

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 931 856 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:

28.07.1999 Patentblatt 1999/30

(51) Int. Cl.⁶: **C25B 3/10**

(21) Anmeldenummer: **97122734.3**

(22) Anmeldetag: **01.06.1994**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

BE CH DE ES FR GB IT LI NL

(30) Priorität: **16.06.1993 DE 4319951**

(62) Dokumentnummer(n) der früheren Anmeldung(en)
nach Art. 76 EPÜ:

94108425.3 / 0 635 587

(71) Anmelder:

**BASF AKTIENGESellschaft
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:

- **Sopher, David, Dr.**
Stockton-on-Tees, Cleveland TS 169 EW (GB)

- **Gieseler, Andreas, Dr.**
67098 Bad Duerkheim (DE)
- **Hibst, Hartmut, Dr.**
69198 Schriesheim (DE)
- **Harth, Klaus, Dr.**
67317 Altleiningen (DE)
- **Jaeger, Peter, Dr.**
67271 Battenberg (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 30 - 10 - 1997 als
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62
erwähnten Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verfahren zur reduktiven Kupplung in einer Elektrolysezelle mit einer Kathode, bestehend aus einem Eisen-haltigen Kern und einem Blei-haltigen Überzug**

(57) Ein verbessertes Verfahren zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern, in einer Elektrolysezelle mit einer Kathode, bestehend aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen Überzug aus im wesentlichen Blei.

EP 0 931 856 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern, in einer Elektrolysezelle mit einer Kathode, bestehend aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen Überzug aus im wesentlichen Blei.

[0002] Die Verwendung von Bleikathoden in elektrochemischen Prozessen, z.B. bei der Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril zu Adipodinitril ("ADN"), ist bekannt. So beschreiben die US-A 3,193,481, US-A 3,193,482 und US-A 3,193,483 die elektrochemische Herstellung von ADN in einer geteilten Zelle, wobei als Kathode reines Blei eingesetzt wird. In Organic Electrochemistry, Edit. Baizer und Lund, Marcel Dekker, New York, 1984, 986, wird zur analogen Herstellung von ADN eine Kathode aus Blei, enthaltend 7 Gew.-% Antimon verwendet.

[0003] Die DE-A 2,338,341 beschreibt den Einsatz von reinen Bleikathoden in ungeteilten elektrochemischen Zellen zur Herstellung von ADN.

[0004] Der Nachteil der vorstehend genannten Elektroden besteht darin, daß, unabhängig davon, ob die Kathoden aus Blei oder einem anderen Material, beispielsweise Cadmium, aufgebaut sind, die Anoden und Kathoden während der Reaktion korrodieren und dabei störende Abbauprodukte produzieren, die u.a. zu Ablagerungen auf den Elektroden führen können. Insbesondere können diese Ablagerungen bei der Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril zu einer Abnahme der Selektivität hinsichtlich Adipodinitril und zu einer vermehrten Wasserstoffbildung führen. Es ist daher wichtig, Ablagerungen, hervorgerufen durch Elektrodenabbau, u.a. auf der Kathodenoberfläche, zu verhindern.

[0005] Eine Möglichkeit solche Ablagerungen zu verhindern, beschreibt die US-A 3,898,140, in deren Verfahren Ethylendiamintetraacetat ("EDTA") als Einschlußmittel eingesetzt wird. Die Verwendung von Trialkylolaminen mit dem gleichen Effekt beschreibt die GB-A 1,501,313.

[0006] Ein Nachteil solcher Einschlußmittel ist allerdings, daß die Bleikathode zu schnell verbraucht wird (JP-A 84/59888). Um diesen Nachteil zu umgehen, wurde vorgeschlagen, auf den Einsatz von Einschlußmitteln zu verzichten, indem man statt dessen den Elektrolyten kontinuierlich von Elektrodenabbauprodukten dadurch befreit, daß man ihn über eine Säule, enthaltend ein chelathaltiges Harz, leitet.

[0007] Eine Weiterentwicklung bei der Herstellung von ADN in einer ungeteilten elektrochemischen Zelle ist in der EP-A 270 390 beschrieben. In diesem Dokument wird als Kathode eine Bleilegierung beansprucht, enthaltend 1 Gew.-% oder weniger an Kupfer und Tellur. Nachteilig hierbei ist, daß die Elektrohydrodimerisierung in Gegenwart einer bestimmten Menge an Ethyltributylammoniumsalz erfolgen muß. Selbst unter diesen Bedingungen ist die Korrosionsrate noch zu hoch.

[0008] Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, eine Elektrode mit einer gegenüber aus Blei oder Bleilegierungen bestehenden Kathode erhöhten Beständigkeit gegen Korrosion zur Verfügung zu stellen. Insbesondere sollte hierdurch die Herstellung von Adipodinitril durch Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril wirtschaftlicher und umweltschonender gemacht werden.

[0009] Demgemäß wurde eine Elektrode, bestehend aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen Überzug aus im wesentlichen Blei, gefunden.

[0010] Ferner wurden Verfahren zur Herstellung dieser Elektrode, die Verwendung der erfindungsgemäßen Elektrode zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern sowie ein verbessertes Verfahren zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern gefunden.

[0011] Die erfindungsgemäße Elektrode besteht aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen Überzug aus im wesentlichen Blei.

[0012] Die Wahl des verwendeten Eisens ist nach den bisherigen Beobachtungen unkritisch. Für eine Reihe von Prozessen kann es jedoch von Vorteil sein, besonders korrosionsbeständige Eisenstähle einzusetzen.

[0013] Die Gestaltung der Elektroden ist ebenfalls unkritisch, so daß der Fachmann aus der Vielzahl der gängigen Elektrodenarten wie planparallele Platten, Rohre, Netze und Scheiben geeignete Elektrodenarten auswählen kann. Bevorzugt wählt man planparallele Platten.

