

12

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **89710014.5**

51 Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 25 B 3/04**

22 Anmeldetag: **15.03.89**

30 Priorität: **19.03.88 DE 3809296**  
**15.02.89 DE 3904475**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**27.09.89 Patentblatt 89/39**

84 Benannte Vertragsstaaten:  
**BE CH DE FR GB IT LI NL**

71 Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**Postfach 80 03 20**  
**D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)**

72 Erfinder: **Dapperheld, Steffen, Dr.**  
**Hofheimer Strasse 46**  
**D-6239 Kriftel (DE)**

54 **Verfahren zur Herstellung von ungesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen.**

57 Verfahren zur Herstellung von ungesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen der Formel  $R^1-CR^2=CR^2-R^2$ , in der  $R^1$  und  $R^2$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Fluor sind,  $R^2$  außerdem  $-C(R^1)_2-R^3$  ist, oder für zwei der Reste  $R^2$  die Gruppierung  $C(R^1)_2]_m-C(R^1)_2$  steht, durch Elektrolyse in Gegenwart bestimmter Onium-Verbindungen und Metallsalzen, wobei die Elektrolysezellen geteilt oder ungeteilt sind. Das Verfahren kann kontinuierlich und diskontinuierlich unter Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck bis zu 10 bar bei Temperaturen von  $-40^\circ C$  bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten durchgeführt werden; die Stromdichte liegt dabei im Bereich von 1 bis  $600 \text{ mA/cm}^2$ . Die Kathode besteht im allgemeinen aus Kohlenstoffmaterial. Die erhaltenen Produkte eignen sich als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Fluor enthaltenden Polymeren.

## Beschreibung

## Verfahren zur Herstellung von ungesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von ungesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Elektrolyse in Gegenwart bestimmter Onium-Verbindungen und Metallsalzen.

5 Ungesättigte halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrafluoräthylen, Chlortrifluoräthylen, Vinylidenfluorid oder Hexafluorpropen haben vor allem für die Herstellung von Fluorkunststoffen und Inertflüssigkeiten große technische Bedeutung.

10 Halogenierte Olefine, insbesondere fluorhaltige Olefine, werden u.a. durch Decarboxylierung von Fluorcarbonsäuren, Pyrolyse von Chlorfluorkohlenwasserstoffen oder thermische bzw. basenkatalysierte Dehydrohalogenierung von wasserstoffhaltigen Halogenalkanen hergestellt.

Besonders reine Produkte liefert die Dehalogenierung von brom- oder chlorhaltigen Fluorkohlenwasserstoffen, die beispielsweise mit Zink in Methanol durchgeführt wird.

15 Da dieser Prozeß mit dem Anfall großer Mengen von Zinksalzen verbunden ist, wurden Verfahren entwickelt, das Zink elektrochemisch zu erzeugen und nach der Reaktion zu regenerieren. Ein solches Verfahren wird nach der Reaktionsgleichung



durchgeführt (DE-PS 28 18 066). Als Kathode dient eine Zink- bzw. eine Aluminiumplatte, jedoch sind auch andere Metallkathoden geeignet. Der Katholyt besteht aus  $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$ , Wasser, Zinkchlorid und einem anionischen Detergens.

20 In einer durch eine perfluorierte Kationenaustauscher-Membran geteilten Zelle wird bei 10 bis 15 V und einer Stromdichte von 55 mA/cm<sup>2</sup> elektrolysiert. An der Anode, die aus Platin besteht, wird Chlor entwickelt. Die Ausbeute an  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  beträgt bei einer Stromausbeute von 81,9 % ca. 90 %.

Das Verfahren ist aber unwirtschaftlich, da die Stromdichte für einen technischen Prozeß zu niedrig, die Spannung und damit der Energieverbrauch zu hoch und die Anoden aus Platin zu teuer sind.

25 Bekannt ist ferner die Dehalogenierung von organischen Halogenverbindungen wie  $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$  durch elektrochemisch abgeschiedene Metalle mit dehalogenierenden Eigenschaften wie Zn, Sb, As, Cd und Fe (veröffentlichte US-Anmeldung 762 873). Hierbei wird die Elektrolyse an Elektroden aus Kupfer in einer wäßrig-äthanolischen Lösung des Metallsalzes durchgeführt. Die Elektrolysezelle selbst ist nicht geteilt, es werden aber Anoden- und Kathodengas getrennt voneinander aufgefangen. Nachteilig an diesem Verfahren 30 ist vor allem die Verwendung von Kupfer als Anodenwerkstoff, denn Kupfer ist bekanntermaßen kein stabiles Material für Anoden, an denen Chlorid-Ionen zu Chlor oxidiert werden, wie es in einer ungeteilten Elektrolysezelle zwangsläufig der Fall ist. Zusätzlich ist die vorgeschlagene Elektrolysezelle für einen technischen Prozeß nicht geeignet und die Stromdichte zu niedrig, um eine wirtschaftliche Durchführung des Verfahrens zu gewährleisten.

35 Ein weiteres Verfahren arbeitet mit noch niedrigeren Stromdichten (SU-PS 520.342).  $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$  wird in wäßriger Emulsion in Gegenwart eines Emulgators an Graphit-Elektroden mit einer Stromdichte von 30 mA/cm<sup>2</sup> elektrolysiert. Man erhält ein reines Produkt in einer Ausbeute von 80 %.

40 Nachteilig ist bei diesem Verfahren die Verwendung des teuren und explosionsgefährlichen Leitsalzes  $\text{LiClO}_4$ . Außerdem tritt eine Schädigung der Kationenaustauscher-Membran auf, wenn die Elektrolyse in einer technischen Durchflußzelle, wie im Vergleichsbeispiel 1 beschrieben, durchgeführt wird.

45 Das Problem der Membranschädigung kann zwar durch die Verwendung von porösen keramischen Diaphragmen überwunden werden. In diesem Fall ist aber eine Vermischung des Anolyten und des Katholyten sowie des Anolyt- und des Katholytabgases zu erwarten, so daß zum einen das Olefin mit dem anodisch erzeugten Chlor reagiert, zum anderen sich aus Chlor und dem an der Kathode entstehenden Nebenprodukt Wasserstoff explosives Chlorknallgas bilden kann.

50 Keramische Diaphragmen werden in verschiedenen Verfahren eingesetzt (SU-PS 230.131, Zh. Prikl. Chim. 1978, Bd. 51, S. 701, 703). Die Elektrolyse von Chlorfluorkohlenwasserstoffen wie  $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl}_2$  oder  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl}$  zu Chlortrifluoräthylen und Tetrafluoräthylen kann in basischen oder neutralen Mischungen von Wasser und polaren organischen Lösungsmitteln wie Isopropanol, Aceton oder Dioxan durchgeführt werden. Bei Stromdichten von 17 bis 34 mA/cm<sup>2</sup> und Spannungen von 4 bis 9 V liegen die Stromausbeuten zwischen 53,3 und 21,7 %.

55 Zusätzlich zur Base KOH, die zur Neutralisation der entstehenden Salzsäure zugefügt wird und so einen unerwünschten Salzanfall verursacht, muß dem Katholyten, der aus 75 ml KOH-Lösung in Wasser und 75 ml Isopropanol besteht, noch ca. 0,15 g Bleinitrat pro Stunde zugeführt werden, um die Aktivität der Bleikathode zu erhalten.

Neben den Problemen, die mit der Verwendung von keramischen Diaphragmen verbunden sind, treten bei den beschriebenen Verfahren noch Korrosion oder Passivierung der Kathode auf. Durch die Zugabe von Basen und Bleinitrat-Lösungen zum Katholyten entstehen nicht nur salzhaltige, sondern auch schwermetallhaltige Abwässer.

