

(19)



(11)

**EP 2 907 898 A1**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
**19.08.2015 Patentblatt 2015/34**

(51) Int Cl.:  
**C25B 3/02 (2006.01) C25B 11/04 (2006.01)**

(21) Anmeldenummer: **15152135.8**

(22) Anmeldetag: **22.01.2015**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB  
 GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO  
 PL PT RO RS SE SI SK SM TR**  
 Benannte Erstreckungsstaaten:  
**BA ME**

(72) Erfinder:

- **Hoppe, Carl-Friedrich**  
63584 Gründau (DE)
- **Kohlstruk, Stephan**  
45966 Gladbeck (DE)
- **Kreczinski, Manfred**  
44652 Herne (DE)
- **Mendorf, Matthias**  
44329 Dortmund (DE)
- **Wiederhold, Holger**  
64297 Darmstadt (DE)

(30) Priorität: **12.02.2014 DE 102014202502**

(71) Anmelder: **Evonik Degussa GmbH**  
**45128 Essen (DE)**

(54) **Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von 2,2,4-Trimethyladipinsäure und 2,4,4-Trimethyladipinsäure**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von 2,2,4-Trimethyladipinsäure und 2,4,4-Trimethyladipinsäure durch ringspaltende elektrochemische Oxidation eines Gemisches von cis-

und trans-3.3.5-Trimethylcyclohexanol in wässriger alkalischer Lösung, vorzugsweise an Nickel Anoden, die durch elektrochemische Abscheidung einer Nickeloxidhydroxid Deckschicht konditioniert wurden.

**EP 2 907 898 A1**

## Beschreibung

**[0001]** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von 2.2.4-Trimethyladipinsäure und 2.4.4-Trimethyladipinsäure durch ringspaltende elektrochemische Oxidation eines Gemisches von cis- und trans-3.3.5-Trimethylcyclohexanol.

**[0002]** Die Herstellung von 2.2.4-Trimethyladipinsäure und 2.4.4-Trimethyladipinsäure (TMAS) aus einem Gemisch von cis- und trans-3.3.5-Trimethylcyclohexanol (TMCol) erfolgt nach heutigem Stand der Technik durch ringspaltende Oxidation mittels Salpetersäure.

**[0003]** Nachteile dieses Verfahrens durch den Einsatz von Salpetersäure sind u.a. Korrosion, Sicherheitsprobleme und Bildung nitroser Komponenten.

**[0004]** In Hans-Jürgen Schäfer, Oxidation of organic compounds at the nickel hydroxide electrode, Topics in Current Chemistry, Vol. 142, pp. 101-129, 1987

**[0005]** Johannes Kaulen, Hans-Jürgen Schäfer, Oxidation of alcohols by electrochemically regenerated nickel oxide hydroxide. Selektive oxidation of hydroxysteroids, Tetrahedron Vol. 38 No. 22 pp. 3299 - 3308, 1982

**[0006]** Johannes Kaulen: Oxidation von Diolen und sekundären Alkoholen an der Nickelhydroxid-Elektrode. Anwendung zur selektiven Oxidation von Hydroxysteroiden, Dissertation Universität Münster 1981

wird erwähnt, dass die elektrochemische Oxidation von Cyclohexanol bei höheren Temperaturen zum Teil unter ringspaltender Bildung von Adipinsäure verläuft. Die Umsetzung erfolgt unter Einsatz von Nickelhydroxid-Elektroden. Es wurden Ausbeuten an Adipinsäure bei 25 °C von 16 % bzw. 24 % und bei 80 °C von 42 % gefunden.

**[0007]** In B.V. Lyalin, V.A. Petrosyan, Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis, Russian Chemical Bulletin, International Edition, Vol. 53 No. 3 pp. 688-692, March, 2004 ist die ringspaltende elektrochemische Oxidation von Cyclohexanol zu Adipinsäure an Nickelhydroxid-Elektroden ebenfalls behandelt. In der Veröffentlichung ist eine maximale Ausbeute an Adipinsäure von 46,7 % bei gleichzeitiger Stromausbeute von 11,5 % angegeben. Nebenprodukte bei der Umsetzung sind Bernsteinsäure und Glutarsäure, die mit einer Ausbeute von 6,3 % bzw. 11,5 % gebildet werden. Diese Komponenten entstehen durch oxidative Abspaltung von CH<sub>2</sub>-Gruppen aus dem C6-Grundkörper von Cyclohexanol.

**[0008]** Gemäß oben aufgeführten Veröffentlichungen wird die Adipinsäure als Dinatrium-Salz gebildet. Eine Umwandlung in die H-Säureform gelingt durch einfache Ansäuerung beispielsweise mit Salzsäure.

**[0009]** Die Löslichkeit von Cyclohexanol in Wasser beträgt 40 g/l bei 20 °C. Die Löslichkeit des 3-fach methylsubstituierten Cyclohexanols, TMCol, in Wasser beträgt nur 1,8 g/l bei 20 °C.

**[0010]** Überraschend wurde festgestellt, dass sich TMCol trotz der geringen Löslichkeit in Wasser unter alkalischen Bedingungen durch ringspaltende elektrochemische Oxidation zu 2.2.4-Trimethyladipinsäure und 2.4.4-

Trimethyladipinsäure (TMAS) umsetzen lässt. Zwischenprodukt hierbei ist 3.3.5-Trimethylcyclohexanon (TMCon).

**[0011]** Vorteile dieses Verfahrens gegenüber dem oben geschriebenen Verfahren durch die Vermeidung des Einsatzes von Salpetersäure sind: Vermeidung von Korrosivität, keine Bildung von nitrosen Gasen.

**[0012]** Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von 2.2.4-Trimethyladipinsäure und 2.4.4-Trimethyladipinsäure durch ringspaltende elektrochemische Oxidation eines Gemisches von cis- und trans-3.3.5-Trimethylcyclohexanol in wässriger alkalischer Lösung.

