweise weniger als 2% des Fluorkohlenstoffs, welcher in der ursprünglichen Mischung aus Fluorkohlenstoff - Kohlenstoffdioxid vorhanden gewesen ist. Die vorstehend genannten geringen Verluste können in mehrstufigen Verfahren erzielt werden, aber vorzugsweise werden sie in einer einzelnen Verfahrensstufe erzielt.

**[0039]** Die folgenden Beispiele werden aus Zwecken der Darstellung zur illustrativen Verdeutlichung vorgestellt und nicht zu dem Zweck, das Verfahren der Erfindung zu begrenzen.

#### BEISPIEL 1

**[0040]** Dieses Beispiel stellt die Erfindung für das Entfernen von CO<sub>2</sub> aus einem Gemisch von HFC-23 und CO<sub>2</sub> dar.

**[0041]** Unter Bezugnahme auf die **Fig. 1**, welche eine Vorrichtung 10 im Laboratoriumsmaßstab zur Ausführung der vorliegenden Erfindung darstellt, wird eine 1 kg HFC-23 Mischung, welche 1,11 Gew.-% CO<sub>2</sub> enthält, in einem Druckzylinder **12** bei 25°C und etwa 200 psig (1400 kPa) angeordnet. Der Druckzylinder **12** ist mit einem Durchflussmesser **14** verbunden und dann mit einer vom heißen Wasser erhitzten Spulenwicklung **16**, um die Temperatur der HFC-23 Mischung anzupassen. Nach dem Verlassen der Spule **16** treten die Gase ein in die Einlassseite eines Permeationsseparators **18** mit einer im Handel erhältlichen Polyimidmembran in der Form von 360 hohlen Fasern 73 cm lang mit einem äußeren Durchmesser von 160 µm und einem Lochdurchmesser von 90 µm. Die verwendete Membran ist Ciba Geigy's "MATRIMID" 5218 Polyimidhaut, die eine lose Ladung einer porösen Faserwand bedeckt, welche aus General Electric's "ULTEM" 1000 hergestellt worden ist. Das Permeatgas wird über die Leitung **20** einem Durchflussmesser **22** und über eine Vakuumpumpe **24** einem Sammelzylinder **26** zugeführt. Das Nicht-Permeatgas oder -produkt wird durch die Leitung **28** zu einem Durchflussmesser **30** und zu einer Vakuumpumpe **32** geführt im Hinblick auf ein Zurückführen (Recycling) zurück zu der Leitung, welche von dem Zuführungszylinder **12** ausgeht. Somit ändert sich während der Zeitdauer im Testverlauf die Konzentration der Zuführung von dem ursprünglichen Wert von 1,11 Gew.-% CO<sub>2</sub> auf sehr niedrige Werte, was die Bewertung des Trennsystems unter einer Vielfalt von unterschiedlichen Konzentrationen der Einlassspeisung erlaubt. Unter den Bedingungen des Versuchs liegt der Druck bei der Zuführung in den Permeator anfänglich bei etwa 120 psig (930 kPa) und der Druck bei der Nicht-Permeatentladung liegt bei etwa 110 psig (860 kPa). Während diese Drücke während der Laufzeitdauer des Versuchs schwach fallen, wird der Druckunterschied von 10 psig (170 kPa) über den Verlauf des Versuchs hinweg aufrechterhalten. Der Druck auf der Permeatseite an der Vakuumpumpe wird bei etwa 0,5 psig (3 kPa) über den Verlauf des Versuchs hinweg aufrechterhalten. Jedoch, wenn man die Permeatproben entnimmt, dann wird die Vakuumpumpe für ein paar Minuten abgeschaltet, wodurch es dem Druck ermöglicht wird, sich auf etwa 5 psig (35 kPa) aufzubauen, um es der Probe zu ermöglichen entnommen zu werden, und nachfolgend wird der Versuch wieder unter dem ursprünglichen 0,5 psig (3 kPa) Druck aufgenommen.