60 Der Einsatz eines keramischen Diaphragmas wird auch in einer weiteren Literaturstelle zitiert (IT-OS 852.487). Als Kathode wird in diesem Verfahren das aus toxikologischen und verfahrenstechnischen Gründen für ein technisches Verfahren ungeeignete Metall Quecksilber bevorzugt. In einem Katholyten aus Wasser und wasserlöslichen Lösungsmitteln wie Dioxan oder Aceton und einem Puffersalz wie Kaliumacetat wird unter

Potentialkontrolle elektrolysiert.

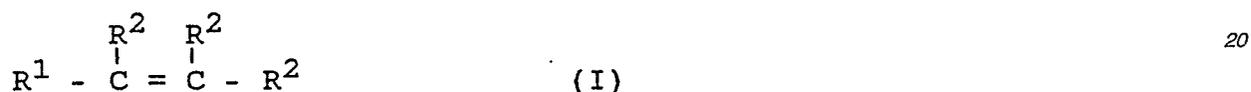
Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens wird durch den hohen Salzanfall im Abwasser, die Verwendung von Quecksilber und die aufwendige Kontrolle des Potentials der Kathode stark beeinträchtigt.

Bekannt ist auch die Elektrolyse von Halogenkohlenwasserstoffen zu Halogenolefinen an porösen, hydrophoben Kunststoff-Metall-Verbundelektroden aus z.B. Kupfer oder Zink, die in neutralem oder leicht basischen wäßrigem Medium oder in einem Elektrolyten aus 2-molarem Lithiumperchlorat in Wasser durchgeführt wird (SU-PS 702 702, Elektrochimya, 1986, Bd. 22, S. 1132, CA:105:180351; Zh. Prikl. Chim. 1986, Bd. 59, S. 1179, CA:105:31815). Neben dem zwangsläufigen Salzanfall und gegebenenfalls dem Einsatz von Lithiumperchlorat ist auch die Instabilität der Zn-Elektroden von Nachteil, da sie während der Elektrolyse hydrophil und schwammig werden.

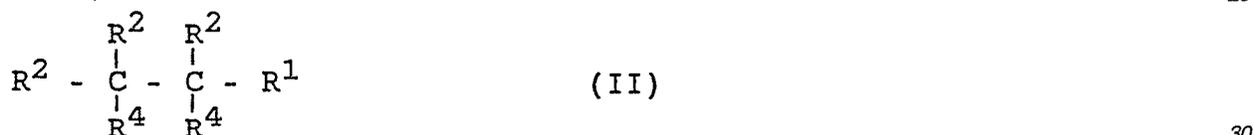
Es bestand daher die Aufgabe, ein wirtschaftliches Verfahren zur Enthaloogenierung von Chlorfluorkohlenwasserstoffen unter Bildung von Chlorfluor- bzw. Fluorolefinen zur Verfügung zu stellen, das nicht mit den Nachteilen der oben angeführten Verfahren, wie Passivierung oder Korrosion der Kathoden, Verwendung des toxischen Quecksilbers, Instabilität von Ionenaustauschermembranen, Gefahr der Chlor-Knallgasentwicklung, niedriger Stromdichte, niedriger Stromausbeute und hohem Salzanfall im Abwasser verbunden ist.

Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst.

Die Erfindung betrifft ein elektrochemisches Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel



das dadurch gekennzeichnet ist, daß A) eine Verbindung der Formel



in der

R<sup>1</sup> unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Fluor ist,

R<sup>2</sup> gleich R<sup>1</sup>, -C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>-R<sup>3</sup> ist, oder für zwei der Reste R<sup>2</sup> die Gruppierung [C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub>]<sub>m</sub>-C(R<sup>1</sup>)<sub>2</sub> steht,

R<sup>3</sup> gleich - (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-R<sup>5</sup>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CH<sub>2</sub>-R<sup>5</sup>, -(CF<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-CF<sub>2</sub>-R<sup>5</sup> oder C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, das teilweise oder vollständig fluoriert ist,

R<sup>4</sup> unabhängig voneinander Chlor, Brom oder Jod ist,

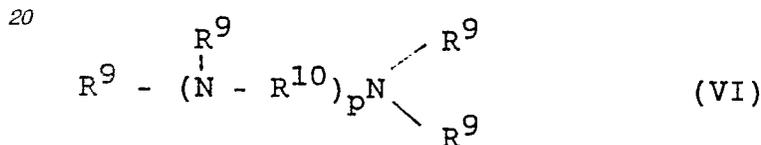
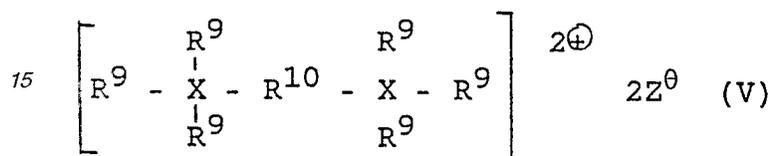
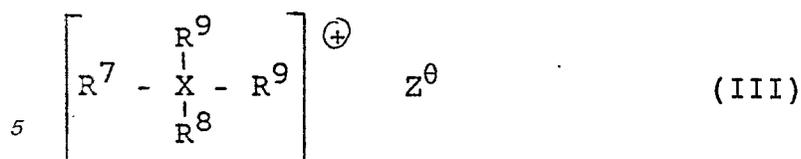
R<sup>5</sup> gleich R<sup>1</sup>, Brom, Jod, -CO-R<sup>6</sup> oder -SO<sub>2</sub>-R<sup>6</sup> ist,

R<sup>6</sup> gleich -OH, -O-Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, Fluor oder Chlor ist

m und n für sich gleich Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 bedeuten und mindestens ein R<sup>1</sup> Fluor ist

in einer geteilten oder ungeteilten Elektrolysezelle in Gegenwart von B) mindestens einer Onium-Verbindung, die mindestens ein Stickstoff- oder Phosphoratom enthält, und C) mindestens einem löslichen Metallsalz mit einer Wasserstoffüberspannung größer als 0,25 V, bezogen auf eine Stromdichte von 100 mA/cm<sup>2</sup>, in D) einem Elektrolyten und E) in Abwesenheit oder Gegenwart von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten, mindestens einer anorganischen und/oder organischen Säure und/oder deren Salze bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck von bis zu 10 bar bei einer Stromdichte von 1 bis 600 mA/cm<sup>2</sup> und einer Temperatur im Bereich von -40°C bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten an einer Kohlenstoffelektrode elektrolysiert wird. Vorzugsweise werden dabei in Komponente C) Salze der Metalle Blei (Pb), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Silber (Ag), Thallium (Tl) und Wismut (Bi) eingesetzt.

Die Onium-Verbindungen B) mit mindestens einem Stickstoff- oder Phosphoratom sind Verbindungen der nachfolgenden Formeln III bis VI.



25 in denen  
 X Phosphor oder Stickstoff,  
 R<sup>7</sup> Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und Aryl mit 6 bis 12 C-Atomen  
 bedeutet,  
 30 R<sup>8</sup> gleich R<sup>7</sup> ist oder -(R<sup>7</sup>-O)<sub>p</sub>R<sup>7</sup> bedeutet,  
 R<sup>9</sup> gleich R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> ist oder -CH<sub>2</sub>(Y)<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>- bedeutet,  
 R<sup>10</sup> -(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, -CH<sub>2</sub>[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>]<sub>q</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- ist,  
 p eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist,  
 q Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,  
 35 Y Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder -CH<sub>2</sub>- und  
 Z -OH oder ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeutet. Diese Säuren sind  
 beispielsweise die verschiedenen Halogenwasserstoffsäuren, Schwefelsäure, Salpetersäure, salpetrige  
 Säure, Phosphorsäure, H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, HBF<sub>4</sub>, HPF<sub>6</sub>, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure.