[0014] Der elektrisch leitfähige Überzug besteht erfindungsgemäß im wesentlichen aus Blei. Neben Blei kann der Überzug noch weitere Elemente wie Kupfer, Silber, Selen, Tellur, Bismut und Antimon in Mengen bis zu 3,5 Gew.-%, bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,8 bis 1,5 Gew.-%, enthalten. Bevorzugt ist nach den bisherigen Beobachtungen ein Überzug mit folgender Zusammensetzung: 96,5 bis 99,5, vorzugsweise 98 bis 99,5 Gew.-% Blei, 0,3 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Kupfer, 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 2 Gew.-% Silber und/oder Bismut und/oder Selen und/oder Tellur und/oder Antimon.

[0015] Der elektrisch leitfähige Überzug kann nach den üblichen Verfahren aufgebracht werden. Besonders bevorzugt ist das Aufbringen durch Galvanisieren, d.h. elektrolytisch, und durch physikalische Depositionsverfahren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aufdampfen, Kathodenzerstäuben ("Sputtern", d.h. Metallbedampfung) oder Lichtbogenbeschichtung.

[0016] Der Vorgang des Galvanisierens ist hinreichend bekannt, z.B. aus "Modern Electroplating" (Editor: Lowenheim, J.Wiley, New York, 1974), so daß sich nähere Ausführungen hierzu erübrigen. Des weiteren ist nach den bishe-

rigen Beobachtungen die Art der Galvanisierbäder von untergeordneter Bedeutung.

[0017] Bevorzugt verwendet man ein Galvanisierbad mit einem Eisen- oder Stahlblech als Kathode und einem Bleistreifen als Anode, wobei die beiden Elektroden zweckmäßig parallel zueinander angeordnet sind (s. "Modern Electroplating").

[0018] Die Elektrolytlösung enthält üblicherweise das abzuscheidende Blei sowie gewünschtenfalls weitere Elemente in Form ihrer wasserlöslichen Salze.

[0019] Bevorzugt verwendet man als Elektrolytlösung eine wäßrige Kieselfluorwasserstoffsäure, eine wäßrige Fluoroborat- oder eine C₁-C₄-Alkansulfonsäure-Lösung wie Methan-, Ethan-, Propan- oder Butansulfonsäure-Lösung, bevorzugt Methansulfonsäure-Lösung.

[0020] Bei einem Fluoroboratbad besteht im allgemeinen die Elektrolytlösung im wesentlichen aus Bleifluoroborat. Zweckmäßig enthält die Elektrolytlösung noch übliche Hilfsstoffe wie Fluoroborsäure, Borsäure und übliche organische Zusätze wie ein Pepton, Resorcin oder Hydrochinon zur Erzielung feinkörniger glatter Niederschläge.

[0021] Die folgenden Konzentrationsangaben beziehen sich, soweit nicht anders vermerkt, auf 1 l Elektrolytlösung.

[0022] Üblicherweise setzt man dabei Bleifluoroborat in Konzentrationen im Bereich von 5 bis 500 g/l, vorzugsweise von 20 bis 400 g/l, ein. Fluoroborsäure setzt man im allgemeinen im Bereich von 10 bis 150, vorzugsweise von 15 bis 90 g/l ein. Borsäure verwendet man in der Regel im Bereich von 5 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 30 g/l. Übliche organische Zusätze setzt man im allgemeinen in Mengen im Bereich von 0,1 bis 5 g/l ein.

[0023] Die zusätzlich zum Blei möglichen weiteren Elemente wie Kupfer, Silber, Selen, Tellur, Bismut und/oder Antimon, setzt man zweckmäßig in Form ihrer Fluoroborat-Salze, Oxide, Hydroxide oder Carbonate in Konzentrationen im Bereich von 0,1 bis 10, vorzugsweise von 0,5 bis 10 g/l, ein.

[0024] Im Falle eines C₁-C₄-Alkansulfonsäurebades, insbesondere eines Methansulfonsäurebades, setzt man Blei üblicherweise in Form seines Salzes der Methansulfonsäure in Mengen im Bereich von 10 bis 200, vorzugsweise von 10 bis 60 g/l ein. Analog zum Fluoroboratbad enthält die Elektrolytlösung noch übliche Hilfsstoffe wie die entsprechende C₁-C₄-Alkansulfonsäure, in der Regel Methansulfonsäure, in einer Menge im Bereich von 20 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 80 g/l, und Tenside, beispielsweise ein solches auf Basis von Alkylphenoethoxylaten wie Lutensol® AP 10 (BASF AG), in Mengen im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise von 5 bis 15 g/l. Zusätzlich zum Blei kann der Elektrodenüberzug die weiter oben bereits aufgeführten Elemente wie Kupfer, Silber, Selen, Tellur, Bismut und/oder Antimon enthalten, die man zweckmäßig in Form ihrer entsprechenden C₁-C₄-Alkansulfonsäure-Salze, Oxide, Hydroxide oder Carbonate in Mengen im Bereich von 0,1 bis 20, vorzugsweise von 0,5 bis 10 g/l, der Elektrolytlösung zusetzt.

[0025] Beim Galvanisieren legt man in der Regel an die Elektroden eine Gleichspannung von 0,5 bis 20, bevorzugt von 1 bis 10 Volt an. Die Stromdichte während des Galvanisierens liegt in der Regel im Bereich von 1 bis 200, vorzugsweise von 5 bis 40 mA/cm².

[0026] Die Dauer des Galvanisierens hängt von den gewählten Reaktionsparametern und der gewünschten Schichtdicke des Überzugs ab und liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 10 h. Im allgemeinen wählt man die Schichtdicke im Bereich von 1 bis 500, vorzugsweise von 20 bis 200 µm.

[0027] Die Temperatur während des Galvanisierens wählt man vorzugsweise im Bereich von 10 bis 70°C, bevorzugt führt man die Reaktion bei Raumtemperatur durch.

[0028] Der gewählte Druckbereich ist im allgemeinen unkritisch, bevorzugt arbeitet man bei Atmosphärendruck.

[0029] Der pH-Wert hängt im wesentlichen von den eingesetzten Elektrolyten und Zusätzen ab und liegt in der Regel im Bereich von 0 bis 2.

[0030] Anstelle einer Gleichspannung kann man auch Pulsstromtechniken (pulsed current techniques) verwenden (s. J.-C. Puipe, Pulse-Plating, E. Lenze Verlag, Saulgau, 1990).