**[0013]** Die elektrochemische Umsetzung von TMCol zu TMAS erfolgt in einer Elektrolysezelle. Das Verfahren ist im Prinzip nicht auf eine bestimmte Bauart der Elektrolysezelle beschränkt. Die Umsetzung findet in wässriger alkalischer Lösung statt. Als Laugen eignen sich im Prinzip alle bekannten anorganischen Basen. Bevorzugt werden Alkalimetallhydroxide, wie LiOH, NaOH, KOH, und lösliche Erdalkalimetallhydroxide. Besonders bevorzugt wird erfindungsgemäß Natronlauge oder Kalilauge eingesetzt.

**[0014]** Als Anodenmaterial kommen im Prinzip Übergangsmetalle in Betracht. Bevorzugt wird Nickel eingesetzt.

**[0015]** Als Kathodenmaterial kommen im Prinzip Übergangsmetalle in Betracht. Bevorzugt wird Edelstahl eingesetzt.

**[0016]** Als Anode sind bevorzugt Elektrodentypen mit großer spezifischer Oberfläche geeignet. Besonders bevorzugt sind Netze, Pelletschüttungen, Schäume.

**[0017]** Die Elektrolyse kann diskontinuierlich oder kontinuierlich erfolgen.

**[0018]** Die Elektrolyse kann in einer Batch-Elektrolysezelle sowie in einer kontinuierlich durchströmbaren Elektrolysezelle durchgeführt werden.

**[0019]** Bevorzugt wird die Elektrolyse in einer kontinuierlich durchströmbaren Elektrolysezelle betrieben.

**[0020]** Die Elektrolyse wird bevorzugt bei erhöhter Temperatur betrieben. Bevorzugt ist eine Temperatur von 60 bis 100 °C. Besonders bevorzugt ist eine Temperatur von 70 bis 90 °C.

**[0021]** Nachfolgend erfolgt die Beschreibung von bevorzugten Varianten des Verfahrens.

### Variante 1

**[0022]** Die elektrochemische Umsetzung von TMCol zu TMAS kann in der in Abbildung 1 gezeigten Elektrolyse-Batchapparatur erfolgen. Als Kathode fungiert ein Edelstahlstempel, als Anode ein zylindrisches Nickelnetz. Die eingefüllte Lösung wird durch einen Magnetrührstab gerührt, durch einen Thermostat beheizt. Eine Pumpe ermöglicht eine zusätzliche externe Zirkulation der Lösung, um die Durchmischung weiter zu intensivieren.

## Variante 2

**[0023]** Die elektrochemische Umsetzung von TMC<sub>ol</sub> zu TMA<sub>S</sub> kann alternativ in der in Abbildung 2 gezeigten Elektrolyseapparatur erfolgen. Diese umfasst eine Elektrolysezelle, eine temperierbare Vorlage, eine Pumpe sowie einen Kühler.

**[0024]** Bei der Elektrolysezelle handelt es sich um eine kontinuierlich durchströmbare Elektrolysezelle mit Edeltstahlkathode und Nickelanode.

**[0025]** Als Pumpen für die in Abbildung 2 gezeigte Elektrolyseapparatur können unterschiedliche Pumpentypen verwendet werden. Besonders geeignet sind Pumpen, die zusätzlich zur Förderwirkung eine Dispergierung des organischen Substrats in der alkalischen, wässrigen Lösung erzielen, z. B. Peripheralpumpen.

## Variante 3

**[0026]** Als kontinuierlich durchströmbare Elektrolysezelle kann im Speziellen eine Swiss-Roll-Zelle (siehe "Peter. M. Robertson, F. Schwager, A new cell for electrochemical processes, Journal of Electroanalytical Chemistry Vol. 65 pp. 883-900, 1975", "Peter Seiler, Peter M. Robertson, Die anodische Oxidation von Diaceton-L-sorbose im technischen Maßstab, Chimia Vol. 36 No. 7/8 pp. 305-312, 1982") verwendet werden. Die Swiss-Roll-Zelle ist in Abbildung 3 dargestellt. Bei diesem Elektrolysezellentyp sind ein Nickel- sowie ein Edeltstahlnetz, getrennt durch ein Polypropylengewebe, übereinanderliegend um einen zentralen Nickelstab gewickelt. Der Nickelstab hat dabei nur Kontakt zum Nickelnetz. Das Zellgehäuse besteht aus Edeltstahl, das nur Kontakt zum Edeltstahlnetz hat.

## Variante 4a

**[0027]** Es wurde gefunden, dass eine Elektrolysezelle aus einem Edeltstahlgehäuse, einem zentralen Nickelstab sowie eingefüllten Nickelpellets ebenfalls verwendet werden kann. Der Zelltyp ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Nickelpellets haben dabei elektrischen Kontakt zum zentralen Nickelstab. Die Nickelpellets sind durch ein Polypropylengewebe, das sich auf der Innenseite des Edeltstahlgehäuses befindet, vom Edeltstahlgehäuse elektrisch isoliert.

## Variante 4b

**[0028]** Weiterhin wurde gefunden, dass der in Abbildung 4 gezeigte Zelltyp anstatt mit Nickelpellets mit einem flachlagigen Nickelschaum sowie einem Edeltstahlnetz ausgerüstet werden kann. Diese werden, getrennt durch ein Polypropylengewebe, übereinanderliegend um den zentralen Nickelstab gewickelt. Der Nickelstab hat dabei nur Kontakt zum Nickelschaum. Das Zellgehäuse besteht aus Edeltstahl, das nur Kontakt zum Edeltstahlnetz hat.