40 Ausgangsverbindungen der Formel (II) sind mehrfach halogenierte Alkylverbindungen, bevorzugt die  
 Dichloride, Dibromide oder Bromchlorid-Additionsprodukte entsprechender Olefine, die sich z.B. von  
 folgenden Olefinen ableiten: 1,1,2,2-Tetrafluoräthylen, 1,1,2-Trifluor-2-chloräthylen, 1,1,2-Trifluoräthylen, die  
 verschiedenen Dichlordifluor-, Difluor-, Difluorchlor-äthylene, 1,1,2-Trichlor-2-fluoräthylen, Fluoräthylen, die  
 verschiedenen Dichlorfluor- und Chlorfluoräthylene sowie Hexafluorpropen.

45 Die Verbindungen der Formel (II) werden in Konzentrationen von 1 % bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 50  
 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten D) in der ungeteilten Zelle bzw. des Katholyten D<sub>1</sub>)  
 in der geteilten Zelle eingesetzt.

50 Das erfindungsgemäße Verfahren wird in geteilten oder ungeteilten Zellen durchgeführt. Demzufolge  
 befinden sich in geteilten Zellen ein Katholyt D<sub>1</sub>) bzw. ein Anolyt D<sub>2</sub>), während in ungeteilten Zellen nur ein  
 Elektrolyt D) vorhanden ist. Für die Auslegung der Beschreibung und der Ansprüche ist diesen  
 Gegebenheiten Rechnung zu tragen. Zur Aufteilung der Zellen in Anoden- und Kathodenraum verwendet man  
 Ionenaustauschermembranen, insbesondere Kationenaustauschermembranen aus einem Polymeren wie  
 Polystyrol, vorzugsweise aus perfluorierten Polymeren mit Carboxyl- und/oder Sulfonsäuregruppen. Die  
 Verwendung von stabilen Anionenaustauschermembranen ist ebenfalls möglich.

55 Die Elektrolyse kann in allen üblichen Elektrolysezellen, beispielsweise in Becherglas- oder Platten- und  
 Rahmenzellen oder Zellen mit Festbett- oder Fließbettelektroden, durchgeführt werden. Es ist sowohl die  
 monopolare als auch die bipolare Schaltung der Elektroden anwendbar.

Es ist möglich, die Elektrolyse sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchzuführen.

60 Die Elektrolyse wird im allgemeinen an Kathoden aus Kohlenstoff durchgeführt. Als Kohlenstoffkathoden  
 können daher alle bekannten Kohle-Elektrodenmaterialien Verwendung finden, z.B. Elektrodengraphite,  
 imprägnierte Graphitwerkstoffe, poröse Graphite, Kohlefilze, glasartiger Kohlenstoff und auch Kohlenstoff-  
 Kunststoffverbundwerkstoffe. Als Kunststoffe werden bei den Verbundwerkstoffen z.B. Polytetrafluoräthylen,  
 Polyvinylidenfluorid eingesetzt. Als Anodenmaterial können alle bekannten Materialien verwendet werden, an  
 denen die korrespondierenden Anodenreaktionen ablaufen. Beispielsweise sind Blei, Bleidioxid auf Blei oder  
 65 anderen Trägern, Platin, mit Edelmetalloxiden (wie Rutheniumdioxid) dotiertes Titandioxid auf Titan für die  
 Sauerstoffentwicklung aus verdünnter Schwefelsäure geeignet. Kohlenstoff oder mit Edelmetalloxiden

dotiertes Titandioxid auf Titan sind beispielsweise zur Entwicklung von Chlor aus wäßrigen Alkalichlorid- oder wäßrigen oder alkoholischen Chlorwasserstoff-Lösungen geeignet.

Beim Arbeiten in geteilten Elektrolysezellen ist der Einsatz eines Anolyten D<sub>2</sub>) erforderlich. Geeignete Anolytflüssigkeiten sind wäßrige Mineralsäuren oder Lösungen ihrer Salze, beispielsweise verdünnte Schwefelsäure, Salzsäure, Natriumsulfat- oder Natriumchloridlösungen oder Lösungen von Chlorwasserstoff in Alkohol.

Als Reaktion an der Anode findet z.B. die Entwicklung von Halogen aus wäßrigen oder alkoholischen Alkalihalogenid- oder Halogenwasserstoff-Lösungen statt.

Der Elektrolyt D) in der ungeteilten oder der Katholyt D<sub>1</sub>) in der geteilten Zelle enthält die eingesetzte Verbindung der Formel (II) und besteht aus Wasser, einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln oder einem Gemisch von beiden. Beispiele für geeignete organische Lösungsmittel sind kurzkettige aliphatische Alkohole wie die verschiedenen Butanole; Dirole wie Propandiol, aber auch Polyäthylenglykole und deren Äther; Äther wie Tetrahydrofuran, Amide wie Hexamethylphosphorsäuretriamid, Nitrile wie Propionitril; Ketone wie Aceton; sowie Sulfolan oder Dimethylsulfoxid, bevorzugt aber Methanol, Äthanol, die verschiedenen Propanole, Äthylenglykol, Dioxan, N,N-Dimethylformamid und N-Methyl-2-pyrrolidon.

Unter den beschriebenen Bedingungen können mitunter Reaktionen zwischen dem organischen Lösungsmittel und dem gebildeten Halogen ablaufen, die zur Bildung von unerwünschten Nebenprodukten führen, wie beispielsweise der Bildung von Dichlordimethylether aus Methanol, Chlor und Chlorwasserstoff. Diese Nebenreaktionen können verhindert werden, indem in einem Elektrolyten D) bzw. Katholyten D<sub>1</sub>), einem Gemisch aus Wasser und mindestens einer organischen Säure und/oder mindestens einem Salz dieser Säure und das, mit Ausnahme des organischen Lösungsmittels, die übrigen beschriebenen Zusätze enthält, elektrolysiert wird.

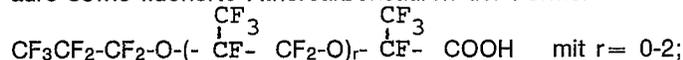
Dem Elektrolyten D) in der ungeteilten Zelle bzw. dem Katholyten D<sub>1</sub>) in der geteilten Zelle werden C) lösliche Salze von Metallen mit einer Wasserstoffüberspannung von mindestens 0,25 V, bezogen auf eine Stromdichte von 100 mA/cm<sup>2</sup>) in Konzentrationen von 10<sup>-5</sup> bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 10<sup>-3</sup> bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten, zugegeben.

Die bevorzugten Anionen dieser Salze sind Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> und PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>. Die Salze können direkt zugesetzt oder auch z.B. durch Zugabe von löslichen Oxiden oder Carbonaten in der Lösung erzeugt werden. Bei der Wahl der Anionen ist darauf zu achten, daß mit den Kationen der vorgenannten Metalle keine im Elektrolyten unlöslichen Verbindungen gebildet werden.

Zusätzlich zu C), den Metallsalzen, werden dem Elektrolyten bzw. dem Katholyten eine oder mehrere Verbindungen B) mit mindestens einem Stickstoff- oder Phosphoratom gemäß den Formeln (III) bis (VI) in Konzentrationen von 10<sup>-5</sup> bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 10<sup>-4</sup> bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge D) oder D<sub>1</sub>) zugesetzt.