[0031] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform besteht in der galvanischen Abscheidung in einer durch eine Ionenaustauschermembran wie Kationen- oder Anionenaustauschermembran, vorzugsweise eine Anionenaustauschermembran, geteilten Zelle. Diese Verfahrensweise hat den Vorteil, daß unerwünschte Abscheidungen weiterer eingesetzter Elemente, insbesondere von Kupfer, auf der Anode unterdrückt werden können.

[0032] Als Galvanisierzelle kann man prinzipiell jede hierfür geeignete Form verwenden, insbesondere die weiter oben genannten Galvanisierzellen. Die Verfahrensparameter sind im allgemeinen mit den oben genannten identisch.

[0033] Als Anionenaustauschermembran kann man handelsübliche Anionenaustauschermembranen wie Selemion® AMV (Asahi Glass), Neosepta® ACH 45T AM1, -AM2, -AM3 (Tokoyama Soda) oder Aciplex® A 101, -102 (Asahi Chemical) einsetzen.

[0034] Als weitere bevorzugte Ausführungsform kann man die Herstellung der erfindungsgemäßen Elektroden auch durch physikalische Depositionsverfahren wie Aufdampfen, Kathodenzerstäuben ("Sputtern") oder Lichtbogenbeschichtung vornehmen.

[0035] Die Kathodenzerstäubung erlaubt es, die Schichtdicke des Elektrodenüberzugs im Bereich zwischen 5 Angström und 100 µm einzustellen. Des weiteren gestattet die Kathodenzerstäubung die einfache und reproduzierbare Herstellung einer mehrkomponentigen Schicht, wobei nach der bisherigen Erkenntnis keine Begrenzung hinsichtlich der Anzahl der aufgetragenen Elemente zu beobachten ist.

[0036] Ferner kann man mittels Kathodenzerstäubung die Mikrostruktur der Elektrodenbeschichtung durch Variation des Prozeßgasdrucks und/oder durch Anlegen einer negativen Vorspannung (Bias) beeinflussen. So führt beispielsweise ein Prozeßgasdruck im Bereich von $4 \cdot 10^{-3}$ bis $8 \cdot 10^{-3}$ mbar zu einer sehr dichten, feinkristallinen Schicht mit einer hohen Korrosionsstabilität.

5 [0037] Und das Anlegen einer negativen Vorspannung während der Beschichtung bewirkt im allgemeinen einen intensiven Ionenbeschuß des Substrats, was in der Regel zu einer sehr dichten Schicht sowie zu einer innigen Verzahnung der aufgetragenen Schicht mit dem Substrat führt.

[0038] Außerdem kann man mittels Kathodenzerstäubung den Aufbau des Elektrodenüberzugs so gestalten, daß, falls man außer Blei mindestens ein weiteres Element einsetzt, der Elektrodenüberzug aus mehreren Schichten

10 besteht, wobei man die Schichtdicke der einzelnen Schichten in dem oben angegebenen Bereich variieren kann.

[0039] Bei der Kathodenzerstäubung wird im allgemeinen das Beschichtungsmaterial in fester Form als sogenanntes Target auf die Kathode eines Plasmasystems aufgebracht, dann unter vermindertem Druck, beispielsweise von $1 \cdot 10^{-4}$ bis 1 mbar, vorzugsweise $5 \cdot 10^{-4}$ bis $5 \cdot 10^{-2}$ mbar, in einer Prozeßgasatmosphäre durch Anlegen eines Plasmas zerstäubt und auf dem zu beschichtenden Substrat (Anode) abgeschieden (s. R.F.Bhunshah et al., "Deposition Technologies for Films and Coatings", Noyes Publications, 1982). Als Prozeßgas wählt man im allgemeinen mindestens ein Edelgas wie Helium, Neon oder Argon, bevorzugt Argon.

[0040] Das Plasma besteht in der Regel aus geladenen (Ionen und Elektronen) und neutralen (zum Teil Radikale) Bestandteilen des Prozeßgases, die über Stoß- und Strahlungsprozesse miteinander in Wechselwirkung stehen.

[0041] Zur Herstellung des Elektrodenüberzugs können verschiedene methodische Varianten der Kathodenzerstäubung wie Magnetron-Sputtern, DC- und RF- Sputtern oder Bias-Sputtern sowie deren Kombinationen angewendet werden. Beim Magnetron-Sputtern befindet sich in der Regel das zu zerstäubende Target in einem äußeren Magnetfeld, welches das Plasma in den Bereich des Targets konzentriert und damit eine Erhöhung der Zerstäubungsrate bewirkt. Beim DC- bzw. RF-Sputtern erfolgt im allgemeinen die Anregung des Zerstäubungsplasmas durch eine Gleichspannung (DC) oder durch eine Wechselspannung (RF), beispielsweise mit einer Frequenz im Bereich von 10 kHz bis 100

25 MHz, vorzugsweise 13,6 MHz. Beim Bias-Sputtern wird üblicherweise das zu beschichtende Substrat mit einer in der Regel negativen Vorspannung (Bias) belegt, welche im allgemeinen während der Beschichtung zu einem intensiven Beschuß des Substrats mit Ionen führt.

[0042] Zur Herstellung von Elektrodenüberzügen, die außer Blei weitere Elemente enthalten, zerstäubt man im allgemeinen ein mehrkomponentiges Target, enthaltend Blei und mindestens ein weiteres Element. Geeignete Targets sind beispielsweise homogene Legierungstargets, die in bekannter Weise durch Schmelz- bzw. pulvermetallurgische Verfahren herstellbar sind, und inhomogene Mosaiktargets, die in der Regel durch Zusammenfügen kleinerer Teilstücke unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung oder durch Auflegen bzw. Aufkleben von kleinen scheibenförmigen Materialstücken auf homogene Targets herstellbar sind. Alternativ zu diesen Methoden kann man auch zwei oder mehr Targets unterschiedlicher Zusammensetzung gleichzeitig zerstäuben (simultanes Zerstäuben).