**[0029]** Vor der TMA<sub>S</sub>-Elektrosynthese wird die Ni-Anodenfläche konditioniert, um eine dünne Mehrschicht-Nickeloxidhydroxid-Deckschicht auf der Ni-Anodenoberfläche elektrochemisch abzuscheiden.

5 **[0030]** Dies kann beispielhaft wie nachfolgend beschrieben durchgeführt werden:

**[0031]** Es werden 280 ml einer Konditionierlösung mit 0,1 mol/l NiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O, 0,1 mol/l NaOAc·3H<sub>2</sub>O, 0,005 mol/l NaOH in destilliertem Wasser in die Elektrolyse eingefüllt. Im Falle der Elektrolyseapparatur in Abbildung 2 wird zusätzlich umgepumpt. Durch automatisches Umschalten der Elektrodenpolarisation wird das Nickelnetz alternativ als Anode oder Kathode für kurze Zeit (10 s) gepolt, bis sich eine schwarze Oberflächenschicht gebildet hat (Stromstärke 150 mA, Ladungsmenge 100 C). Die Konditionierlösung wird anschließend aus der gesamten Apparatur entleert. Anschließend wird die gesamte Apparatur intensiv mit destilliertem Wasser gespült. Die frisch aktivierte Elektrolysezelle wird anschließend sofort zur Elektrolyse eingesetzt.

20 **[0032]** Zur Elektrosynthese vom TMA<sub>S</sub> wird die Elektrolysezelle mit Wasser sowie darin gelöstem Natriumhydroxid und TMC<sub>ol</sub> befüllt. Anschließend wird die umgepumpte Lösung temperiert. Die Elektrolyse wird durchgeführt, indem mehrere Stunden galvanostatisch Strom durch die Zelle geleitet wird.

25 **[0033]** Nach Beendigung der Elektrolyse wird die Lösung aus der Elektrolyseapparatur vollständig entleert, anschließend wird die Elektrolyseapparatur mit VE-Wasser ausgespült. Zwischen den Versuchen bleibt die Elektrolyseapparatur trocken stehen. Die vereinigte Lösung aus der Elektrolyseapparatur wird aufgearbeitet, um TMC<sub>ol</sub>, TMC<sub>on</sub>, TMA<sub>S</sub>, ggf. Nebenprodukte nach Beendigung der Elektrolyse zu isolieren.

35

**Beispiele****Ausführungsbeispiel 1**

40 **[0034]** Die Elektrolyse wurde in der in Abbildung 1 gezeigten Elektrolysebatchapparatur mit einem gewickelten 100 mesh Nickelnetz aus 0,1 mm Nickeldraht mit einer Fläche von 10 cm \* 25 cm sowie einem innen befindlichen, runden Edeltstahlstempel mit einem Durchmesser von 7 cm wie oben beschrieben durchgeführt.

45 **[0035]** In die Elektrolysezelle wurden 260 ml Wasser, 11,2 g Natriumhydroxid sowie 5,73 g TMC<sub>ol</sub> gefüllt.

**[0036]** Die Elektrolyse wurde durchgeführt, indem 6 Stunden 2 A durch die Zelle geleitet wurden. Die Temperatur betrug 80 °C.

**[0037]** Nach Aufarbeitung wurden 2,45 g TMC<sub>ol</sub>, 2,34 g TMC<sub>on</sub> sowie 1,06 g TMA<sub>S</sub> isoliert. Die Ausbeute von TMA<sub>S</sub> bezogen auf das eingesetzte TMC<sub>ol</sub> betrug 14 %.

55 **Ausführungsbeispiel 2**

**[0038]** Die Elektrolyse wurde in der in Abbildung 2 gezeigten Elektrolyseapparatur unter Einsatz einer in Ab-

bildung 3 gezeigten Swiss-Roll-Elektrolysezelle mit einem gewickelten 100 mesh Nickelnetz aus 0,1 mm Nickeldraht mit einer Fläche von 6,5 cm \* 24,5 cm, einem Polypropylengewebe sowie mit einem gewickelten 100 mesh Edelstahlnetz aus 0,114 mm Edelstahldraht mit einer Fläche von 6,5 cm \* 26,5 cm wie oben beschrieben durchgeführt.

[0039] In die Elektrolyseapparatur wurden 260 ml Wasser, 11,2 g Natriumhydroxid sowie 5,93 g TMC<sub>ol</sub> gefüllt. Es kam eine Peripheralpumpe zum Einsatz.

[0040] Die Elektrolyse wurde durchgeführt, indem 24 Stunden 2 A durch die Zelle geleitet wurden. Die Temperatur betrug 80 °C.

[0041] Nach Aufarbeitung wurden 0,05 g TMC<sub>ol</sub>, 0,03 g TMCon sowie 2,70 g TMAS isoliert. Die Ausbeute von TMAS bezogen auf das eingesetzte TMC<sub>ol</sub> betrug 34 %.

### Ausführungsbeispiel 3

[0042] Die Elektrolyse wurde in der in Abbildung 2 gezeigten Elektrolyseapparatur unter Einsatz einer in den Abbildungen 4a und 4b gezeigten Elektrolysezelle mit Nickelpellets (Schüttvolumen 60 cm<sup>3</sup>) wie oben beschrieben durchgeführt.

[0043] In die Elektrolysezelle wurden 264 ml Wasser, 11,2 g Natriumhydroxid sowie 5,93 g TMC<sub>ol</sub> gefüllt. Es kam eine Peripheralpumpe zum Einsatz.

[0044] Die Elektrolyse wurde durchgeführt, indem 24 Stunden 2 A durch die Zelle geleitet werden. Die Temperatur betrug 80 °C.

[0045] Nach Aufarbeitung wurden 0,06 g TMC<sub>ol</sub>, 0,04 g TMCon sowie 2,52 g TMAS isoliert. Die Ausbeute von TMAS bezogen auf das eingesetzte TMC<sub>ol</sub> betrug 32 %.