Als Verbindungen der Formeln (III) bis (VI) eignen sich insbesondere Tetramethyl-, Tetraäthyl-, Tetrapropyl-, Tetrabutyl-ammonium oder -phosphonium-, Benzyl-, Octyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tetradecyl-, Hexadecyl-, Octadecyltrimethylammonium oder -trimethylphosphonium, Dioctyl-, Didecyl-, Didodecyl-, Ditetradecyl-, Dihexadecyl-, Dioctadecyldimethylammonium oder -dimethylphosphonium, Methyltrioctylammonium und deren Mischungen. Es können aber auch primäre, sekundäre und tertiäre Amine eingesetzt werden, aus denen im Verlauf der Elektrolyse die Oniumverbindungen gebildet werden. Die Art der Anionen der Verbindungen B) ist für das Verfahren ohne Belang, bevorzugt werden die Halogenid-, Sulfat-, Tetrafluorborat- und Hydroxid-Ionen.

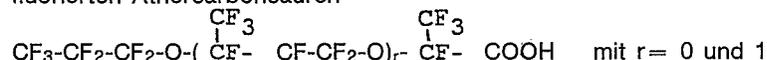
Zur Erhöhung der Leitfähigkeit können dem Katholyten in der geteilten Zelle oder dem Elektrolyten in der ungeteilten Zelle als Komponente E) mindestens eine anorganische und/oder organische Säure sowie deren Salze in Konzentrationen von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten zugesetzt werden. Als anorganische Säuren können Salz-, Bor-, Phosphor-, Schwefel- oder Tetrafluorborsäure verwendet werden, wobei jedoch den organischen Säuren der Vorzug gegeben wird. Als organische Säuren sind wasserlösliche Mono- oder Dicarbonsäuren, beispielsweise C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkancarbonsäuren, wie Ameisen-, Essig-, Propion-, Butter- oder Valeriansäure sowie halogenierte Säuren wie Chloressigsäure oder Trifluoressigsäure; Malon- oder Bernsteinsäure, Äthercarbonsäuren wie Methoxy- oder Äthoxyessigsäure sowie fluorierte Äthercarbonsäuren der Formel



C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkansulfonsäure wie Methan- und Äthansulfonsäure sowie halogenierte Säuren z.B. Trifluormethansulfonsäure; aromatische Sulfonsäuren wie Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure sowie C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkanphosphonsäure wie Methan- oder Äthanphosphonsäure geeignet.

Als Salze der genannten Säuren werden die Ammonium-, Natrium-, Kalium- und/oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Tetraalkylammonium-Salze verwendet.

Bevorzugt sind Ameisen-, Essig-, Chloressig-, Trifluoressig-, Propion- sowie die Methoxyessigsäure und die fluorierten Äthercarbonsäuren



sowie die Methan- und Äthansulfon- und -phosphonsäure und deren Salze.

Bei der Elektrolyse in ungeteilter Zelle können dem Elektrolyten Verbindungen zugesetzt werden, die bei einem negativeren Potential oxidiert werden als die freigesetzten Halogenionen, um das Entstehen des freien

Halogens zu vermeiden. Geeignet sind beispielsweise Verbindungen der Formeln (III) und (IV), bei denen als Anion Z Reste der Oxalsäure, der Methoxyessigsäure, der Glyoxylsäure, der Ameisensäure und/oder der Stickstoffwasserstoffsäure stehen, z.B. die Tetramethyl- und Tetraäthylammoniumverbindungen der genannten Säuren.

5 Im allgemeinen wird die Elektrolyse bei Atmosphärendruck durchgeführt. Da einige der geeigneten organischen Säuren bzw. deren Salze unter den beschriebenen Bedingungen, insbesondere bei tiefen Temperaturen, nicht genügend löslich sind und einige der Ausgangsprodukte sehr niedrige Siedepunkte besitzen, kann es erforderlich sein, die Elektrolyse unter erhöhtem Druck von bis zu 10 bar, vorzugsweise bis zu 7 und insbesondere bis zu 5 bar und gegebenenfalls erhöhter Temperatur durchzuführen. Die Stromdichte bei  
10 der Elektrolyse beträgt im allgemeinen 1 bis 600 mA/cm<sup>2</sup>, bevorzugt 10 bis 500 mA/cm<sup>2</sup>, insbesondere 20 bis 400 mA/cm<sup>2</sup>.

Die Elektrolysetemperatur liegt im Bereich von -40°C bis zur Siedetemperatur des eingesetzten Elektrolyten bzw. Katholyten, vorzugsweise bei -30°C bis 90°C, insbesondere bei -10° bis 80°C.

15 Die Elektrolyse unter erhöhtem Druck erlaubt es, die Siedetemperatur des Elektrolyten bzw. des Katholyten zu höheren Werten zu verschieben, um damit die Löslichkeit der Ausgangsverbindungen und der Säuren bzw. Salze zu verbessern.

Der pH-Wert des Elektrolyten kann über den genannten pH-Bereich zwischen 0 und 14 variiert werden.

Vorteilhaft ist aber die Elektrolyse bei einem pH-Wert von kleiner als 7, da unter diesen Bedingungen die eingesetzten Metall-Ionen keine schwerlöslichen Verbindungen bilden, die die Kationenaustauscher-Membran einer geteilten Zelle zerstören können. Die Elektrolyse wird insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 5  
20 und 0,2 durchgeführt.

Die Reaktionsprodukte verlassen die Elektrolyseanordnung im allgemeinen gasförmig bzw. unter erhöhtem Druck oder auch in kondensierter Form und werden in geeigneten Gefäßen, z.B. Kühlfallen, aufgefangen.

25 Die Aufarbeitung des Elektrolyten bzw. Katholyten, die Isolierung nicht gasförmiger Produkte, sowie die Rückgewinnung nicht umgesetzter Halogenfluorkohlenwasserstoffe erfolgt durch Extraktion und/oder Destillation in bekannter Weise. Die zugesetzten Metallsalze und die Verbindungen der Formeln (III) bis (VI) bzw. die in Elektrolyten bzw. Katholyten enthaltenen Säuren bzw. Salze können u.a. der Elektrolyse wieder zugeführt werden, da die Ausgangsprodukte und die entstandenen Halogenwasserstoffsäuren in den meisten Fällen niedriger sieden als die organischen Säuren und so leicht abgetrennt werden können. Die  
30 Halogenwasserstoffsäuren können dem Anolyten zugeführt werden, wo sie zu Halogen oxidiert werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltenen Produkte eignen sich als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Fluor enthaltenden Polymeren.

Für die nachfolgenden Beispiele wurden zwei Arten von Elektrolysezellen verwendet, wobei jedoch stets geteilte Zellen eingesetzt wurden.

35

#### Elektrolysezelle 1:

Sogenannte Umlaufzelle mit 0,02 m<sup>2</sup> Elektrodenfläche. Als Kathode wurde Elektrodengraphit oder imprägnierter Graphit (®Diabon N der Fa. Sigri, Meitingen, Deutschland) und als Anode imprägnierter Graphit oder eine Platinplatte verwendet. Anolyt: wäßrige 15 bis 35 %ige Salzsäure, gesättigte methanolische  
40 Salzsäure oder 0,5 bis 2 n wäßrige Schwefelsäure. Der Elektrodenabstand betrug 4 mm und als Abstandhalter wurden Netze aus Polyäthylen verwendet. Die Kationenaustauscher-Membran war eine Zwei- oder Einschichten-Membran aus einem Copolymerisat aus einem Perfluorsulfonyläthoxyvinyläther und Tetrafluoräthylen (Typ ®Nafion 324 oder 423 der Fa. DuPont, Wilmington, Dela., USA).