35 [0043] Die gewünschte Schichtdicke sowie die chemische Zusammensetzung und die Mikrostruktur des Elektrodenüberzugs sind im wesentlichen durch den Prozeßgasdruck, die Zerstäubungsleistung, den Sputtermodus, die Substrattemperatur und die Beschichtungszeit zu beeinflussen.

[0044] Die Zerstäubungsleistung ist hierbei die Leistung, die zur Anregung des Plasmas aufgewendet wird, und liegt in der Regel im Bereich von 50 W bis 10 kW.

40 [0045] Die Substrattemperatur wählt man im allgemeinen im Bereich von Raumtemperatur bis 350, vorzugsweise von 150 bis 250°C.

[0046] Die Beschichtungszeit hängt im wesentlichen von der angestrebten Schichtdicke ab. Typische Beschichtungs-raten beim Sputtern liegen üblicherweise im Bereich von 0,1 bis 100 nm/s.

[0047] Eine weitere bevorzugte Ausführungsform ist die Herstellung des Elektrodenüberzugs durch Aufdampfen (s. L. Holland, Vacuum Deposition of Thin Films, Chapman and Hay Ltd., 1970). Das Beschichtungsmaterial wird dabei zweckmäßig in an sich bekannter Weise in eine geeignete Aufdampfquelle wie elektrisch geheizte Verdampferschiffchen oder Elektronenstrahlverdampfer eingefüllt. Das Beschichtungsmaterial wird danach unter vermindertem Druck, üblicherweise im Bereich von 10^{-7} bis 10^{-3} mbar, verdampft, wobei sich auf der in der Vakuumanlage eingebrachten Elektrode der gewünschte Überzug bildet.

50 [0048] Bei der Herstellung mehrkomponentiger Schichten kann das Verdampfungsmaterial entweder in der geeigneten Zusammensetzung aus einer gemeinsamen Quelle oder simultan aus verschiedenen Quellen verdampft werden.

[0049] Typische Beschichtungs-raten beim Aufdampfen liegen im allgemeinen im Bereich von 10 nm/s bis 10 µm/s.

[0050] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform kann das zu beschichtende Substrat vor oder während des Aufdampfprozesses mittels eines RF-Plasmas oder mittels einer üblichen Ionenkanone mit Ionen beschossen werden, um die Mikrostruktur und die Haftung der Schichten zu verbessern. Des weiteren kann man die Mikrostruktur und die Haftung der Schichten auch durch Heizen des Substrats beeinflussen.

55 [0051] Die erfindungsgemäßen Elektroden kann man zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern einsetzen. Hierbei werden üblicherweise die olefinischen Reaktionspartner durch Elektrohydrodimerisierung nach an

sich üblichen Methoden zur Reaktion gebracht, indem sie in einer Elektrolysezelle mit einer Anode und einer erfindungsgemäßen Elektrode als Katode der Elektrolyse ausgesetzt werden.

[0052] Als olefinische Reaktionspartner setzt man bevorzugt Verbindungen der Formel $R^1R^2C=CR^3X$ ein, in der R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, und X -CN, -CONR¹R² oder -COOR¹ bedeuten. Beispielhaft seien genannt olefinische Nitrile wie Acrylnitril, Methacrylnitril, Crotonsäurenitril, 2-Methylenbutyronitril, 2-Pentennitril, 2-Methylenvaleriansäurenitril oder 2-Methylenhexansäurenitril, olefinische Carboxylate wie Acrylsäureester, Methyl- oder Ethylacrylsäureester, olefinische Carboxamide wie Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethyl- oder N,N-Diethylacrylamid, besonders bevorzugt Acrylnitril.

[0053] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform stellt man mit Hilfe der erfindungsgemäßen Elektroden Adipodinitril durch Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril her. Die folgenden Angaben beziehen sich daher auf dieses Verfahren.

[0054] Die Art der Elektrolysezelle ist nach bisherigen Beobachtungen unkritisch, so daß der Fachmann aus dem Spektrum der handelsüblichen Elektrolysezellen auswählen kann. Eine bevorzugte Ausführungsform der Elektrolysezelle stellt die ungeteilte Zelle dar, wobei Plattenstapelzellen oder Kapillarspaltzellen besonders bevorzugt werden. Solche Zellen sind beispielsweise in J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 435c und J. Appl. Electrochem. 2 (1972) 59 ausführlich beschrieben.

[0055] Als Anode kann man bekannte Anoden verwenden, bevorzugt bei ungeteilten Zellen setzt man üblicherweise Materialien mit geringer Sauerstoffüberspannung, beispielsweise Kohlenstoffstahl, Stahl, Platin, Nickel, Magnetit, Blei, Bleilegierungen oder Bleidioxid, ein (s. Hydrocarbon Processing (1981) 161).

[0056] Die erfindungsgemäßen Elektroden werden als Katoden eingesetzt, wobei man eine Zusammensetzung der folgenden Art nach den bisherigen Beobachtungen bevorzugt verwenden kann: 96,5 bis 100, vorzugsweise 98 bis 99,5 Gew.-% Blei, 0,3 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 2 Gew.-% Kupfer, 0 bis 3, vorzugsweise 0 bis 2 Gew.-% Silber und/oder Bismut und/oder Selen und/oder Tellur und/oder Antimon.

[0057] Üblicherweise enthält die Elektrolytlösung ein Leitsalz, insbesondere bei der Herstellung von Adipodinitril, da ansonsten in der Regel Propionitril zum Hauptprodukt wird und mit einer vermehrten Wasserstoffbildung zu rechnen ist. Im allgemeinen setzt man das Leitsalz in einer Menge im Bereich von 1 bis 100 mmol/kg wäßrige Elektrolytlösung, bevorzugt von 5 bis 50 mmol/kg, ein.

[0058] Als geeignete Leitsalze seien beispielhaft genannt: quartäre Ammoniumverbindungen wie Tetrabutylammoniumsalze, Ethyltributylammoniumsalze, quartäre Phosphoniumsalze, sowie Bisquartäre Ammonium- und Phosphoniumsalze wie Hexamethylenbis(dibutylethylammoniumhydroxid) (s. Hydrocarbon Processing 161 (1981); J. Electrochem. Soc. 131 (1984) 435c).