### Ausführungsbeispiel 4

[0046] Die Elektrolyse wurde in der in Abbildung 2 gezeigten Elektrolyseapparatur unter Einsatz einer in Abbildung 3a gezeigten Elektrolysezelle mit einem gewickelten, flachlagigen Nickelschaum mit einer Fläche von 6,5 cm \* 19 cm, einem Polypropylengewebe sowie mit einem gewickelten 100 mesh Edelstahlnetz aus 0,114 mm Edelstahldraht wie oben beschrieben durchgeführt.

[0047] In die Elektrolysezelle wurden 264 ml Wasser, 11,2 g Natriumhydroxid sowie 5,93 g TMC<sub>ol</sub> gefüllt. Es kam eine Peripheralpumpe zum Einsatz.

[0048] Die Elektrolyse wurde durchgeführt, indem 17 Stunden 2 A durch die Zelle geleitet werden. Die Temperatur betrug 80 °C.

[0049] Nach Aufarbeitung wurden 0,09 g TMC<sub>ol</sub>, 0,14 g TMCon sowie 2,06 g TMAS isoliert. Die Ausbeute von TMAS bezogen auf das eingesetzte TMC<sub>ol</sub> betrug 26 %.

### Beispiel Aufarbeitung

[0050] Zweck der nachfolgend beschriebenen Aufarbeitung der Elektrolyselösung ist es, TMC<sub>ol</sub>, TMCon, TMAS, ggf. Nebenprodukte nach Beendigung der Elek-

trolyse zu isolieren und anschließend Umsatz, Ausbeute sowie Selektivität zu bestimmen.

[0051] Zur aus der Elektrolyseapparatur gegossenen, wässrigen Lösung werden 50 g Natriumchlorid gegeben.

5 [0052] Man extrahiert die alkalische, wässrige Phase zur Entfernung von noch vorhandenem TMC<sub>ol</sub> und TMCon mit Methyl-tert-Butyl-Ether (p. a.) durch mehrfach wiederholtes (min. 4-faches) Ausschütteln im Scheidetrichter.

10 [0053] Die Etherphase wird mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Hierzu gibt man zu der Etherphase so viel Magnesiumsulfat, bis neu zugesetztes Magnesiumsulfat in der Flüssigkeit feinkörnig bleibt und nicht mehr verklumpt. Das Magnesiumsulfat wird anschließend abfiltriert.

15 [0054] Der Ether wird abrotiert. Zuerst wird bei Normaldruck einrotiert. Gegen Ende des Abdestillierens steigt der Siedepunkt der Lösung stark an. Man legt deshalb ein leichtes Vakuum an und vergrößert den Unterdruck in dem Maße, wie die Lösung an MTBE verarmt, um stets eine ausreichende Destillationsgeschwindigkeit zu erzielen (bis 300 mbar bei 90 °C). Die Destillation bei 300 mbar und 90 °C wird fortgesetzt bis die Kopf-  
20 temperatur im Rotationsverdampfer auf konstant bleibende Raumtemperatur gefallen ist.

[0055] Es bleibt nicht abreagiertes TMC<sub>ol</sub> sowie TMCon in einer Restmenge an MTBE zurück. Diese werden gaschromatografisch auf Reinheit und Menge hin untersucht.

25 [0056] Die Isolierung des TMAS erfolgt über Perforation. Für den Perforator ist ein größeres Flüssigkeitsvolumen notwendig. Entsprechend wird mit Wasser verdünnt.

[0057] Anschließend säuert man die alkalische, wässrige Phase mit konz. Salzsäure bis zu einem pH-Wert von 1 an.

[0058] Die angesäuerte, wässrige Phase wird mit MTBE (p. a.) 48 h perforiert.

30 [0059] Die Etherphase wird anschließend mit wasserfreiem Magnesiumsulfat getrocknet. Hierzu gibt man zu der Etherphase so viel Magnesiumsulfat, bis neu zugesetztes Magnesiumsulfat in der Flüssigkeit feinkörnig bleibt und nicht mehr verklumpt. Das Magnesiumsulfat wird anschließend abfiltriert.

35 [0060] Das MTBE wird abrotiert. Zuerst wird bei Normaldruck einrotiert. Gegen Ende des Abdestillierens steigt der Siedepunkt der Lösung stark an. Man legt deshalb ein leichtes Vakuum an und vergrößert den Unterdruck in dem Maße, wie die Lösung an MTBE verarmt, um stets eine ausreichende Destillationsgeschwindigkeit zu erzielen (bis 300 mbar bei 90 °C, allerdings nicht ausreichend, um MTBE quantitativ zu entfernen). Die Destillation bei 300 mbar und 90 °C wird fortgesetzt bis die Kopf-  
40 temperatur im Rotationsverdampfer auf konstante bleibende Raumtemperatur gefallen ist.

[0061] TMAS und Nebenprodukte bleiben nach dem Abdestillieren in einer Restmenge an MTBE zurück und werden nach Veresterung mit Diazomethan gaschroma-

tografisch quantitativ bestimmt.

Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse bei Temperaturen von 60 bis 100 °C, bevorzugt von 70 bis 90 °C, durchgeführt wird.

### Patentansprüche

1. Verfahren zur elektrochemischen Herstellung von 2.2.4-Trimethyladipinsäure und 2.4.4-Trimethyladipinsäure durch ringspaltende elektrochemische Oxidation eines Gemisches von cis- und trans-3.3.5-Trimethylcyclohexanol in wässriger alkalischer Lösung.

5  
10
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** Natronlauge oder Kalilauge eingesetzt wird.

15
3. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse in einer Batch-Elektrolysezelle oder in einer kontinuierlich durchströmbareren Elektrolysezelle durchgeführt wird.