**[0042]** Die Permeatprobenanalysen wurden gegenüber den berechneten Werten geprüft, welche durch Berechnungen der Massenbilanz aus Durchflussmessungen und aus den Analysen der Zufuhr- und der Nicht-Permeatanalysen gewonnen worden waren, so wie dies in **Fig. 2** gezeigt wird, und man fand, dass die Analysenergebnisse mit den berechneten Werten in einem vernünftigen, guten Einklang stehen. Die durch die Analyse herausgefundenen Permeatkonzentrationen sind alle ein bisschen niedriger als die Werte der Massenbilanz, vielleicht wegen der momentan höheren Permeatdrücke während der Probennahme. Versuchsproben werden in einem Gaschromatographen unter Verwendung einer POREPAK-T Säule analysiert. Die Durch-

flussgeschwindigkeiten werden mit einem Hastings Transducer gemessen, wobei die Ergebnisse auf die Standardtemperatur und den Standarddruck (STP = Standard Temperature and Pressure) für die spezifischen Gasverwendungen berichtigt worden sind.

**[0043]** In der unten stehenden Tabelle 1 sind die Durchflussgeschwindigkeiten in Liter/Minute bei STP angegeben und die Konzentrationen an CO<sub>2</sub> in HFC-23 sind in parts per million (ppm) bezogen auf das Volumen gegeben. Die für das Permeatgas gegebenen CO<sub>2</sub> Konzentrationen sind diejenigen, welche aus den Daten der Massenbilanz berechnet worden sind, da Permeatproben nicht zu jedem Zeitpunkt genommen werden.

TABELLE 1

| Zeit<br>Std. | Durchflussgeschwindigkeiten<br>Liter / Minute |         |                   | Zuführungs-<br>druck kPa | CO <sub>2</sub> Konzentration<br>(ppm bezog. auf das Volumen) |         |         |
|--------------|---|---------|-------------------|--------------------------|---|---------|---------|
|              | Zuführung                                     | Permeat | Nicht-<br>Permeat |                          | Zuführung   | Permeat | Produkt |
| 0,50         | 1,066   | 0,292   | 0,763             | 930                      | 17.517  | 63.941  | 16,4    |
| 1,50         | 1,066   | 0,268   | 0,736             | 930                      | 16.338  | 64.964  | 21,3    |
| 2,25         | 1,244   | 0,259   | 0,899             | 930                      | 14.249  | 68.265  | 59,2    |
| 3,25         | 1,244   | 0,246   | 0,954             | 930                      | 11.431  | 57.524  | 79,6    |
| 5,75         | 1,096   | 0,208   | 0,872             | 930                      | 7.000   | 36.749  | 35,0    |
| 7,00         | 0,859   | 0,213   | 0,681             | 930                      | 4.322   | 17.378  | 16,4    |
| 10,25        | 1,155   | 0,155   | 0,954             | 840                      | 2.218   | 16.351  | 30,6    |
| 11,50        | 1,096   | 0,143   | 0,899             | 805                      | 1.530   | 11.521  | 33,5    |
| 12,25        | 0,770   | 0,130   | 0,627             | 710                      | 1,049   | 6,171   | 9,1     |
| 14,25        | 0,710   | 0,115   | 0,627             | 680                      | 714   | 4.401   | 2,3     |
| 14,75        | 0,710   | 0,111   | 0,627             | 620                      | 589   | 3.681   | 16,2    |
| 17,50        | 0,651   | 0,091   | 0,627             | 600                      | 483   | 3.388   | 10,3    |
| 18,25        | 0,651   | 0,081   | 0,627             | 565                      | 261   | 2.082   | 2,3     |
| 19,00        | 0,533   | 0,080   | 0,517             | 570                      | 126   | 830     | 1,4     |
| 21,00        | 0,533   | 0,068   | 0,517             | 495                      | 105   | 816     | 1,0     |