[0059] Des weiteren enthält die Elektrolytlösung üblicherweise einen Puffer wie Hydrogenphosphat, Hydrogencarbonat, bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze, besonders bevorzugt Dinatriumhydrogenphosphat, in einer Menge im Bereich von 10 bis 150, vorzugsweise von 30 bis 100 g/kg wäßrige Elektrolytlösung.

[0060] Ferner enthält die Elektrolytlösung vorzugsweise einen Anodenkorrosionsinhibitor wie die für diese Zwecke bekannten Borate (s. Hydrocarbon Processing (1981) 161), bevorzugt Dinatriumdiborat und Orthoborsäure, in einer Menge im Bereich von 5 bis 50, bevorzugt von 10 bis 30 g/kg wäßriger Elektrolytlösung.

[0061] Ferner enthält die Elektrolytlösung vorzugsweise einen Komplexbildner, um die Ausfällung von Eisen- und Blei-Ionen zu verhindern. Beispielhaft seien genannt Ethylendiamintetraacetat ("EDTA"), Triethanolamin ("TEOA"), Nitrioltriacetat, bevorzugt EDTA in einer Menge im Bereich von 0 bis 50, vorzugsweise 2 bis 10 g/kg wäßriger Elektrolytlösung, und/oder TEOA in einer Menge im Bereich von 0 bis 10, vorzugsweise 0,5 bis 3 g/kg wäßriger Elektrolytlösung.

[0062] Acrylnitril setzt man im allgemeinen in einer Menge im Bereich von 10 bis 50, vorzugsweise von 20 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die organische Phase, ein.

[0063] Die Reaktionstemperatur wählt man in der Regel im Bereich von 30 bis 80, vorzugsweise von 50 bis 60°C.

[0064] Der pH-Wert hängt im wesentlichen von der Zusammensetzung der Elektrolytlösung ab und liegt im allgemeinen im Bereich von 6 bis 10, vorzugsweise 7,5 bis 9.

[0065] Der Reaktionsdruck ist nach bisherigen Beobachtungen unkritisch. Man wählt ihn üblicherweise im Bereich von Normaldruck bis 10 bar.

[0066] Die Stromdichte wählt man im allgemeinen im Bereich von 1 bis 40, bevorzugt von 5 bis 30 A/dm².

[0067] Die Strömungsgeschwindigkeit bei kontinuierlicher Arbeitsweise liegt in der Regel im Bereich von 0,5 bis 2 m/sec, vorzugsweise 0,8 bis 1,5 m/sec.

[0068] Der Vorteil der erfindungsgemäßen Elektrode liegt darin, daß beim Einsatz als Kathode bei der Elektrohydrodimerisierung von Acrylnitril zu Adipodinitril die Korrosion der Kathoden deutlich geringer ist als beim Einsatz massiver Blei- oder Bleilegierungselektroden, was zu längeren Standzeiten und einer geringeren Menge an Schwermetallen führt.

Beispiele

[0069] Die angegebenen Korrosionsgeschwindigkeiten der Elektroden wurden mittels Atomabsorptionsspektroskopie (Ermittlung der Konzentration an durch Korrosion freigesetzten Bleiionen (Kathode) und Eisenionen (Anode)) und

durch Ermittlung des Gewichtsverlustes der Elektroden nach Beendigung der Reaktionen bestimmt.

[0070] Die angegebenen Selektivitäten wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen ermittelt.

Beispiel 1

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung aus einem Fluoroboratbad

[0071] Als Kathode wurde eine runde Stahlscheibe (Durchmesser 20 mm) verwendet, die vor der galvanischen Beschichtung wie üblich entfettet und gebeizt wurde. Als Anode diente ein Bleistreifen mit den gleichen Abmessungen wie die Kathode. Die Elektroden wurden in einem Tank parallel zueinander montiert. Die Reaktionsmischung im Bad wurde durch eine mechanische Rührung bewegt, die Badtemperatur betrug 25°C.

[0072] Das Beschichtungs-Bad (1 l) besaß folgende Zusammensetzung:

freie Fluorobor- säure	20 g/l
Borsäure	30 g/l
Bleifluoroborat	90 g/l
Pepton	0,5 g/l
Wasser	zu 1 l

[0073] Es wurde mit einer Stromdichte von 10 mA/cm² 2,5 h galvanisiert. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 2

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 1,8 Gew.-% Kupfer

[0074] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 2,6 g/l Kupferfluoroborat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 3

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 0,8 Gew.-% Kupfer

[0075] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 0,7 g/l Kupferfluoroborat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 4

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 1,3 Gew.-% Kupfer

[0076] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 1,6 g/l Kupferfluoroborat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 5

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 3,7 Gew.-% Kupfer

[0077] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 5,6 g/l Kupferfluoroborat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 6

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 2,2 Gew.-% Kupfer und 1,3 Gew.-% Bismut

[0078] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 1,25 g/l Kupferfluoroborat und 0,5 g/l Bismutnitrat enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 7

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 1,3 Gew.-% Kupfer und 0,5 Gew.-% Tellur

[0079] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 1,5 g/l Kupferfluoroborat und 0,65 g/l Tellurdioxid enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 8

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung, enthaltend 1,3 Gew.-% Kupfer und 0,1 Gew.-% Selen

[0080] Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad zusätzlich 2,7 g/l Kupferfluoroborat und 0,15 g/l Selendioxyd enthielt. Die Schichtdicke betrug 50 µm.

Beispiel 9

Herstellung einer erfindungsgemäßen Bleielektrode durch galvanische Abscheidung

[0081]

(a) Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, mit dem Unterschied, daß als Kathode Stahlbleche (3 cm x 80 cm) verwendet wurden. Die Anode bestand aus einem Bleistreifen mit den gleichen Maßen. Die Stromdichte betrug 20 mA/cm², die Beschichtungszeit 2,5 h. Die Schichtdicke betrug 100 µm.

(b) Es wurde wie in Beispiel 9(a) verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad (10 l) folgende Zusammensetzung aufwies:

freie Methansulfonsäure	32 g/l
Bleimethansulfonat	70 g/l
Lutensol® AP 10	10 g/l

Die Schichtdicke betrug 100 µm.