20
4. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse in einer kontinuierlich durchströmbareren Elektrolysezelle durchgeführt wird.

25
5. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** als Anodenmaterial Nickel eingesetzt wird.

30
6. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** als Kathodenmaterial Edelstahl eingesetzt wird.

35
7. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** als Anode Elektrodentypen mit großer spezifischer Oberfläche, bevorzugt Netze, Pelletschüttungen, Schäume, eingesetzt werden.

40
8. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** als Anode Elektrodentypen ausgewählt als Ni-Netze, Ni-Pelletschüttungen, Ni-Schäume, eingesetzt werden.

45
9. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Ni-Anodenfläche konditioniert wird, um eine dünne Mehrschicht-Nickeloxidhydroxid-Deckschicht auf der Ni-Anodenoberfläche elektrochemisch abzuscheiden.

50
10. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** die Elektrolyse bei erhöhter Temperatur betrieben wird.

55
11. Verfahren nach mindestens einem der vorherigen

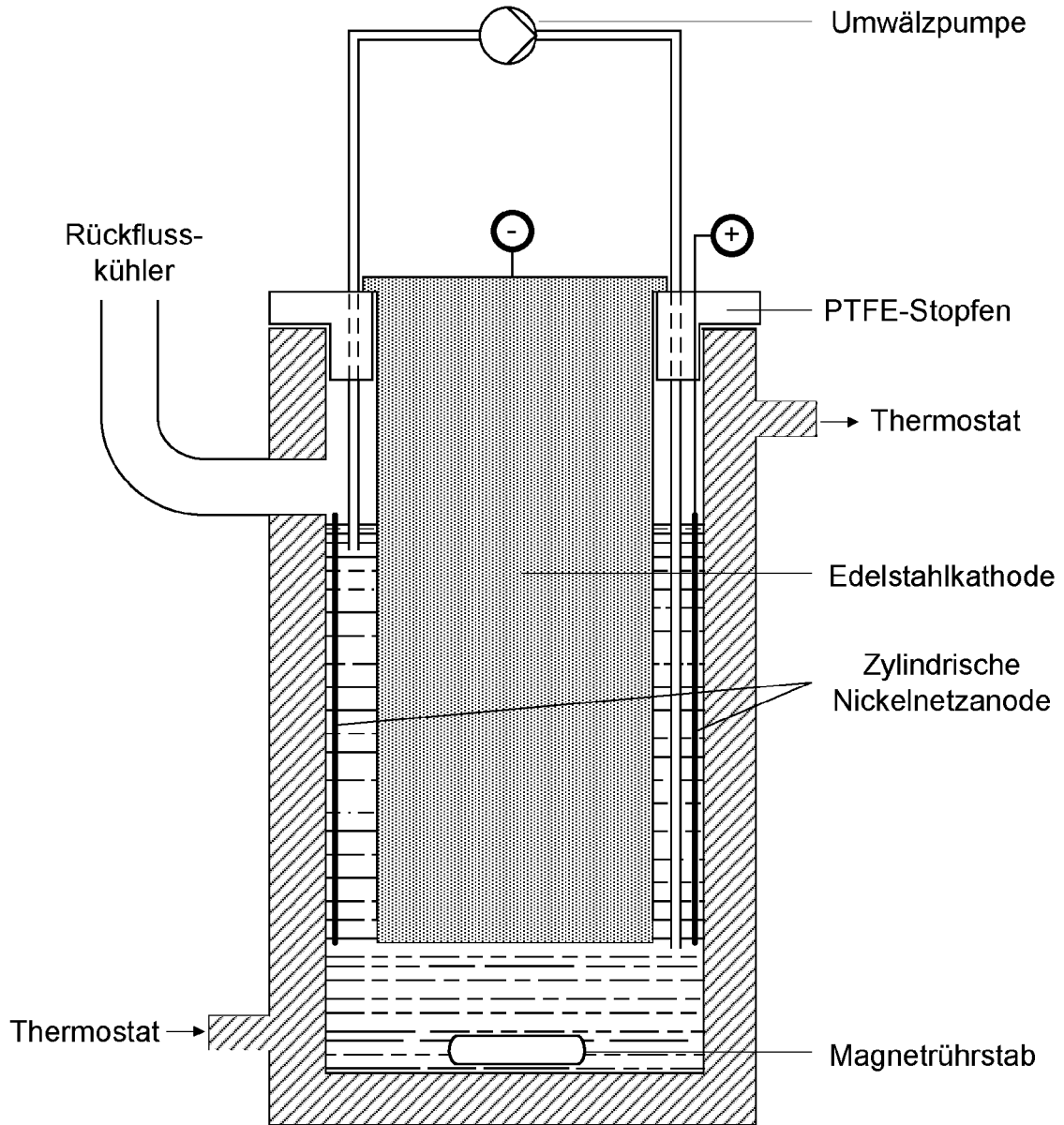


Abbildung 1: Elektrolyse-Batchapparatur zur Umsetzung von TMC<sub>ol</sub> zu TMAS

