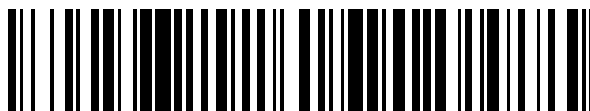


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 476 281**

51 Int. Cl.:

**C07D 207/267** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2011 E 11192425 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.05.2014 EP 2602247**

54 Título: **Procedimiento para la purificación de pirrolidonas N-alquil-sustituidas mediante hidrogenación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.07.2014**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**PINKOS, ROLF;  
VOGLER, THOMAS y  
OTT, KARL**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 476 281 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la purificación de pirrolidonas N-alquil-sustituidas mediante hidrogenación

La invención se refiere a un procedimiento para la purificación de pirrolidonas N-alquil-sustituidas que tienen impurezas con un grado de oxidación mayor, por hidrogenación de las mismas y destilación.

- 5 Pirrolidonas N-alquil-sustituidas se obtienen en la práctica mediante la reacción de alquilaminas con gamma-butirolactona. Así, por ejemplo, se obtiene N-metilpirrolidona (NMP), que se utiliza en la práctica en muchas ocasiones como disolvente, por reacción de metilamina con gamma-butirolactona, tal como se describe por K. Weissermel, H.-J. Arpe en "Industrielle Organische Chemie", 5ª edición, Wiley-VCH, página 115. La obtención de NMP pura se realiza mediante separación por destilación, dado el caso con eliminación del exceso de metilamina y del agua de reacción.
- 10 Las purzas alcanzables son muy altas y son significativamente mayores de 99,5 %, por lo general más del 99,8 %. Otras alquilaminas, tales como N-etilpirrolidona se pueden preparar de manera análoga.

Mediante el uso de N-alquilpirrolidonas, por ejemplo, como disolvente, éstas se modifican en su composición, lo que estaría en contra de una reutilización directa, aunque esto sería muy deseable por razones ambientales y económicas.

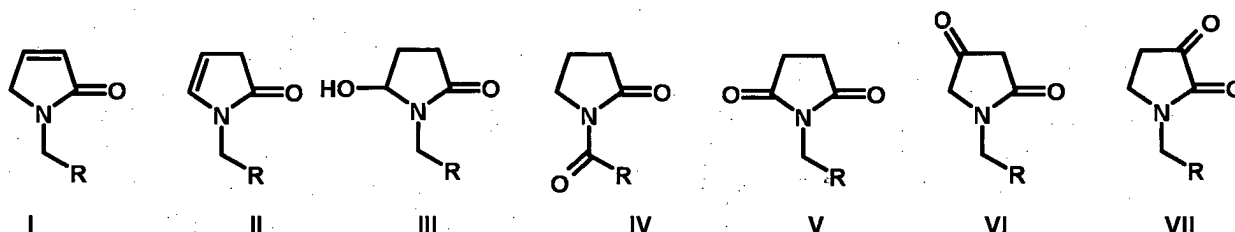
- 15 Una aplicación para pirrolidonas N-alquil-sustituidas, y en particular NMP, es la producción de baterías de iones litio, como disolvente para el recubrimiento del soporte del ánodo y el cátodo. Para ello hay que tener en cuenta las exigencias especiales del disolvente, en particular, no debe variar significativamente la calidad y no se debe producir ninguna adición nueva, sin haber comprobado previamente la influencia de sus componentes secundarios en el procedimiento. Así, el contenido de iones metálicos debe estar por debajo de 5 ppb, el contenido de agua debe ser inferior a 300 ppm, la pureza global (incluida la de 1,3- y 1,4-dimetilpirrolidona) debe ser aproximadamente del 99,8 %
- 20 (llamada "calidad de grado electrónico"). Después de la primera utilización de pirrolidonas N-alquil-sustituidas, puede ocurrir además del aumento del contenido de agua, la contaminación, por ejemplo, por reacción química, lo cual impide una reutilización directa deseable de pirrolidonas N-alquil-sustituidas, y especialmente la utilización en la fabricación de baterías de iones litio.