(c) Es wurde wie in Beispiel 9(b) verfahren, mit dem Unterschied, daß das Beschichtungsbad (10 l) folgende Zusammensetzung aufwies:

freie Methansulfonsäure	32 g/l
Bleimethansulfonat	70 g/l

(fortgesetzt)

Kupfermethansulfonat	5,2 g/l
Lutensol® AP 10	10 g/l

5

Es wurde mit einer Stromdichte von $12,5 \text{ mA/cm}^2$ 2 h galvanisiert. Die Schichtdicke betrug $60 \text{ }\mu\text{m}$. Der Überzug enthielt 1 Gew.-% Kupfer.

10 Beispiel 10

[0082] Eine runde Stahlelektrode mit einem Durchmesser von 20 mm wurde in eine Kathodenzerstäubungsanlage eingebracht. Parallel zu dem Stahlsubstrat wurde in einem Abstand von 60 mm ein rundes Mosaik-Target (Durchmesser 150 mm), bestehend aus Blei mit aufgelegten Kupfer-Scheiben (Durchmesser 2 mm), eingesetzt. Der Flächenbelegungsgrad ist in Tabelle 1 wiedergegeben. Die Anlage wurde mit einem zweistufigen Pumpsystem auf einen Druck von 10^{-6} mbar evakuiert.

[0083] Das Substrat wurde auf eine Temperatur von 200°C erwärmt. Danach wurde Argon bis zu einem Druck von 9×10^{-3} mbar eingelassen. Durch Anlegen einer RF-Spannung mit einer Leistung von 500 W an den Substrathalter wurde das Substrat für die Dauer von 1 min einer Sputterätzbehandlung unterzogen. Nach Abschluß der Sputterätzbehandlung wurde der Ar-Druck auf 5×10^{-3} mbar eingestellt. Durch Anlegen einer DC-Spannung an das Target (Leistung 1000 W) und einer RF-Spannung an den Substrathalter (Leistung 200 W) wurde ein Zerstäubungsplasma gezündet und auf dem Edelstahlsubstrat eine (Pb-Cu)-Schicht mit einer Dicke von $10 \text{ }\mu\text{m}$ abgeschieden. Der Cu-Gehalt der so hergestellten Elektroden ist in Tabelle 1 wiedergegeben.

25

Tabelle 1

	Flächenbelegung der Cu-Chips [%]	Cu-Gehalt des Elektrodenüberzugs [Gew.-%]
a	0	0
b	0,43	0,3
c	0,86	0,8
d	1,7	1,2
e	3,4	2,4
f	4,2	3,0
g	18	13,0

30

35

40

Beispiel 11

Herstellung von Adipodinitril mit einer Kathode aus massivem Blei (Vergleich)

45 [0084]

Apparatur: Ungeteilte Elektrolysezelle
 Anode: Stahl
 Kathode: massives Blei
 Elektrodenfläche: jeweils $3,14 \text{ cm}^2$
 Elektrodenabstand: 2 mm
 Durchflußgeschwindigkeit: $1,1 \text{ m/sec}$
 Stromdichte: 20 A/dm^2
 Temperatur: 55°C

55

[0085] Durch die Elektrolysezelle wurde die Elektrolytlösung gepumpt. Von dort gelangte sie in ein Trenngefäß, wo sich das gebildete Adipodinitril als organische Phase abschied. Anschließend wurde der wäßrige Elektrolyt zurück in die Elektrolysezelle gepumpt.

[0086] Die wäßrige Phase bestand aus:

7 Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat,
 2 Gew.-% Natriumdiborat,
 5 2 Gew.-% Acrylnitril,
 0,4 Gew.-% Ethylendiamintetraessigsäure,
 0,1 Gew.-% Triethanolamin,
 10,5 mmol/kg Hexamethylenbis(dibutylethylammonium)phosphat (Leitsalz).

10 [0087] Der pH-Wert wurde mit Phosphorsäure auf 8,5 eingestellt.

[0088] Die organische Phase bestand aus:

[0089] 30 Vol-% Acrylnitril und 70 Vol-% Korksäuredinitril. Das Korksäuredinitril ermöglichte eine genaue Bestimmung des gebildeten Adipodinitrils.

[0090] Vor Beginn der Reaktion wurden die beiden Phasen durch Umpumpen äquilibriert, so daß Acrylnitril in der wäßrigen Phase gelöst wurde (ca. 2 Gew.-%). Die restlichen Komponenten verteilten sich entsprechend ihrer Verteilungsgleichgewichte zwischen den beiden Phasen. Insbesondere lösten sich teilweise das Leitsalz sowie ca. 4 Gew.-% Wasser in der organischen Phase, so daß die Acrylnitrilkonzentration in der organischen Phase ca. 26 Vol-% betrug.

[0091] Während der Elektrolyse wurde Acrylnitril so zudosiert, daß dessen Konzentration in der organischen Phase zwischen 23 und 26 Vol-% betrug. In der wäßrigen Phase wurden EDTA, TEOA und Leitsalz nachdosiert.

20 [0092] Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der massiven Bleikathode von 0,35 mm/Jahr (0,2 mg/Ah). Die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,3 %.

Beispiel 12

25 Durchführung analog zu Beispiel 11, jedoch Verwendung einer galvanisch abgeschiedenen Bleischicht (0,05 mm) auf Stahl (Herstellung gemäß Beispiel 1)

[0093] Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Bleibeschriftung von 0,25 mm/Jahr (0,14 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,4 %.

30 Beispiel 13

[0094] Der Versuch von Beispiel 12 wurde wiederholt, jedoch wurde eine Kathode verwendet, die einen Bleiüberzug mit einer Schichtdicke von 100 µm aufwies (Herstellung gemäß Beispiel 9). Die Elektrolyse wurde 103 h kontinuierlich betrieben. Die Korrosionsgeschwindigkeit betrug 0,19 mm/Jahr (0,11 mg/Ah).

[0095] Beispiele 12 und 13 zeigen, daß mit den erfindungsgemäßen Kathoden eine geringere Korrosion auftritt.