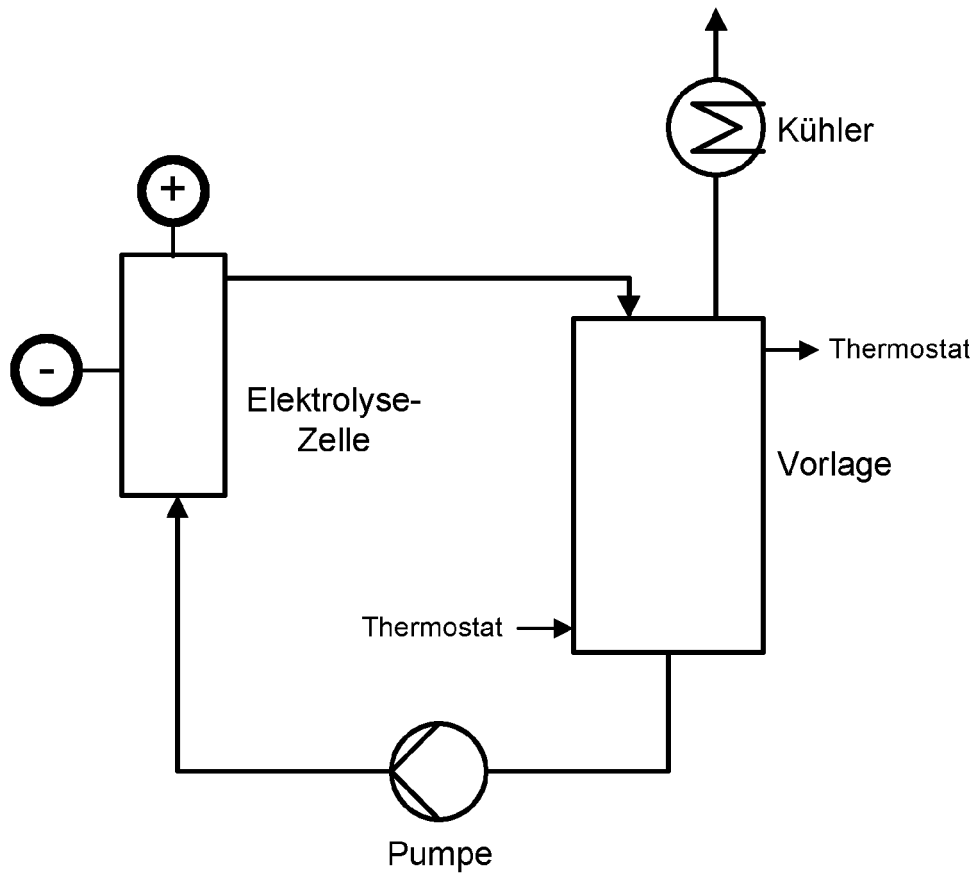
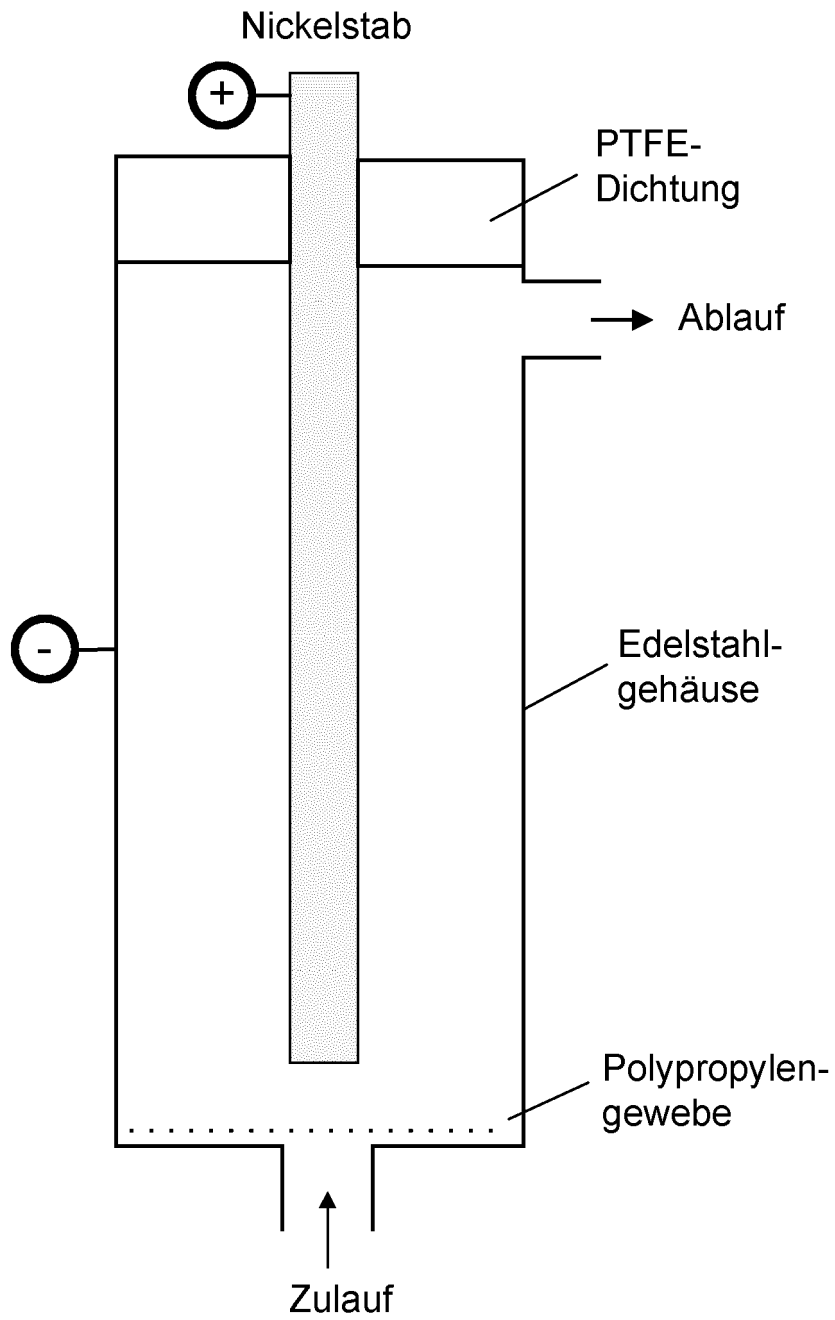
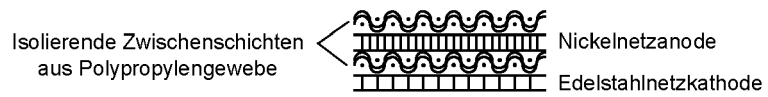