- 25 En el documento WO 2011 / 030 728 A1 se describe una destilación de NMP. Como muestra el ejemplo comparativo 1 de esta solicitud, en el que la NMP contiene impurezas que tienen un mayor grado de oxidación que la propia NMP, no se puede realizar una destilación como se describe en el documento WO 2011/030 728 A1 para alcanzar los grados de pureza de la NMP originalmente utilizada. Los grados de pureza como los de la N-alquil-pirrolidona utilizada fresca no pueden ser alcanzados por consiguiente por mera destilación, y por lo tanto no son adecuados para el reciclaje de las pirrolidonas N-alquil-sustituidas que se utilizaban en la fabricación de baterías de iones de litio.
- 30

- Para la purificación de NMP la compañía AMCEC propone en la página web <http://www.amcec.com/nmp%20recovery.html> ("AMCEC NMP Recovery System"), ("Sistema de Recuperación de AMCEC NMP"), que las impurezas pueden ser eliminadas por filtración a través de carbón activo o zeolitas. Sin embargo, de acuerdo con el ejemplo comparativo 2 de esta solicitud, N-alquilpirrolidonas, como NMP, que contienen impurezas con mayor grado de oxidación que la NMP, no se pueden purificar de esta manera. Por lo tanto esta purificación por filtración no es adecuada para el uso de pirrolidonas N-alquil-sustituidas como disolvente en la fabricación de baterías con una calidad de grado electrónico.
- 35

- El objetivo de la presente invención es por lo tanto proporcionar un procedimiento que permita de un modo simple eficiente y rentable, y no obstante con altos rendimientos, recuperar pirrolidonas N-alquil-sustituidas con los altos grados de pureza que correspondan con el grado electrónico.
- 40

Este objetivo se consigue mediante un procedimiento para la purificación de pirrolidonas N-alquil-sustituidas que comprenden una o más de las impurezas de la fórmula I a VII:



- 45 en las que R se selecciona del grupo de hidrógeno, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, que comprende las etapas de:

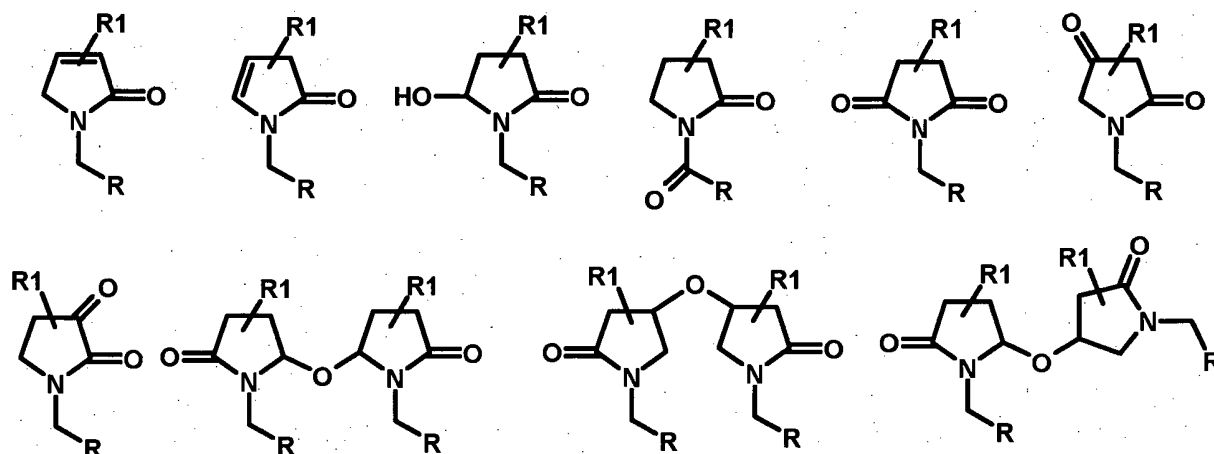
I) preparación de una mezcla que comprende al menos una pirrolidona N-alquil-sustituida, al menos un compuesto de fórmula I a VII en cantidades de 1 a 20000 ppm

II) hidrogenación de la mezcla de la etapa I)

III) destilación de la mezcla obtenida en la etapa II).

5 En las impurezas de las fórmulas I a VII el resto R representa hidrógeno o restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados. Preferiblemente, R es hidrógeno o un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado. Con especial preferencia R se selecciona del grupo de hidrógeno, metilo, etilo, n-propilo y n-butilo. Con muy especial preferencia, R se selecciona del grupo de hidrógeno y metilo. En particular, R es muy especialmente preferido hidrógeno.