Beispiel 14 - Vergleichsversuch

40 [0096]

Apparatur: Ungeteilte Elektrolysezelle
 Anode: Kohlenstoff-Stahl
 Kathode: massives Blei
 45 Elektrodenfläche: je 1,9 cm x 75 cm
 Elektrodenabstand: 1,3 mm
 Durchflußgeschwindigkeit: 1,15 m/sec
 Stromdichte: 21 A/dm²
 Temperatur: 55°C

50 [0097] Die Elektrolytlösung wurde durch die Elektrolysenzelle gepumpt, von wo sie anschließend in ein Trenngefäß geleitet wurde. Dort wurde das während der Reaktion gebildete Gas abgetrennt. Dann wurde die Elektrolytlösung in eine Mischeinheit geleitet, in der Acrylnitril und Elektrolytzusätze zugesetzt wurden. Danach wurde die Elektrolytlösung durch einen Wärmeaustauscher geleitet und hierbei auf 55°C erhitzt. Anschließend wurde die so erhitzte Elektrolytlösung wieder in die Elektrolysezelle gepumpt.

55 [0098] Die Elektrolytlösung (2,5 l) setzte sich wie folgt zusammen:

7 Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat,

2 Gew.-% Orthoborsäure,
0,4 Gew.-% EDTA,
0,1 Gew.-% TEOA,
10 mmol/kg Hexamethylenbis(dibutylethylammonium)phosphat.

5

[0099] Der pH-Wert der Elektrolytlösung wurde mit Phosphorsäure auf 8,5 eingestellt.

[0100] Während der Elektrolyse wurde Acrylnitril so zudosiert, daß dessen Konzentration in der organischen Phase zwischen 23 und 26 Vol-% betrug.

10 [0101] In der o.g. Mischeinheit wurde ein Teil der Elektrolytlösung, enthaltend eine organische Phase, kontinuierlich abgetrennt und in einen Dekanter überführt, wo die organische Phase von der Elektrolytlösung abgetrennt und gesammelt wurde, die Elektrolytlösung wurde in die Mischeinheit zurückgeleitet.

[0102] Aus den vereinigten organischen Phasen wurde die Selektivität in bezug auf Adipodinitril bestimmt. Aus dem von der Mischeinheit abgeleiteten Teilstrom der Elektrolytlösung wurde die Korrosionsrate ermittelt.

15 [0103] Nach drei Tagen wurde eine Korrosionsrate für Blei von 0,25 mm/Jahr (0,15 mg/Ah) bestimmt. Nach weiteren drei Tagen stieg sie auf 2 mm/Jahr (1,2 mg/Ah). Danach wurde der Versuch abgebrochen. Die Adipodinitril-Selektivität fiel von anfänglich 90,5 % auf einen Endwert von 89,5 %.

Beispiel 15

20 [0104] Der Versuch von Beispiel 14 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß eine Kathode, hergestellt gemäß Beispiel 9(a), eingesetzt wurde. Zudem wurde die Elektrohydrodimerisierung 200 h betrieben. Die Korrosionsrate betrug 0,15 mm/Jahr (0,09 mg/Ah), die Adipodinitril-Selektivität 90,7 %.

Beispiel 16

25

[0105] Der Versuch von Beispiel 15 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß eine Kathode, hergestellt gemäß Beispiel 9(b), eingesetzt wurde. Zudem wurde die Elektrohydrodimerisierung 240 h betrieben. Die Korrosionsrate betrug 0,16 mm/Jahr (0,10 mg/Ah), die Adipodinitril-Selektivität 90,5 %.

30 Beispiel 17

[0106] Der Versuch von Beispiel 15 wurde wiederholt, mit dem Unterschied, daß die Elektrolytlösung (2,5 l) folgende Zusammensetzung aufwies:

35 10 Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat,
3 Gew.-% Orthoborsäure und
10 mmol/kg Hexamethylenbis(dibutylethylammonium)phosphat.

40 [0107] Die Elektrohydrodimerisierung wurde 700 h betrieben. Die Korrosionsrate betrug 0,15 mm/Jahr (0,09 mg/Ah), die Adipodinitril-Selektivität 90,4 %.

Beispiel 18 - Vergleichsversuch

Wie Beispiel 11, jedoch wurde als Leitsalz 80 mmol/kg Tributylethylammoniumphosphat zugesetzt.

45

[0108] Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der massiven Bleikathode von 0,9 mm/Jahr (0,5 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 89,4 %.

Beispiel 19

50

Wie Beispiel 12, jedoch wurde als Leitsalz 80 mmol/kg Tributylethylammoniumphosphat zugesetzt.

[0109] Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der massiven Bleikathode von 0,21 mm/Jahr (0,12 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,5 %.

55

Beispiel 20

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer Legierungs-Kathode mit 1,8 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 2)

- 5 **[0110]** Die Elektrolyse wurde 200 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 200 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit von 0,05 mm/Jahr (0,03 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,9 %.

Beispiel 21

- 10 Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer Legierungs-Kathode mit 0,8 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 3)

[0111] Die Elektrolyse wurde 209 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 209 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,16 mm/Jahr (0,09 mg/Ah), die Selektivität betrug 91,4 %.

- 15 Beispiel 22

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer Legierungs-Kathode mit 1,3 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 4)

- 20 **[0112]** Die Elektrolyse wurde 96 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 96 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,07 mm/Jahr (0,04 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,4 %.

Beispiel 23 (Vergleichsbeispiel)

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer Legierungs-Kathode mit 3,7 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 5)

- 25 **[0113]** Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,05 mm/Jahr (0,03 mg/Ah), die Selektivität betrug 88,8 %.

Beispiel 24

- 30 Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer ternären Legierungs-Kathode mit 2,2 Gew.-% Kupfer und 1,3 Gew.-% Bi (Herstellung gemäß Beispiel 6)

- 35 **[0114]** Die Elektrolyse wurde 96 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 96 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,08 mm/Jahr (0,045 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,0 %.

Beispiel 25

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer ternären Legierungs-Kathode mit 1,3 Gew.-% Kupfer und 0,5 Gew.-% Te (Herstellung gemäß Beispiel 7)

- 40 **[0115]** Die Elektrolyse wurde 96 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 96 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,09 mm/Jahr (0,05 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,9 %.