Abbildung 2: Elektrolyseapparatur zur Umsetzung von TMC<sub>ol</sub> zu TMS



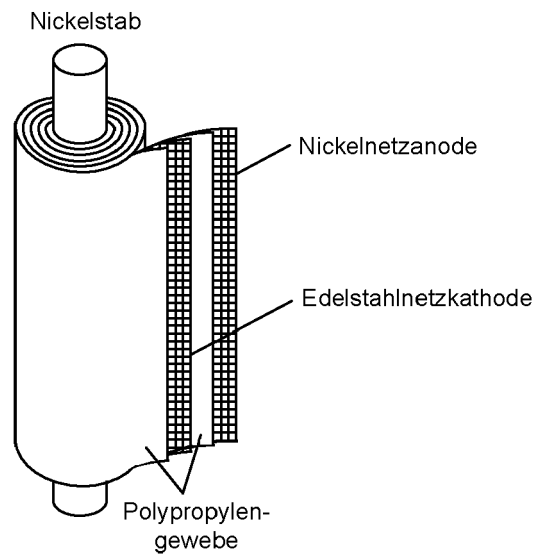
Querschnitt Swiss-Roll-Zelle

Abbildung 3a: Swiss-Roll-Elektrolysezelle



Schnitt durch die Sandwich-Konstruktion

Abbildung 3b: Swiss-Roll-Elektrolysezelle



Aufgerollte Sandwich-Konstruktion

Abbildung 3c: Swiss-Roll-Elektrolysezelle

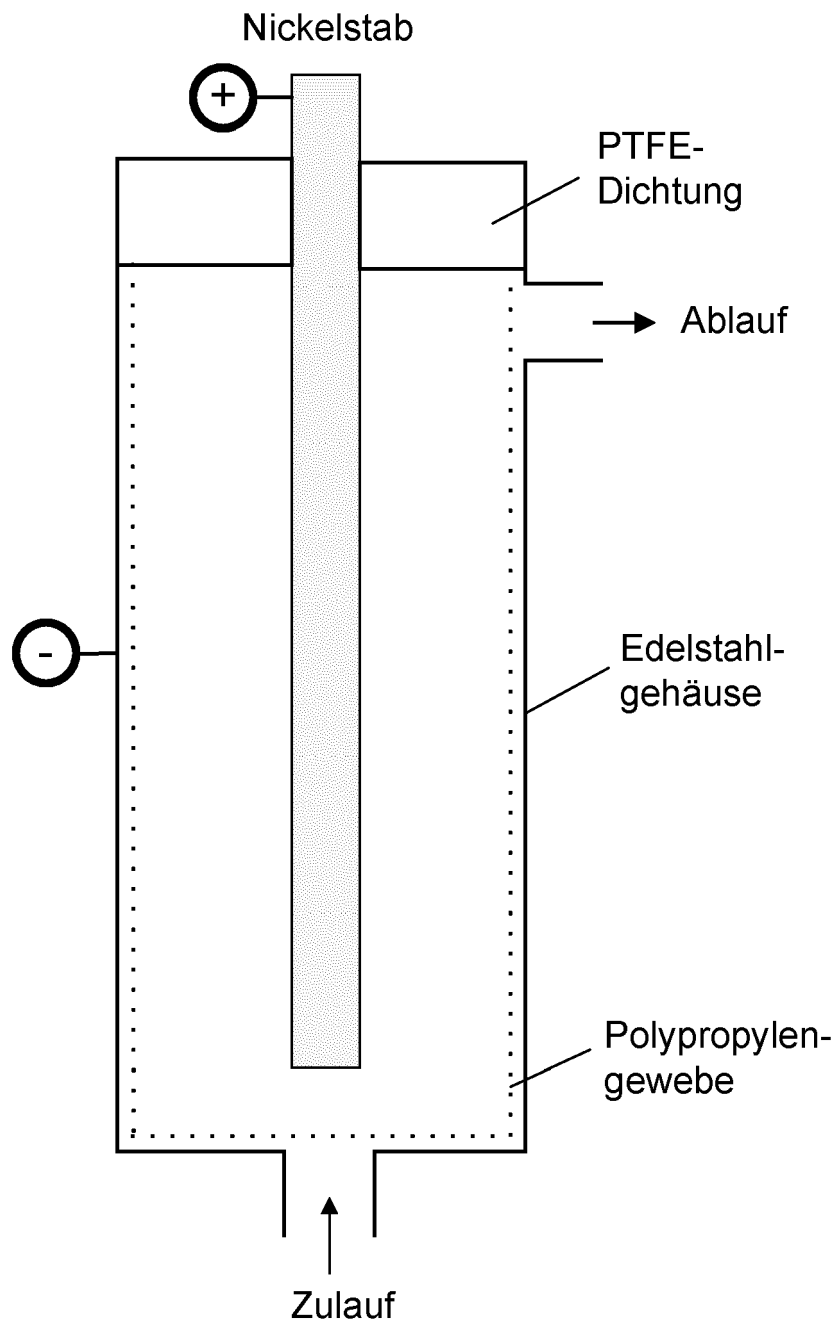


Abbildung 4a: Elektrolysezelle leer

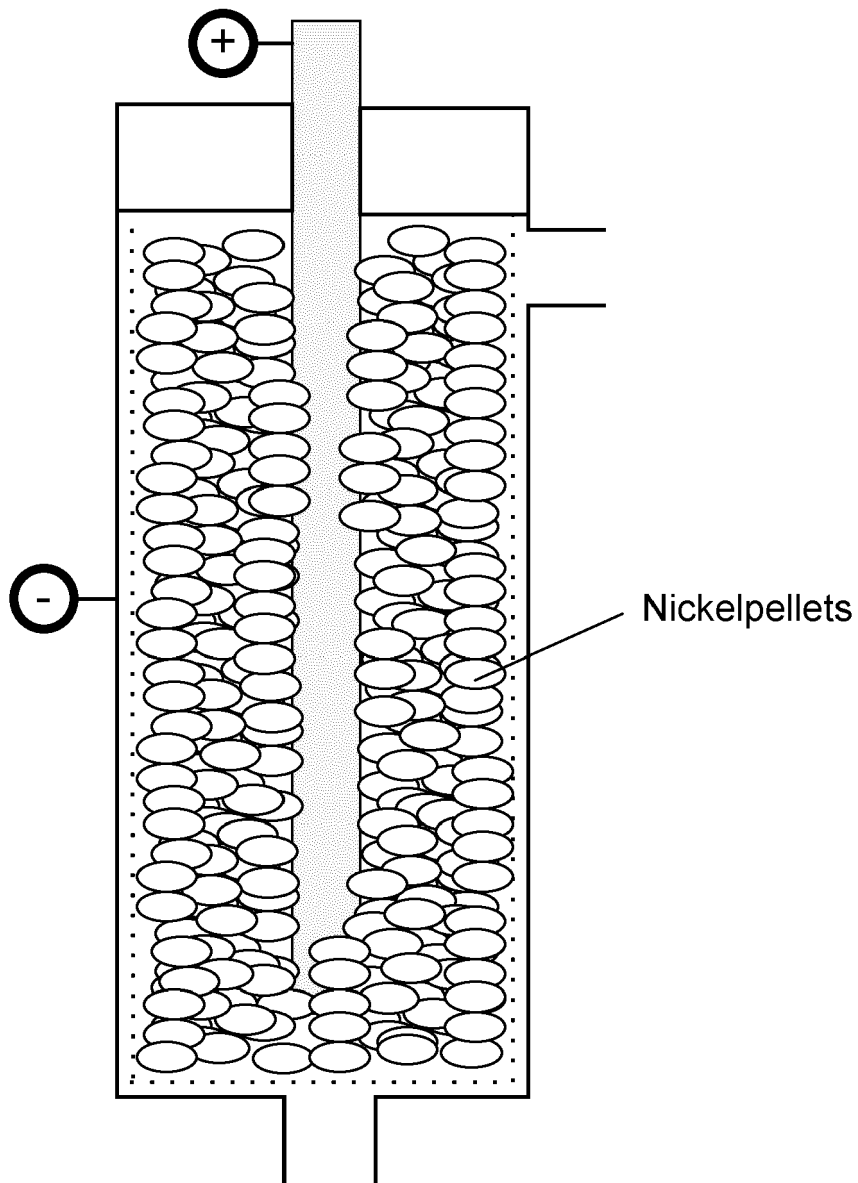


Abbildung 4b: Elektrolysezelle gefüllt mit Nickelpellets



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 15 15 2135

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X,D	B V LYALIN ET AL: "Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis", RUSSIAN CHEMICAL BULLETIN, Bd. 53, Nr. 3, 1. März 2004 (2004-03-01), Seiten 688-692, XP055194391, ISSN: 1066-5285, DOI: 10.1023/B:RUCB.0000035658.50123.07 * das ganze Dokument *	1-11	INV. C25B3/02 C25B11/04
X,D	HANS-JUERGEN SCHAEFER: "Oxidation of organic compounds at the nickel hydroxide electrode", TOPICS IN CURRENT CHEMISTRY, SPRINGER, BERLIN, DE, Bd. 142, 1. Januar 1982 (1982-01-01), Seiten 101-129, XP009184429, ISSN: 0340-1022, DOI: 10.1007/3-540-17871-6_13 * Kapitel 2.1 und 2.3 *	1-11	
X,D	Johannes Kaulen: "Oxidation von Diolen und sekundären Alkoholen an der Nickelhydroxid-Elektrode" In: "Inaugural-Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften", 12. November 1981 (1981-11-12), Westfälische Wilhelms-Universität, XP055194378, * Kapitel I.3, I.6.3, II.1, II.2.1, II.2.3, II.5.2, II.5.3 *	1-11	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) C25B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 9. Juni 2015	Prüfer Ritter, Thomas