10 La cantidad de estas impurezas en las fórmulas I a VII en la pirrolidona N-alquil-sustituida está generalmente de forma individual o como una mezcla de algunas o todas en el intervalo de 1 a 20.000 ppm, preferiblemente entre 2 y 15.000 ppm, de modo esepeciamente preferido entre 5 y 10.000 ppm con respecto a la cantidad de la mezcla a purificar. En la pirrolidona N-alquil-sustituida que se va a purificar pueden estar presentes, además de las impurezas de la fórmula I a VII, sus derivados alquil-sustituidos o impurezas con puentes oxo de forma individual o como  
15 mezcla de algunos o todos. En las impurezas el resto R<sub>1</sub> es un resto alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado. Preferiblemente, R<sub>1</sub> es un resto alquilo C<sub>1</sub>- C<sub>10</sub> lineal o ramificado. Con especial preferencia R<sub>1</sub> se selecciona del grupo de metilo y etilo.



20 El contenido en agua de la pirrolidona N-alquil-sustituida que se va a purificar se encuentra generalmente entre 0,05 % y 90 %, preferiblemente entre 0,1 % y 50 % y con especial preferencia entre 0,2 % - 10 %.

La hidrogenación según la etapa ii) del procedimiento de la invención se puede realizar con la ayuda de hidrógeno y catalizador de hidrogenación, o mediante el uso de hidruros complejos.

25 En la hidrogenación o reducción con hidruros complejos son preferidos los seleccionados entre los indicados en "Advanced Organic Chemistry" (Química Orgánica Avanzada), J. March, 3ª edición J. Wiley & Sons, 1985, páginas 809 a 814. Son especialmente preferidos el borohidruro de sodio y el hidruro de litio y aluminio.

30 Los hidruros complejos se añaden, por ejemplo, en cantidades de 5 a 50.000 ppm, preferiblemente entre 50-25.000 ppm, más preferiblemente entre 100 y 10.000 ppm basadas en la cantidad de mezcla que se desea purificar. La cantidad de hidruros complejos se basa en la cantidad de impurezas, el hidruro complejo es al menos estequiométrico, pero se prefiere el uso supraestequiométrico con respecto a la cantidad de impurezas.

35 Los hidruros complejos se pueden incorporar como tales, o en solución, o como una suspensión. Como disolventes son preferidos el agua, siempre que no reaccione con el hidruro, la pirrolidona N-alquil-sustituida que se va a producir, éteres como p.ej. tetrahidrofurano y éter dietílico. Especialmente preferido es la pirrolidona N-alquil-sustituida que se va a producir. Con el uso de NaBH<sub>4</sub> se prefiere especialmente usar agua como disolvente

40 La adición del hidruro complejo que se añade a la pirrolidona N-alquil-sustituida impurificada, en particular la NMP que se va a purificar, puede realizarse a temperaturas entre 10 y 350 °C. Se prefiere para el procedimiento de acuerdo con la invención que la temperatura y tiempo de residencia del hidruro complejo estén adaptados entre sí. En general, cuanto mayor sea la temperatura, menor es el tiempo de residencia requerido para conseguir la pureza que se desea. Así, por ejemplo, los tiempos de residencia son de 0,1 a 10 horas a temperaturas entre 50 y 250 °C, debiéndose

mantener durante el procedimiento de la invención la temperatura constante. El tiempo de residencia requerido para el procedimiento comprende el tiempo de residencia durante el cual la pirrolidona N-alquil-sustituída impura están reaccionando con el hidruro complejo y el tiempo de residencia durante el cual se completa la destilación. Si el tiempo de residencia durante la destilación es ya suficiente, entonces se puede omitir una etapa separada de tiempo de residencia.

5

La destilación se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua. Para ello el experto puede utilizar todas las columnas de destilación conocidas.

Por ejemplo, cuando se utiliza un proceso por lotes, se puede proceder de la siguiente manera: Se pone en una primera etapa la pirrolidona N-alquil-sustituída impura, en particular NMP, junto con el hidruro complejo en un reactor de tanque agitado, preferiblemente en atmósfera de gas inerte, se mezclan los materiales, por ejemplo, por agitación o bombeo, y se calientan, dado el caso bajo presión, a la temperatura deseada, y la mezcla se deja reaccionar. A continuación se bombea en la segunda etapa el contenido a una o más columnas y se separan de la pirrolidona N-alquil-sustituída (por lotes o en continuo) productos de bajo punto de ebullición, tales como agua y productos de alto punto de ebullición, los cuales dado el caso contienen el hidruro complejo añadido en exceso y productos de alto punto de ebullición que se han formado.

10

15

La primera etapa descrita anteriormente también puede transcurrir en una columna antes de que se realice la destilación.

La primera etapa descrita anteriormente también se puede llevar a cabo de forma continua. De ese modo se puede usar de nuevo un recipiente de destilación separado, conectado aguas arriba o una columna de destilación.