**[0044]** Obwohl es einige Variationen in den Ergebnissen für einzelne Zeitperioden gibt, können die allgemeinen Ergebnisse in deutliche Gruppen geteilt werden, wie dies durch die horizontalen Linien in der obigen Tabelle gezeigt ist. Wenn die anfängliche CO<sub>2</sub> Konzentration in dem HFC-23 von etwa 11.400 bis 17.500 ppm bezogen auf das Volumen (7.200 bis 11.100 ppm bezogen auf das Gewicht) reicht, dann weist das gereinigte Produkt (das Nicht-Permeat) einen CO<sub>2</sub> Gehalt auf, welcher von nur 16 bis 80 ppm bezogen auf das Volumen (10 bis 50 ppm bezogen auf das Gewicht) reicht. Mit einer Zufuhrkonzentration von 1.100 bis 7.000 Vol.-ppm CO<sub>2</sub> in dem HFC-23 (600 bis 4.400 Gew.-ppm) weist das gereinigte Produkt einen CO<sub>2</sub> Gehalt auf, welcher von 9 bis 35 Vol.-ppm (6 bis 22 Gew.-ppm) reicht. Mit einer Zufuhrkonzentration von 110 bis 710 Vol.-ppm CO<sub>2</sub> in dem HFC-23 (70 bis 400 Gew.-ppm) weist das gereinigte Produkt einen CO<sub>2</sub> Gehalt auf, welcher von 1 bis 16 Vol.-ppm (0,6 bis 10 Gew.-ppm) reicht.

**[0045]** Die obigen Ergebnisse zeigen, dass HFC-23 mit einem CO<sub>2</sub> Gehalt bis hinauf zu etwa 1,2 Gew.-% in dem CO<sub>2</sub> Gehalt bis hinab zu ein paar ppm durch einen oder durch zwei Durchtritte durch einen Membranseparator aus Polyimid vermindert werden kann, abhängig teilweise von der Größe der Trennvorrichtungen / von der Verweildauer in den Trennvorrichtungen, von den genauen Verfahrensbedingungen, von der gewünschten Zurückgewinnungsrate für HFC-23 und von der zukünftigen Behandlung des Permeatgases (HFC-23 mit einem hohen Prozentanteil an CO<sub>2</sub>).

## BEISPIEL 2

**[0046]** Dieses Beispiel stellt das Entfernen von CO<sub>2</sub> aus einem Gemisch von HFPO und CO<sub>2</sub> dar.

**[0047]** Wie in Fig. 2 dargestellt, ist die Vorrichtung 10a dieselbe Vorrichtung wie diejenige des Beispiels 1, aber dahingehend verändert, dass getrennte Zuführungszylinder 12a und 12b hinzugefügt worden sind und



Zuführungsleitungen, welche gesteuert werden über Durchflussmesser **14a** und **14b** für eine jede der jeweiligen zwei Komponenten, CO<sub>2</sub> bzw. HFPO. Ein Zylinder **15** mit Füllkörpern ist auch im Hinblick auf eine kräftige Durchmischung hinzugefügt worden. Nach der Kalibrierung werden die Einheiten des Massendurchflusses eingestellt, um eine kombinierte Zusammensetzung von 1,2 Gew.-% CO<sub>2</sub> in einer Mischung mit HFPO zu geben. Wie in Beispiel 1 wird die Mischung aus den Gasen mit der Einlassseite desselben Permeationsseparators **18** verbunden. Das Permeat CO<sub>2</sub> Gas wird durch eine direkte Reaktion mit NH<sub>3</sub> in dem Zylinder **26** eingefangen. Das Nicht-Permeat HFPO Produkt wird durch eine trockene Kondensation in dem Zylinder **34** eingefangen, welcher an Stelle der Vorrichtung zur Zurückführung (der Recyclevorrichtung) der **Fig. 1** hinzugefügt worden ist. Der Test ist während einer Dauer von 3,5 Stunden geführt worden. Während der Dauer der ersten 10 Minuten wird ein Zuführungsdruck von 100 psig (700 kPa) angewandt, aber einige Anzeichen einer HFPO Kondensation und eines zufällig schwankenden (erratischen) Flusses werden bemerkt. Dies wird behoben, indem man den Zuführungsdruck auf 90 psig (620 kPa) absenkt und indem man eine ergänzende HFPO Erhitzung hinzufügt.