- 45 Beispiel 26

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer ternären Legierungs-Kathode mit 1,3 Gew.-% Kupfer und 0,1 Gew.-% Se (Herstellung gemäß Beispiel 8)

- 50 **[0116]** Die Elektrolyse wurde 96 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 96 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,05 mm/Jahr (0,03 mg/Ah), die Selektivität betrug 90,9 %.

Beispiel 27

- 55 **[0117]**

Apparatur: Ungeteilte Elektrolysezelle
Anode: Stahl

Kathode: galvanisch abgeschiedene Blei-Kupfer-Legierungsschicht auf Stahl mit 0,8 Gew.-% Kupfer (0,05 mm) (Herstellung gemäß Beispiel 28)

Elektrodenfläche: jeweils 80 cm • 2 cm

Elektrodenabstand: 1,3 mm

5 Durchflußgeschwindigkeit: 1,1 m/sec

Stromdichte: 21,8 A/dm²

Temperatur: 55°C

[0118] Durch die Elektrolysezelle wurde die wäßrige Phase gepumpt. Das gebildete Adipodinitril schied sich in einem Trenngefäß als organische Phase ab. Anschließend wurde der wäßrige Elektrolyt wieder in die Elektrolysezelle zurückgeführt.

[0119] Die wäßrige Phase bestand aus:

88,5 Gew.-% Wasser,

15 7 Gew.-% Dinatriumhydrogenphosphat,

2 Gew.-% Natriumdiborat,

2 Gew.-% Acrylnitril,

0,4 Gew.-% Ethylendiamintetraessigsäure,

0,1 Gew.-% Triethanolamin, sowie

20 10,5 mmol/kg Hexamethylenbis(dibutylethylammonium)phosphat

und hatte einen pH-Wert von 8,5.

[0120] Die organische Phase bestand aus:

[0121] 30 Vol.-% Acrylnitril und 70 Vol.-% Adipodinitril.

25 [0122] Vor Beginn der Reaktion wurden die beiden Phasen durch Umpumpen äquilibriert, so daß Acrylnitril in der wäßrigen Phase gelöst wurde (ca. 2 Gew.-%). Die restlichen Komponenten verteilten sich entsprechend ihrer Verteilungsgleichgewichte zwischen den beiden Phasen. Insbesondere lösten sich teilweise das Leitsalz sowie ca. 4 Gew.-% Wasser in der organischen Phase, so daß die Acrylnitrilkonzentration in der organischen Phase ca. 24 Vol.-% betrug.

[0123] Während der Elektrolyse wurde kontinuierlich Acrylnitril so zudosiert, daß dessen Konzentration in der organischen Phase konstant blieb. Ebenso wurde kontinuierlich wäßrige Phase ersetzt. Gleichzeitig wurden aus beiden

30 Phasen Teilströme entnommen.

[0124] Nach 650 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Legierungselektrode von 0,05 mm/Jahr (0,03 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 91,4 %.

35 Beispiel 28

Herstellung einer Legierungskathode durch galvanische Abscheidung in einer durch eine Anionenaustauschermembran geteilten Beschichtungszelle

40 [0125] Es wurde verfahren wie in Beispiel 9(c), jedoch wurde der Katholyt und der Anolyt durch eine Anionenaustauschermembran (Aciplex® ACH-45T) getrennt. Dadurch konnte während der Beschichtung eine Abscheidung von Kupfer auf der Anode unterdrückt werden.

[0126] Das Bad besaß folgende Zusammensetzung:

Katholyt	
freie Methansulfonsäure	48 g/l
Bleimethansulfonat	64 g/l
Kupfermethansulfonat	5 g/l
Lutensol® AP 10	10 g/l

Anolyt	
freie Methansulfonsäure	42 g/l
Bleimethansulfonat	95 g/l

[0127] Es wurde 2 h mit einer Stromdichte von 12,5 mA/cm² galvanisiert. Die Schichtdicke betrug 60 µm. Die Legierung enthielt 0,8 Gew.-% Kupfer.

Beispiel 29

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer durch Sputtern aufgetragenen Bleischicht-Kathode (Herstellung gemäß Beispiel 10a)

[0128] Die Elektrolyse wurde 132 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 132 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Bleibeschichtung von 0,14 mm/Jahr (0,08 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,6 %.

Beispiel 30

Wie Beispiel 11, jedoch Verwendung einer gesputterten Blei-Kupfer-Kathode mit 2,4 Gew.-% Kupfer (Herstellung gemäß Beispiel 10e)

[0129] Die Elektrolyse wurde 90 Stunden kontinuierlich betrieben. Nach 90 h ergab sich eine Korrosionsgeschwindigkeit der Blei/Kupfer-Kathode von 0,08 mm/Jahr (0,045 mg/Ah), die Selektivität für Adipodinitril betrug 90,3 %.

Patentansprüche

1. Verfahren zur reduktiven Kupplung von olefinischen Reaktionspartnern durch Elektrohydrodimerisierung nach an sich üblichen Methoden; dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionspartner in einer Elektrolysezelle

a) mit einer Kathode, bestehend aus einem elektrisch leitfähigen Kern aus im wesentlichen Eisen und einem elektrisch leitfähigen Überzug aus im wesentlichen Blei, wobei der elektrisch leitfähige Überzug durch Galvanisieren oder physikalische Depositionsverfahren auf den elektrisch leitfähigen Kern der Kathode aufgebracht wurde, und

b) mit einer Anode, ausgewählt aus der Gruppe von Kohlenstoffstahl, Stahl, Platin, Nickel oder Magnetit

der Elektrolyse ausgesetzt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolysezelle eine ungeteilte Zelle ist.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinische Reaktionspartner Verbindungen der allgemeinen Formel $R^1R^2C=CR^3X$, in der R^1 , R^2 und R^3 gleich oder verschieden sind und Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, und X CN, CON^1R^2 oder $COOR^1$ bedeuten, einsetzt.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als olefinischen Reaktionspartner Acrylnitril einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Elektrolyse in Gegenwart eines Komplexbildners durchgeführt wird.