#### 45 Elektrolysezelle 2:

Unmantelte Glastopfzelle mit einem Volumen von 350 ml;  
Kathode (®Diabon N der Fa. Sigri, Meitingen, Deutschland);  
Anode: Platinnetz, Graphit- oder Bleiplatte (20 cm<sup>2</sup>);  
Kathodenfläche: 12 cm<sup>2</sup>; Elektrodenabstand: 1,5 cm;  
50 Anolyt: wie in Elektrolysezelle 1;  
Kationenaustauschermembran: Nafion 324;  
Stofftransport: durch Magnetrührer.

#### Beispiele

55

##### 1) Elektrolysezelle: 1

Ausgangskatholyt: 3 l Methanol, 200 ml verd. Salzsäure, 5 g [CH<sub>3</sub>(C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>)<sub>3</sub>N]<sup>⊕</sup>Cl<sup>⊖</sup>, 2 g Pb(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O und 710 g CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub>.

60 Im Verlauf der kontinuierlich betriebenen Elektrolyse wurden dem Katholyten portionsweise 2,2 kg CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub> und 4 g Bleiacetat zugesetzt. Das entstehende CF<sub>2</sub>=CFCl verließ den Elektrolyseraum im gasförmigen Zustand und wurde in Kühlfallen bei -78°C kondensiert.

Temperatur: 38 bis 25°C, Spannung: 9,5 bis 7 V,

Stromdichte: 250 mA/cm<sup>2</sup>, Durchfluß: 1400 l/h.

65 Nach einem Ladungsverbrauch von 331 Ah wurde die Elektrolyse unterbrochen und der Katholyt destillativ aufgearbeitet. 1150 g CF<sub>2</sub>Cl-CFCl<sub>2</sub> wurden zurückgewonnen. Das kondensierte Gas wurde

einer Kälte­destillation unterworfen. Ausbeute 636 g  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  (97,6 %). Die Stromausbeute betrug 88,4 %.

**2) Elektrolysezelle: 1**

Ausgangskatholyt: 2 l Äthanol, 200 ml konzentrierte Salzsäure, 2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+\text{Br}^-$ , 600 g  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$ .

Temperatur: 28 bis 23° C, Spannung: 12 bis 9,5 V,

Stromdichte: 200 mA/cm<sup>2</sup>, Durchfluß 1000 l/h.

Nach einem Ladungsverbrauch von 132 Ah wurden nach destillativer Reinigung 179 g  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  (99 %) erhalten. Die Stromausbeute betrug 67 %.

**3) Elektrolysezelle 2, Ausgangskatholyt: 150 ml Dimethylformamid, 10 ml konzentrierte Salzsäure, 0,5 g  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , 0,5 g  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+\text{Cl}^-$ , 70 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFClBr}$**

Temperatur: 40 bis 28° C, Spannung: zu Beginn 47 V, dann absinkend auf 16 V, Stromdichte: 250 mA/cm<sup>2</sup>.

Nach einem Ladungsverbrauch von 9 Ah wurden 17,1 g  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  (99,3 %) nach destillativer Reinigung erhalten. 29,6 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFBrCl}$  wurden wiedergewonnen. Die Stromausbeute lag bei 85,3 %.

**4) Elektrolysezelle 2, mit der Änderung, daß Anoden- und Kathodenraum durch eine Anionenaustauscher-Membran vom Typ <sup>®</sup>Neosepta AB-4T, der Fa. Tokuyama-Soda, Tokuyama-City, Japan, voneinander abgetrennt werden.**

Ausgangskatholyt: 200 ml Methanol, 20 ml konzentrierte Salzsäure, 1 g.  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , 2 g  $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})_2\text{N}(\text{CH}_3)_2]^+\text{Cl}^-$ , 70 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFClBr}$ .

Temperatur: 20 bis 22° C, Spannung: 10 bis 11 V,

Stromdichte: 167 mA/cm<sup>2</sup>.

nach einem Ladungsverbrauch von 8 Ah wurden bei einem Umsatz von 35,6 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFBrCl}$  nach der Destillation 15 g (99,3 %)  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  erhalten.

**5) Elektrolysezelle 2, mit der Änderung, daß eine Kationenaustauscher-Membran aus nicht fluorierten Polymeren vom Typ <sup>®</sup>Selemion LMV/CHR der Fa. Asahi Glass, Tokyo, Japan verwendet wurde.**

Ausgangskatholyt: 150 ml Methanol, 10 ml  $\text{HBF}_4$  (50 % in Wasser), 0,5 g  $\text{AgNO}_3$ , 1 g  $[(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{Br}^-$ , 70 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFClBr}$ .

Temperatur: 20 bis 25° C, Spannung: 10 bis 12 V,

Stromdichte: 167 mA/cm<sup>2</sup>.

Nach einem Ladungsverbrauch von 8 Ah und einem Umsatz von 35,5 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFClBr}$  wurden nach der Destillation 14,1 g (92,8 %)  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  erhalten.

**6) Elektrolysezelle 2:**

Ausgangskatholyt: 150 ml Dioxan, 50 ml N,N-Dimethylformamid, 15 ml  $\text{HBF}_4$  (50 % in Wasser), 1 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+\text{HSO}_4^-$ , 0,5 g  $\text{TiCl}_4$ , 70 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFBrCl}$ .

Temperatur: 35 bis 30° C, Spannung: 40 bis 20 V,

Stromdichte: 250 mA/cm<sup>2</sup>.

Nach einem Ladungsverbrauch von 11,5 Ah und einem Umsatz von 35 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFClBr}$  wurden nach destillativer Reinigung 14 g (94,2 %)  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  erhalten.

**7) Elektrolysezelle 1, mit der Änderung, daß die Anode aus glasartigem Kohlenstoff (<sup>®</sup>Sigradur K, der Fa. Sigri, Meitingen, Deutschland) bestand. Als Anolytflüssigkeit diente eine 25 %ige Lösung von  $\text{HBF}_4$  in Wasser.**

Ausgangskatholyt: 3 l Methanol, 200 ml verd. Salzsäure, 2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 3 g  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}]^+\text{Cl}^-$ , 1000 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CHFCl}$ .

Während der Elektrolyse wurden noch 835 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CHFCl}$  zum Katholyten gegeben. Das Elektrolyseprodukt wurde kontinuierlich in Kühlfallen bei -78° C aufgefangen.

Temperatur: 36 bis 49° C, Spannung : 9,5 bis 8 V,

Stromdichte: 250 mA/cm<sup>2</sup>, Durchfluß: 1500 l/h

Nach einem Ladungsverbrauch von 476 Ah wurde die Elektrolyse unterbrochen und der Katholyt destillativ aufgearbeitet. 194 g  $\text{CF}_2\text{Br}-\text{CFHCl}$  wurden zurückgewonnen. Man erhielt 680 g  $\text{CF}_2 = \text{CFH}$  (Ausbeute: 99 %). Die Stromausbeute betrug 93,9 %.

**8) Elektrolysezelle 1:**

Ausgangskatholyt: 2,5 l Äthanol, 200 ml konzentrierte Salzsäure, 500 g  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$ , 1 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+\text{Br}^-$ .

Temperatur: 28 bis 46° C, Spannung: 13 bis 7,5 V,

Stromdichte: 200 mA/cm<sup>2</sup>, Durchfluß: 500 l/h

Während der Elektrolyse wurde das Produkt bei einem Unterdruck von 400 mbar kontinuierlich aus dem Katholyten abdestilliert.