**[0048]** Gewichtsveränderungen bei den Tankbehältern der Zuführung, berichtigt um die Menge des für die Auffüllung des Systems erforderlichen Materials, zeigten eine gesamte Zuführung von 298,0 g HFPO und 5,0 g CO<sub>2</sub> für eine durchschnittliche Zusammensetzung der Zuführung von 1,6 Gew.-% CO<sub>2</sub>. Das eingefangene Permeat beträgt 2,6 g und das eingefangene Nicht-Permeat beträgt 290,0 g für eine gesamte Massenbilanz (Zuführung versus Zurückführung) von 96,6%. Kolorimetrische Tests werden an diesen Produkten ausgeführt, basierend auf der Beobachtung, dass das CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub> Reaktionsprodukt wasserklar im Verlaufe der Zeit bleibt, während das HFPO/NH<sub>3</sub> Reaktionsprodukt sich in Minuten zum schwachen Gelb und dann zum dunklen Gelb, Rot/Orange und eventuell zum Schwarzen während deiner Dauer von 24 Stunden verdunkelt. Diese Tests geben einen Hinweis darauf, dass das Permeat im Wesentlichen ganz aus CO<sub>2</sub> besteht mit weniger als 1% HFPO, und dass das Nicht-Permeat ein HFPO ist mit etwa 0,8 Gew.-% CO<sub>2</sub>, etwa eine 50% Verringerung. Direkte Infrarotmessungen geben einen Hinweis darauf, dass der CO<sub>2</sub> Gehalt des Nicht-Permeats unter 0,1 Gew.-% liegt, eine sogar noch größere Verringerung in dem CO<sub>2</sub> Gehalt.

### BEISPIEL 3

**[0049]** Dieses Beispiel stellt das Entfernen von CO<sub>2</sub> aus einem Gemisch von HFPO und CO<sub>2</sub> dar unter Verwendung einer Sammlung des Permeats durch eine Kondensation von flüssigem Stickstoff. Die in dem Beispiel 2 verwendete Vorrichtung ist verändert worden, um das Permeat in dem Zylinder **26** durch eine Kondensation von flüssigem Stickstoff zu sammeln, wodurch die Permeatseite der Membran in die Lage versetzt wird, unter einem Vakuum zu arbeiten. Im Vergleich zu Beispiel 2 werden verbesserte Ergebnisse vermerkt, vermutlich auf Grund der Arbeitsweise unter einem verminderten Druck. Das CO<sub>2</sub> in der Zuführung wird auf etwa 3,0 Gew.-% geschätzt. Das CO<sub>2</sub> in dem Permeat wird wieder auf über 99 Gew.-% geschätzt. Durch eine kolorimetrische Analyse wird das CO<sub>2</sub> in dem Nicht-Permeatprodukt auf etwa 0,6 Gew.-% geschätzt für eine angenäherte 80% Verringerung in dem CO<sub>2</sub> Gehalt mit einem vernachlässigbaren Verlust an HFPO. Direkte Infrarotmessungen geben einen Hinweis darauf, dass der CO<sub>2</sub> Gehalt des Nicht-Permeats unter 0,1 Gew.-% liegt, eine sogar noch größere Verringerung in dem CO<sub>2</sub> Gehalt.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur Entfernung von Kohlenstoffdioxid aus einer gesättigten Mischung aus Fluorkohlenwasserstoff-Kohlenstoffdioxid, welches den Schritt umfasst, der darin besteht jene Mischung aus Fluorkohlenwasserstoff-Kohlenstoffdioxid mit einer halbdurchlässigen Membran in Kontakt zu bringen, um mindestens einen Ausgangsstrom mit einer erhöhten Konzentration an Kohlenstoffdioxid und mindestens einen Ausgangsstrom mit einer verminderten Konzentration an Kohlenstoffdioxid zu bilden.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Fluorkohlenwasserstoff der Mischung aus Fluorkohlenwasserstoff-Kohlenstoffdioxid im Wesentlichen aus Fluorkohlenwasserstoffen besteht, welche kein Chlor enthalten.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem der Fluorkohlenwasserstoff ein Kohlenstoffatom aufweist.
4. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die Mischung aus Fluorkohlenwasserstoff Kohlenstoffdioxid einen Fluorkohlenwasserstoff enthält, welcher ausgewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Trifluormethan (HFC-23), Hexafluorethan (FC-116) und Hexafluorpropylenoxid (HFPO).
5. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die halbdurchlässige Membran eine Membran ist, welche aus-