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 : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE**

*Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.*

**In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur**

- **HANS-JÜRGEN SCHÄFER.** Oxidation of organic compounds at the nickel hydroxide electrode. *Topics in Current Chemistry*, 1987, vol. 142, 101-129 **[0004]**
- **JOHANNES KAULEN ; HANS-JÜRGEN SCHÄFER.** Oxidation of alcohols by electrochemically regenerated nickel oxide hydroxide. Selektive oxidation of hydroxysteroids. *Tetrahedron*, 1982, vol. 38 (22), 3299-3308 **[0005]**
- **JOHANNES KAULEN.** Oxidation von Diolen und sekundären Alkoholen an der Nickelhydroxid-Elektrode. Anwendung zur selektiven Oxidation von Hydroxysteroiden. *Dissertation Universität Münster*, 1981 **[0006]**
- Electrosynthesis of adipic acid by undivided cell electrolysis. **B.V. LYALIN ; V.A. PETROSYAN.** Russian Chemical Bulletin. Marz 2004, vol. 53, 688-692 **[0007]**
- **PETER. M. ROBERTSON ; F. SCHWAGER.** A new cell for electrochemical processes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1975, vol. 65, 883-900 **[0026]**
- **PETER SEILER ; PETER M. ROBERTSON.** Die anodische Oxidation von Diaceton-L-sorbose im technischen Maßstab. *Chimia*, 1982, vol. 36 (7/8), 305-312 **[0026]**