20

Una forma de realización preferida del procedimiento es añadir la pirrolidona N-alquil-sustituída, y en particular, la NMP impura, así como un hidruro complejo a un producto de reacción que se ha formado por la reacción de gamma-butirolactona con metilamina que da NMP.

Esta mezcla contiene, en general, la pirrolidona N-alquil-sustituída, agua, y la correspondiente amina. Esta variante del procedimiento se realiza preferiblemente de manera continua. Para ello se separan por la cabeza en una primera columna una mezcla de amina, en particular metilamina para la purificación de NMP, y agua (presión de la columna 300 – 5.000 hPa, temperaturas de cola: 100-250 °C para la purificación de NMP impura), el producto de caldera entra en una segunda columna (presión de la columna: 20-500 hPa, temperaturas de cola: 120 y 230 °C, para la purificación de NMP impura), en la que los restos de agua y amina, en particular metilamina para purificar NMP son separados a través de la cabeza de la columna y el producto de cola entra en una tercera columna (presión de la columna: 20-300 hPa, temperaturas de cola: 120-230 °C, para la purificación de NMP impura), en la que a través de la cabeza de la columna o de una salida lateral se separa la pirrolidona N-alquil-sustituída, en particular NMP, pura, mientras que por la cola se descargan los productos de alto punto de ebullición.

25

30

Hay también variantes en esta secuencia de destilación, como por ejemplo, que en la segunda columna se descarguen por la cabeza el agua y la amina, en particular metilamina para purificar NMP, que se separe por una salida lateral pirrolidona N-alquil-sustituída, en particular NMP, y por la cola los productos de alto punto de ebullición. La pirrolidona N-alquil-sustituída, en particular NMP, dependiendo de los requisitos de pureza exigidos, se puede purificar adicionalmente en una tercera columna, como se describe. Si la segunda columna está realizada como una columna con pared de división, la pirrolidona N-alquil-sustituída, en particular NMP, se puede obtener ya como un extracto lateral muy puro y se puede omitir una tercera columna.

35

40

Los aparatos utilizados están fabricados en acero inoxidable estándar, así como todas las tuberías y elementos incorporados en la columna, como rellenos, etc. Con el fin de conseguir pirrolidona N-alquil-sustituída, en particular NMP, con calidad de "grado electrónico", se recomienda usar tanques también de acero inoxidable y conservarlos con un gas inerte tal como nitrógeno. Dado el caso, se hace pasar la pirrolidona N-alquil-sustituída, en particular NMP, por un intercambiador de iones, para la eliminación de iones metálicos y/o trazas de amina libre.

45

Una variante adicional del procedimiento es la hidrogenación con hidrógeno. La hidrogenación con hidrógeno se lleva a cabo en presencia de catalizadores de hidrogenación. Estos catalizadores contienen elementos de la tabla periódica seleccionados del grupo de cobalto, rodio, rutenio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre plata, oro y renio. Especialmente preferidos son los elementos seleccionados del grupo de níquel, rutenio, paladio, platino, y cobre. Los catalizadores contienen los elementos en forma de sus metales y / o en forma de compuestos insolubles, por ejemplo óxidos, o son complejos metálicos homogéneos solubles.

50

Los catalizadores de hidrogenación se pueden utilizar como catalizadores homogéneos solubles o como catalizadores heterogéneos. Si se utiliza un catalizador homogéneo soluble, éste contiene preferiblemente rutenio. Especialmente preferido es el uso de catalizadores heterogéneos.

Los elementos posibles que se pueden utilizar en los catalizadores heterogéneos se pueden utilizar individualmente y/o

como mezcla. Así, por ejemplo, se pueden utilizar como catalizadores completos, de impregnación o de precipitación, con o sin agentes de dopado. Son ejemplos de materiales de soporte o armazón de los catalizadores carbón, tal como carbón activo o grafito, óxido de aluminio, óxido de silicio, óxido de titanio, óxido de cerio o óxido circonio. La proporción de elementos de hidrogenación en los catalizadores puede variar desde 0,001 hasta 90% en peso. Para los catalizadores impregnación, el contenido es preferiblemente de 0,001 a 20% en peso, con especial preferencia de 0,01 a 10% en peso, con particular preferencia de 0,1 a 5 peso %. Catalizadores heterogéneos especialmente preferidos son Pd, Pt, Ru, Cu sobre carbón activo.