Nach einem Ladungsverbrauch von 300 Ah wurden 263 g (86,9 %)  $\text{CF}_2 = \text{CCl}_2$  erhalten und aus dem Katholyten 35 g  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_3$  zurückgewonnen.

**9) Elektrolysezelle 2:**

Ausgangselektrolyt: 180 ml Methanol, 5 g  $[(\text{CH}_3)_4\text{P}]^+\text{BF}_4^-$ , 20 g  $\text{CF}_3-\text{CFBr}-\text{CF}_2\text{Br}$ , 0,7 g  $\text{CuSO}_4$ .

Temperatur: 30 bis 48° C, Spannung: 28 bis 10 V,

Stromdichte: 166 mA/cm<sup>2</sup>.

Nach einem Ladungsverbrauch von 2,87 Ah wurden 5,8 g (72,5 %)  $\text{CF}_3 = \text{CF}-\text{CF}_2$  erhalten.

**10) Elektrolysezelle 2:**

28,7 g  $\text{CCl}_3\text{-CFCl-CFCl}_2$ , 200 ml Methanol, 0,5 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 4 g  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ .  
 Stromdichte: 170 mA/cm<sup>2</sup>, Spannung: 60 V zu Beginn, dann absinkend auf 9 V, Temperatur: 30° C.  
 Nach einem Ladungsverbrauch von 22,2 Ah wurde der Katholyt mit 500 ml Wasser versetzt und mit

5 5,97 g  $\text{CCl}_3\text{CFCl-CCl}_3$   
 15,41 g (89,9 %)  $\text{CCl}_2=\text{CF-CFCl}_2$   
 0,09 g  $\text{ClFC}=\text{CF-CCl}_3$   
 0,07 g  $\text{HFC}=\text{CF-CCl}_3$   
 0,09 g  $\text{CHCl}_2\text{-CFCl-CFCl}_2$

10 **11) Elektrolysezelle 2:**

Ausgangskatholyt: 20 g  $\text{CF}_2\text{Br-CFBr-CH}_2\text{-CH}_3$ , 100 ml Methanol, 2 g  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ , 0,5 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{\oplus}\text{HSO}_4^{\ominus}$ , 0,2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ladungsverbrauch: 4,93 Ah, Temperatur: 40 bis 24° C,  
 Stromdichte: 164 bis 41 mA/cm<sup>2</sup>, Spannung: 13 bis 4,5 V

15 Aufarbeitung wie im Beispiel 10.

Elektrolyseergebnis:

0,8 g  $\text{CF}_2\text{Cl-CFBr-CH}_2\text{-CH}_3$   
 8,3 g (79,6 %)  $\text{CF}_2=\text{CF-CH}_2\text{-CH}_3$

**12) Elektrolysezelle 2:**

20 Ausgangskatholyt: 10 g  $\text{CF}_2\text{Br-CFCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$ , 100 ml Methanol, 2 g  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ , 0,5 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$ , 0,2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ladungsverbrauch: 2,1 Ah, Temperatur: 12 bis 10° C,  
 Stromdichte: 41 mA/cm<sup>2</sup>, Spannung: 9 bis 7,2 V.

Aufarbeitung wie im Beispiel 10.

25 Elektrolyseergebnis:

0,1 g  $\text{CF}_2\text{Br-CFCl-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$   
 2,73 g (67,7 %)  $\text{CF}_2=\text{CF-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Br}$

**13) Elektrolysezelle 2:**

30 Ausgangskatholyt: 10 g  $\text{CF}_2\text{Br-CFCl-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{-Br}$ , 100 ml Methanol, 2 g  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ , 0,5 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{\oplus}\text{HSO}_4^{\ominus}$ , 0,2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Ladungsverbrauch: 1,66 Ah, Temperatur: 17 bis 15° C,  
 Stromdichte: 82 bis 41 mA/cm<sup>2</sup>, Spannung: 13 bis 7 V.

Aufarbeitung wie im Beispiel 10.

35 Elektrolyseergebnis:

0,49 g  $\text{CF}_2\text{Br-CFCl-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{Br}$   
 4,9 g (75 %)  $\text{CF}_2=\text{CF-(CH}_2)_3\text{-CH}_2\text{Br}$

**14) Elektrolysezelle 2:**

40 Ausgangskatholyt: 200 ml Isopropanol, 100 ml N,N-Dimethylformamid, 80 ml Wasser, 8 g  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^{\oplus}\text{O-SO}_2\text{-OCH}_3^{\ominus}$ , 1,6 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 20 g  $\text{CF}_2\text{Cl-CFCl-CF}_2\text{Cl}$ .

Temperatur: 46 bis 35° C, Stromdichte: 166 bis 83 mA/cm<sup>2</sup>,  
 Spannung: 20 bis 6 V, Ladungsverbrauch: 4,32 Ah.

Während der Elektrolyse wurden 6,9 g Kondensat in einer Kühlfalle aufgefangen. Noch im Katholyten gelöstes Produkt wurde unter vermindertem Druck (40° C, 400 mbar) gewonnen. Man erhielt insgesamt 7,8 g (87,1 %)  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}=\text{CF}_2$  mit einem Siedepunkt von 7,5° C.

45 **15) Elektrolysezelle 1:**

Ausgangskatholyt: 1000 ccm Essigsäure (100%), 500 g Natriumacetat, 3000 ccm Wasser, 1000 g  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ , 2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 2 g  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{15})_3\text{N}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ .

Temperatur: 35-45° C, Stromdichte: 200 mA/cm<sup>2</sup>, Spannung: 10-9 V,  
 Durchfluß: 400 l/h, pH-Wert: 4,2,

50 Das entstehende  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  verließ den Kathodenraum gasförmig und wurde in Kühlfallen bei -78° C kondensiert.

Nach einem Ladungsverbrauch von 195 Ah und einer Wasserstoffentwicklung von 6,6 Litern wurde die Elektrolyse abgebrochen und 351 g nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aus dem Katholyten destillativ zurückgewonnen.

55 Das kondensierte Gas wurde einer Kälte-destillation unterworfen, wobei 372 g (95,1 %)  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  erhalten wurde.

Die Stromausbeute betrug 87,8 %.

**16) Elektrolysezelle 1:**

60 Ausgangskatholyt: 2000 ccm Essigsäure (100%), 2000 ccm Wasser, 500 ccm HCl konz., 1550 g  $\text{CF}_2\text{Cl-CF}_2\text{Cl/CF}_3\text{-CFCl}_2$  (Mischungsverhältnis 82/18), 2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  2 g  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{15})_3\text{N}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ .

Temperatur: 0-5° C, Stromdichte: 200 mA/cm<sup>2</sup>, Spannung: 11-9 V,  
 Durchfluß: 400 l/h.

65 Das Produkt verließ den Katholyten im gasförmigen Zustand. Mitgerissenes Ausgangsprodukt und gebildetes Nebenprodukt wurden in zwei hintereinandergeschalteten Kühlfallen bei -78° C kondensiert.

Das Produkt ließ sich in einer Kühlfalle bei  $-196^{\circ}\text{C}$  auffangen.

Nach einem Ladungsverbrauch von 262 Ah und einer Wasserstoffentwicklung von 40,3 Litern wurde die Elektrolyse abgebrochen und der Katholyt destillativ aufgearbeitet. Der Inhalt der Kühlfallen wurde einer Kälteedestillation unterworfen. Insgesamt wurden erhalten: 192,7 g  $\text{CF}_2=\text{CF}_2$  (Ausbeute: 80,2 %, bezogen auf umgesetztes  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$ ), 956 g Ausgangsprodukt und 100 g  $\text{CF}_3-\text{CHClF}$ .