gewählt wird aus der Gruppe bestehend aus Polyimidmembranen und Polyaramidmembranen.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem die halbdurchlässige Membran eine Polyimidmembran ist, welche in die Hauptgerüstkette des Polyimids eingebaute Phenylindanreste aufweist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem weniger als 3 Gew.-% Kohlenstoffdioxid in jener Mischung aus Fluorkohlenwasserstoff-Kohlenstoffdioxid vorhanden ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem weniger als 0,1 Gew.-% Kohlenstoffdioxid in jener Mischung aus Fluorkohlenwasserstoff-Kohlenstoffdioxid vorhanden ist.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, bei dem das Verfahren in einer oder in mehreren Phasen durchgeführt wird und bei dem die Temperatur, die während der Phase der Kontaktherstellung eingesetzt wird, in dem Bereich zwischen  $-50^{\circ}\text{C}$  und  $+150^{\circ}\text{C}$  liegt, und bei dem der Druckunterschied quer über die Membran hinweg bei mindestens 10 kPa liegt, wobei die Temperatur und der Druckunterschied so ausgewählt werden, dass sie mindestens 50% des vorhandenen  $\text{CO}_2$  dazu veranlassen in einer Phase entfernt zu werden.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

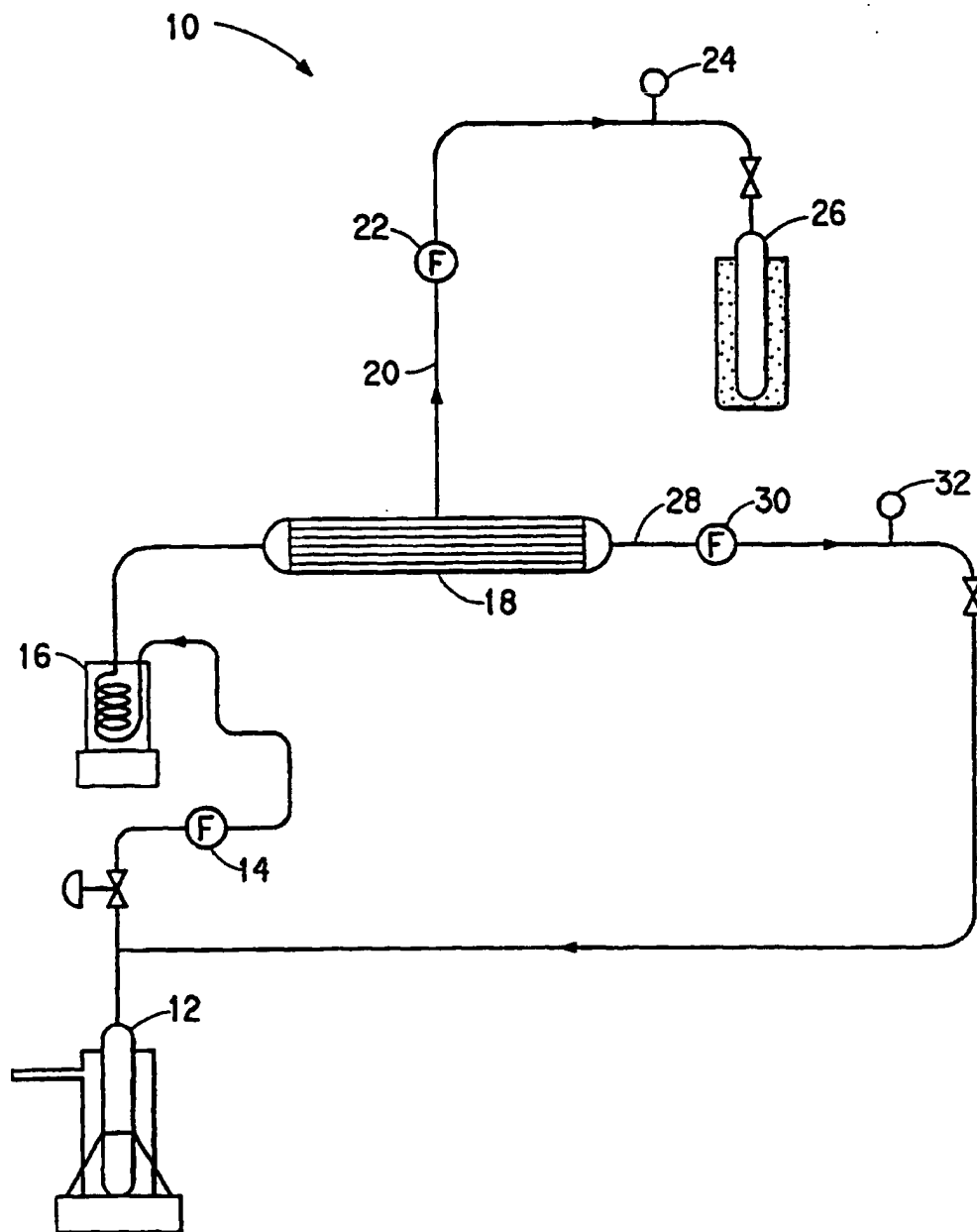


FIG. 1

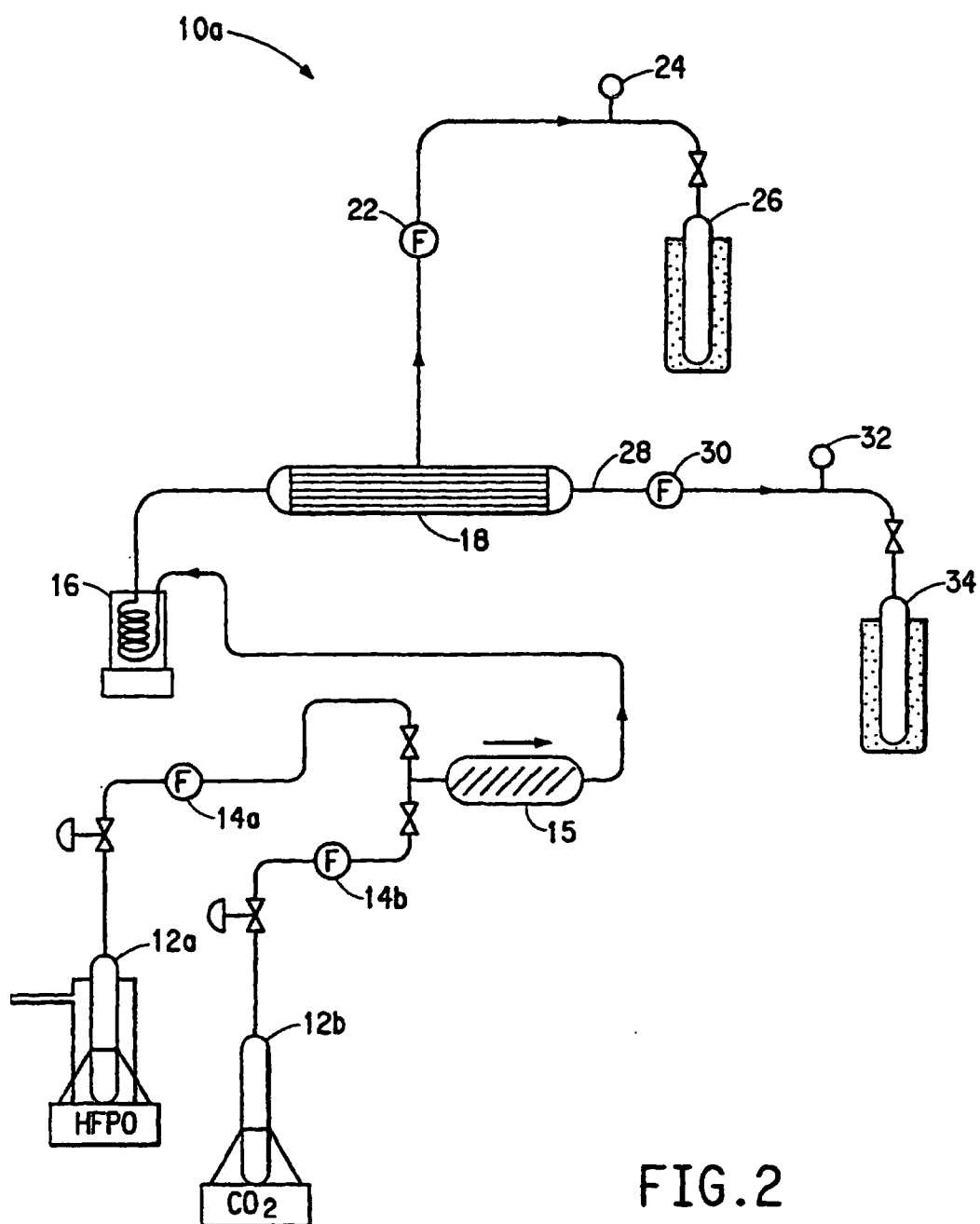


FIG.2