Preferiblemente, la hidrogenación catalítica se lleva a cabo en condiciones tan suaves de presión y temperatura como sea posible, de manera que la pirrolidona N-alquil-sustituída, en particular NMP, no se hidrogene ella misma a la pirrolidina, lo que representaría una pérdida. Por lo tanto, son posibles presiones de hasta 32 MPa, sin embargo preferiblemente de hasta 10 MPa y aún más preferiblemente de hasta 5 MPa. El límite inferior es preferiblemente la presión atmosférica. Las temperaturas son generalmente de 20 a 250 °C, preferiblemente a 20 a 200 °C, de forma especialmente preferida de 20 hasta 150 °C.

La hidrogenación catalizada heterogéneamente puede llevarse a cabo en lecho fijo o en suspensión. Preferentemente es un lecho fijo con flujo descendente o flujo ascendente, con, o preferiblemente, sin recirculación de líquido. La alimentación se hace pasar junto con hidrógeno a través del lecho de catalizador. El producto de reacción se despresuriza al nivel de presión que se va a utilizar en la destilación subsiguiente.

Las condiciones para la etapa de destilación III) según la invención son los mismos que para la hidrogenación por medio del uso de hidruros complejos.

## 20 **Ejemplos**

Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención. Los niveles de impurezas que se indican en los ejemplos se analizaron mediante cromatografía de gases (Aparato GC HP6890, FID Dektor, nitrógeno como gas portador con 1,0 ml / min (flujo const.); Proporción de separación 01:50; columna RTX-1, 30 m, 0,32 mm, 1,0 mm, de película; programa de temperatura: inicio a 80 °C, a continuación 5 °C/min hasta 140 °C, a continuación, 5 °C/min hasta 200 °C y 10 min isotérmico, luego 10 °C/min hasta 340 °C y 8 min. Todos los experimentos se llevaron a cabo bajo atmósfera de nitrógeno. Los contenidos de agua se determinaron por valoración de Karl Fischer. Se utilizaron NMP, así como las impurezas correspondientes tal como se indica en los ejemplos.

### **Ejemplo comparativo 1**

La destilación se llevó a cabo como se describe en el documento WO-A1 2011/030728.

30 Una NMP impurificada con 3 % de agua y 500 ppm de impurezas seleccionadas del grupo de deshidro-NMP (impureza de la fórmula I), oxo-NMP (impureza de la fórmula VI) se fraccionó en una columna de cuerpos llenadores (Sulzer-Pack) de 110 cm de longitud con divisor de flujo de retorno, a temperaturas de cola entre 130 hasta 140 °C y presiones entre 1000 hPa al inicio (separación de agua) y 90 hPa de presión de cabeza destiló con una proporción de flujo-de-retorno a producto separado de 50 a 1

35 Se recogieron en total 16 fracciones de destilación partiendo de 2 kg de mezcla inicial. En las primeras dos fracciones, obtenidas a temperaturas de cabeza de 55 - 118 °C se encontró principalmente agua (> 98 %). A 100 hPa y una temperatura de cabeza de 122 - 126 °C se obtuvo una fracción con 0,7 % de agua y con más del 99 % de NMP. Las siguientes fracciones 4 a 13 (en total ca. 1,5 kg) contenían agua en cantidad menor de 1000 ppm, NMP con una pureza por encima del 99,8 %, de todas formas aún con las impurezas ya presentes en la mezcla inicial. A partir de la fracción 40 14 (en total ca. 300 g) la NMP estuvo exenta de impurezas indeseadas. El experimento muestra que únicamente mediante destilación se puede recuperar sólo una pequeña parte de NMP (ca. 15%), desfavorable económicamente, como NMP con la pureza deseada.

### **Ejemplo comparativo 2**

45 El producto de partida como en el ejemplo comparativo 1 se filtró, a través de 500 ml de carbón activo y a continuación se destiló como en el Ejemplo comparativo 1. Ya después de la filtración el análisis por CG mostró que no se había producido ningún efecto de empobrecimiento ni se habían introducido impurezas orgánicas y también el resultado de la destilación fue análogo al del ejemplo comparativo 1.

### **Ejemplo comparativo 3**

50 Se repitió el ejemplo comparativo 2, en lugar de carbón activo se usó una zeolita. Se obtuvo el mismo resultado que en el ejemplo 2.