#### 17) Elektrolysezelle 1

Ausgangskatholyt:

500 g  $\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{CF}_2-\text{O}-\overset{\text{CF}_3}{\underset{|}{\text{CF}}}-\text{COOH}$ , 1000 g Wasser, 600 g  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ , 2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$ , 1 g  $[\text{CH}_3(\text{C}_8\text{H}_{15})_3\text{N}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$   
Temperatur:  $25-45^{\circ}\text{C}$ , Stromdichte:  $200\text{ mA/cm}^2$ , Spannung: 14 - 12 V, Durchfluß: 400 l/h, pH-Wert: 1,4-0,6

Das entstehende  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  verließ den Kathodenraum gasförmig und wurde in Kühlfallen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  kondensiert.

Nach einem Ladungsverbrauch von 102 Ah und einer Wasserstoffentwicklung von 82,1 Litern wurde die Elektrolyse abgebrochen und 420 g nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aus dem Katholyten destillativ zurückgewonnen.

Die Menge des kondensierten Gases betrug 97 g (Ausbeute 87,8 %). Die Stromausbeute war 43,2 %.

#### 18) Elektrolysezelle 1

Ausgangskatholyt: 350 g Methansulfonsäure (70 % in Wasser), 300 g 20 % KOH-Lösung, 1000 ml Wasser, 300 g  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ , 2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 1 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{P}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$  Temperatur:  $30-45^{\circ}\text{C}$ , Spannung: 12-9 V, Stromdichte:  $150\text{ mA/cm}^2$ , Durchfluß: 400 l/h, pH-Wert: 0,8-0,2.

Das entstehende  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  verließ den Kathodenraum gasförmig und wurde in Kühlfallen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  kondensiert. Im Verlauf der Elektrolyse wurden zum Katholyt 110 g/h, d.h. insgesamt 600 g  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  nachdosiert. Nach einem Ladungsverbrauch von 162 Ah und einer Wasserstoffentwicklung von 5,1 Litern wurde die Elektrolyse abgebrochen und 674 g nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aus dem Katholyten destillativ zurückgewonnen.

Das kondensierte Gas wurde einer Kälteedestillation unterworfen. Ausbeute 285 g  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  (81,8 %). Die Stromausbeute betrug 76,14 %.

#### 19) Elektrolysezelle 1:

Ausgangskatholyt: 1000 g Chloressigsäure, 500 g Natriumchloracetat, 2000 ml Wasser, 200 g  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ , 2 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 5 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{\oplus}\text{Cl}^{\ominus}$  Temperatur:  $25-45^{\circ}\text{C}$ , Spannung: 8-6,3 V, Stromdichte:  $200\text{ mA/cm}^2$ , Durchfluß: 3100 l/h, pH-Wert: 4,45-0,5

Das entstehende  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  verließ den Kathodenraum gasförmig und wurde in Kühlfallen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  kondensiert.

Während der Elektrolyse wurden 200 g/h d.h. insgesamt 2000 g  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  zum Katholyten gegeben. Nach einem Ladungsverbrauch von 402 Ah und einer Wasserstoffentwicklung von 19,3 Litern wurde die Elektrolyse abgebrochen und 903 g nicht umgesetztes Ausgangsprodukt aus dem Katholyten destillativ zurückgewonnen.

Das kondensierte Gas wurde einer Kälteedestillation unterworfen. Ausbeute 668 g  $\text{CF}_2=\text{CFCl}$  (81,7 %). Die Stromausbeute betrug 72,7 %.

#### Vergleich 1)

In der Elektrolysezelle 1 wurde ein Ausgangskatholyt aus 2,5 kg Wasser, 100 g konzentrierter Salzsäure, 808 g  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$  und 1 g des kationenaktiven Emulgators <sup>(R)</sup>Dodigen 1490 (Hoechst AG, Frankfurt a.M., Bundesrepublik Deutschland) elektrolysiert. Temperatur: 30 bis  $34^{\circ}\text{C}$ , Spannung: 5,5 bis 8 V, Stromdichte:  $150\text{ mA/cm}^2$ , Durchfluß 750 bis 1300 l/h.

An einer Anode aus Elektrodengraphit wurde konzentrierte Salzsäure in Wasser zu Chlor oxidiert. Anoden- und Kathodenraum waren getrennt durch eine Kationenaustauscher-Membran vom Typ Nafion 324.

Zu Beginn der Elektrolyse lag die Spannung bei 5,5 V. Nach einem Ladungsverbrauch von 45 Ah war die Spannung auf 7,1 V gestiegen und stieg weiter um ca. 0,1 V pro Minute. 74 % der Ladung wurden für die Entwicklung von Wasserstoff aus Protonen verbraucht.

Nach Abbruch der Elektrolyse wurde festgestellt, daß die Kationenaustauscher-Membran sehr stark geschädigt war.

#### Vergleich 2)

Elektrolysezelle 1

Ausgangskatholyt: 2000 ml Methanol, 100 ml konzentrierte Salzsäure, 500 g  $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$

Temperatur: 31 bis  $34^{\circ}\text{C}$ , Stromdichte:  $200\text{ mA/cm}^2$ ,

Spannung: 8 bis 7,5 V, Durchfluß 500 l/h.

Der Anteil der Ladung, der für die Entladung von Protonen zu Wasserstoff verbraucht wurde, stieg von 28 % innerhalb einer Stunde auf 65 %. Nach Zugabe von 1 g  $\text{Pb}(\text{OCOCH}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  zum Katholyten verminderte sich die Wasserstoffentwicklung auf einen Anteil von 37 %, der innerhalb von 15 Minuten auf 47 % anstieg. Nach Zugabe von 2 g  $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^{\oplus}\text{Br}^{\ominus}$  wurden nur noch 14 % der Ladung für die Entwicklung von Wasserstoff verbraucht.

Nach einem Ladungsverbrauch von 216 Ah wurden 238 g (92 %)  $\text{CF}_2 = \text{CFCl}$  erhalten.

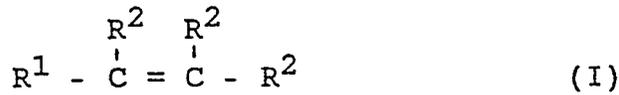
Aus dem Vergleich 2 ist ersichtlich, daß erst die Verwendung von Kohlenstoffkathoden unter Einsatz einer Kombination von Metallsalzen und Verbindungen der Formeln (III) bis (VI) eine wirtschaftliche Durchführung der Elektrolyse ermöglicht.

5

### Patentansprüche

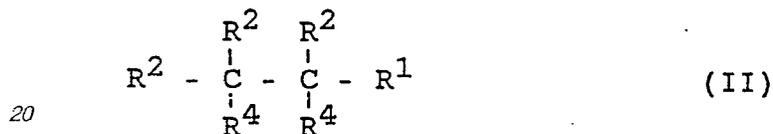
1) Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel

10



15

dadurch gekennzeichnet, daß A) eine Verbindung der Formel



20

in der

$\text{R}^1$  unabhängig voneinander Wasserstoff, Chlor oder Fluor ist,

$\text{R}^2$  gleich  $\text{R}^1$ ,  $-\text{C}(\text{R}^1)_2-\text{R}^3$  ist, oder für zwei der Reste  $\text{R}^2$  die Gruppierung  $[\text{C}(\text{R}^1)_2]_m-\text{C}(\text{R}^1)_2$  steht,

25

$\text{R}^3$  gleich  $-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_2-\text{R}^5$ ,  $-(\text{CF}_2)_n-\text{CH}_2-\text{R}^5$ ,  $-(\text{CF}_2)_n-\text{CF}_2-\text{R}^5$  oder  $\text{C}_1-\text{C}_{12}$ -Alkyl, das teilweise oder vollständig fluoriert ist,