**Ejemplos de acuerdo con la invención****Ejemplo 1**

5 La mezcla de partida del ejemplo comparativo 1 se mezcló con 1000 ppm de NaBH<sub>4</sub> y se calentó durante 0,5 h a 105 °C. Por análisis de cromatografía de gases no se detectaron ya las impurezas indeseadas. Una destilación posterior como en el ejemplo comparativo 1 dio como resultado ca. 95 % de NMP con la pureza deseada, en la cual el resto predominante sólo estaba impurificado con un contenido en agua demasiado alto (> 1000 ppm).

**Ejemplo 2**

Se repitió ejemplo 1, sin embargo la impureza era N-metilsuccinimida (impureza V, R = H) en una cantidad de 1000 ppm. Dio el mismo resultado.

**10 Ejemplo 3**

Se mezclaron 300 ml de la mezcla de partida del ejemplo 1 en un autoclave con paladio al 1 % en peso sobre carbón activo (5% en epso), se presurizó a 1 MPa con hidrógeno, se calentó a 100 °C durante 5 h Después de enfriar se despresurizó, se filtró el catalizador y se procesó como en el Ejemplo 1. Se obtuvo como resultado NMP con una pureza de ca. 95 % sin las impurezas de las fórmulas I y VI.

**15 Ejemplo 4**

Se repitió ejemplo 3, con la diferencia de que se usó como catalizador níquel (10 % en peso) sobre óxido de aluminio y la hidrogenación se llevó a cabo a 130 °C. De nuevo se obtuvo como resultado NMP con una pureza de ca. 95 % sin las impurezas de las fórmulas I y VI.

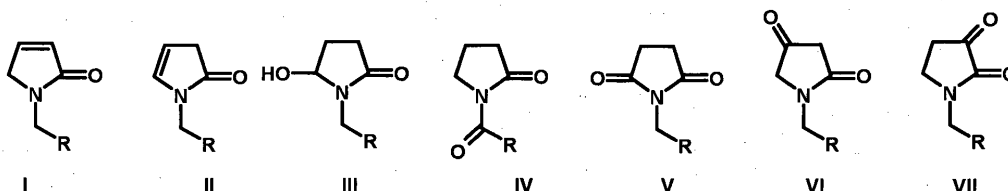
**Ejemplo 5**

20 De modo análogo al ejemplo 2, se usó N-etilpirrolidona que se estaba impurificada con 500 ppm de N-etilsuccinimida (impureza V, R = Me). La cantidad añadida de NaBH<sub>4</sub> fue de 1000 ppm. Se obtuvo por encima del 95 % de N-etilpirrolidona pura, que no contenía ya nada de N-etilsuccinimida.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la purificación de pirrolidonas N-alquil-sustituidas que contienen una o más de las impurezas de fórmula I a VII

5



en las que R se selecciona del grupo formado por hidrógeno, grupos alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineales o ramificados, que comprende las etapas de:

- 10 I) preparación de una mezcla que comprende al menos una pirrolidona N-alquil-sustituida, al menos un compuesto de fórmula I a VII en cantidades de 1 a 20000 ppm
- II) hidrogenación de la mezcla de la etapa I)
- III) destilación de la mezcla obtenida en la etapa II).
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la etapa de hidrogenación II) se lleva a cabo mediante hidrógeno y un catalizador de hidrogenación o mediante un hidruro complejo
3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el hidruro complejo se selecciona entre el grupo de borohidruro de sodio e hidruro de litio y aluminio .
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el hidruro complejo se añade en unas cantidades de 5 a 50000 ppm en relación a la cantidad de la mezcla a purificar procedente de la etapa I) del procedimiento según la invención
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que las impurezas de las fórmulas I a VI I están en contacto durante un tiempo de 0,1 a 10 horas con el hidruro complejo durante la etapa II y/o la etapa III, dado el caso a temperaturas cambiantes en el intervalo de 50 a 250 °C.
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en el que el metal del catalizador de hidrogenación se selecciona entre el grupo de cobalto, rodio, rutenio, iridio, níquel, paladio, platino, cobre, plata, oro y renio.
- 25 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que la presión en la hidrogenación en la etapa II) está en el intervalo de presión normal a 32 Mpa y la temperatura en el intervalo de 20 a 250 °C.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 7, en el que para la etapa II) se trabaja en presencia de un catalizador de hidrogenación heterogéneo.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la destilación en la etapa III) se lleva a cabo de modo continuo.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la destilación en la etapa III) se realiza en al menos dos columnas.
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la pirrolidona N-alquil-sustituida es N-metilpirrolidona.
12. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la destilación en la etapa III) se lleva a cabo a temperaturas en el intervalo de 100 a 250 °C y presiones en el intervalo de 30 a 500 hPaMPa.

40