$\text{R}^4$  unabhängig voneinander Chlor, Brom oder Jod ist,

$\text{R}^5$  gleich  $\text{R}^1$ , Brom, Jod,  $-\text{CO}-\text{R}^6$  oder  $-\text{SO}_2-\text{R}^6$  ist,

$\text{R}^6$  gleich  $-\text{OH}$ ,  $-\text{O}$ -Alkyl mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkylrest, Fluor oder Chlor ist

30

m und n für sich gleich Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 12, vorzugsweise 1 bis 6 bedeuten und mindestens ein  $\text{R}^1$  Fluor ist

in einer geteilten oder ungeteilten Elektrolysezelle in Gegenwart von B) mindestens einer Onium-Verbindung, die mindestens ein Stickstoff- oder Phosphoratom enthält, und C) mindestens einem löslichen Metallsalz mit einer Wasserstoffüberspannung von größer als 0,25 V, bezogen auf eine Stromdichte 100  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , in D) einem Elektrolyten und E) in Abwesenheit oder Gegenwart von 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten, mindestens einer anorganischen und/oder organischen Säure und/oder deren Salze bei Atmosphärendruck oder bei erhöhtem Druck von bis zu 10 bar bei einer Stromdichte von 1 bis 600  $\text{mA}/\text{cm}^2$  und einer Temperatur im Bereich von  $-40^\circ\text{C}$  bis zur Siedetemperatur des Elektrolyten an einer Kohlenstoffelektrode elektrolysiert wird.

40

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente C) Salze der Metalle Blei (Pb), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Silber (Ag), Thallium (Tl) und Wismut (Bi) eingesetzt werden, wobei die Anionen  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  und  $\text{PO}_4^{3-}$  darstellen.

35

3) Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysetemperatur  $-30$  bis  $90^\circ\text{C}$ , insbesondere  $-10$  bis  $80^\circ\text{C}$ , die Stromdichte 10 bis 500  $\text{mA}/\text{cm}^2$ , insbesondere 20 bis 400  $\text{mA}/\text{cm}^2$  und der Druck bis zu 7 bar, insbesondere bis zu 5 bar beträgt.

45

4) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindungen der Formel (II) die Dichloride, Dibromide oder Bromchlorid-Additionsprodukte entsprechender Olefine eingesetzt werden.

50

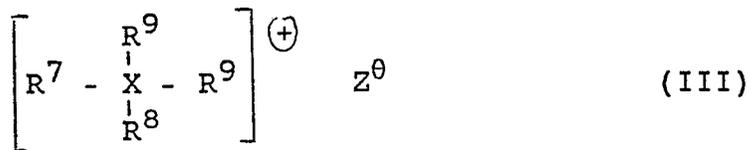
5) Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Dichloride, Dibromide oder Bromchlorid-Additionsprodukte von 1,1,2,2-Tetrafluoräthylen, 1,1,2-Trifluor-2-chloräthylen, 1,1,2-Trifluoräthylen, den verschiedenen Dichlordifluor-, Difluor-, Difluorchlor-äthylenen, 1,1,2-Trichlor-2-fluoräthylen, Fluoräthylen, den verschiedenen Dichlorfluor- und Chlorfluoräthylenen sowie Hexafluorpropen eingesetzt werden.

55

6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Oniumverbindungen B) Verbindungen der Formeln

60

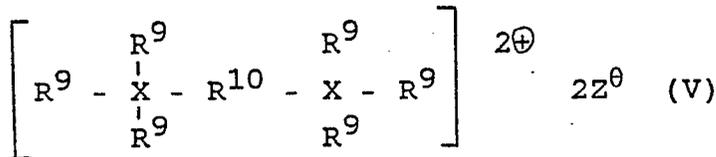
65



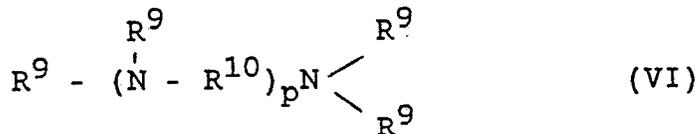
5



10



15



20

in denen

25

X Phosphor oder Stickstoff,

R<sup>7</sup> Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl mit 1 bis 18 C-Atomen im Alkylrest und Aryl mit 6 bis 12 C-Atomen bedeutet,R<sup>8</sup> gleich R<sup>7</sup> ist oder -(R<sup>7</sup>-O)<sub>p</sub>R<sup>7</sup> bedeutet,R<sup>9</sup> gleich R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> ist oder -CH<sub>2</sub>(Y)<sub>q</sub>CH<sub>2</sub>- bedeutet,

30

R<sup>10</sup> - (CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>-, -CH<sub>2</sub>-[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>p</sub>]<sub>q</sub>-O- (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- ist,

p ist eine ganze Zahl von 1 bis 12 ist und

q ist Null oder eine ganze Zahl von 1 bis 6,

Y Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel oder -CH<sub>2</sub>- und

Z -OH oder ein Anion einer anorganischen oder organischen Säure bedeutet, eingesetzt werden.

35

7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Kohlenstoffelektrode Elektrodengraphit, imprägnierter Graphit, poröser Graphit, Kohlefilze, glasartiger Kohlenstoff oder Kohlenstoff-Kunststoffverbundwerkstoffe eingesetzt werden.

8) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt wird.

40

9) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in geteilten Elektrolysezellen durchgeführt wird, wobei ein Katholyt (D<sub>1</sub>) und ein Anolyt (D<sub>2</sub>) vorhanden sind.

10) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß Wasser und als Komponente E) 10 bis 50 Gew.-% mindestens einer organischen Säure und/oder deren Salze eingesetzt werden.

45

11) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als organische Säure Ameisensäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Methansulfonsäure, Methanphosphonsäure oder die fluorierten Äthercarbonsäuren

$$CF_3 - CF_2 - CF_2 - O - \left( \overset{CF_3}{|} CF - CF_2 O \right)_r - \overset{CF_3}{|} CF - COOH \quad \text{mit } r = 0 \text{ und } 1 \text{ eingesetzt werden.}$$

50

12) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Ammonium-, Natrium-, Kalium- oder Tetraalkylammoniumsalze mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest der Säuren E) eingesetzt werden.

13) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Elektrolyt D) bzw. als Katholyt (D<sub>1</sub>) mindestens ein organisches Lösungsmittel, Wasser oder ein Gemisch von beiden eingesetzt wird

55

14) Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Lösungsmittel Methanol, Äthanol, die verschiedenen Propanole, Äthylenglykol, Dioxan, N,N-Dimethylformamid und N-Methyl-2-pyrrolidon ist.

15) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen der Formel (II) in Mengen von 1 % bis 60 %, vorzugsweise 5 bis 50 %, bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten D) bzw. des Katholyten (D<sub>1</sub>) eingesetzt werden.

60

16) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Salze C) in Mengen von 10<sup>-5</sup> bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 10<sup>-3</sup> bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge des Elektrolyten oder Katholyten eingesetzt werden.

65

**EP 0 334 796 A1**

17) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindungen B) in Mengen von  $10^{-5}$  bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von  $10^{-4}$  bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge D) oder D<sub>1</sub>) zugesetzt werden.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
A	GB-A-2 135 669 (I.C.I.) * Insgesamt * ---	1	C 25 B 3/04
A	EP-A-0 241 685 (HOECHST) * Seite 8, Ansprüche * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 25 B 3
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 21-06-1989	Prüfer GROSELLER PH.A.
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ..... & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	