

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 663**

51 Int. Cl.:

**C07D 213/20** (2006.01)

**C07D 207/06** (2006.01)

**H01M 8/18** (2006.01)

**H01M 8/20** (2006.01)

**H01M 10/36** (2006.01)

**H01M 10/42** (2006.01)

**H01M 12/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.02.2014 PCT/IL2014/000010**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.08.2014 WO2014122641**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.02.2014 E 14712788 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.12.2016 EP 2953930**

54 Título: **Procesos para la preparación de bromuro de 1-alquil-3-alquil-piridinio y usos de los mismos como aditivos en celdas electroquímicas**

30 Prioridad:

**07.02.2013 US 201361761754 P**

**21.03.2013 US 201361803818 P**

**13.11.2013 US 201361903459 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.06.2017**

73 Titular/es:

**BROMINE COMPOUNDS LTD. (100.0%)**

**P.O. Box 180**

**Beer-Sheva 84101, IL**

72 Inventor/es:

**MAGNES, BEN-ZION;**

**BEN DAVID, IRIS;**

**LANCRY, ELI;**

**BERGSTEIN-FREIBERG, MIRA y**

**ZER-ZION, NIRIT**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

ES 2 617 663 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

Procesos para la preparación de bromuro de 1-alkuil-3-alkuil-piridinio y usos de los mismos como aditivos en celdas electroquímicas

5 La presente invención se refiere a procesos respetuosos con el medio ambiente para la preparación de bromuros de 1-alkuil-3-alkuil-piridinio, permitiendo la recuperación de dichos compuestos en forma de soluciones acuosas elevadamente concentradas, que pueden usarse como aditivos en celdas electroquímicas.

10 Una síntesis de una serie de haluro de 1-alkuil-3-metil-piridinio ha sido notificada recientemente por Shashina *et al.* [Russian Journal of General Chemistry, Vol. 82, n.º 12 pág. 1994-1998 (2012)]. La síntesis se basa en la alquilación de 3-picolina con el correspondiente haluro de alquilo en tolueno como disolvente. Específicamente, se describe la preparación de bromuro de 1-etil-3-metil-piridinio y de bromuro de 1-butil-3-metil-piridinio.

15 Los compuestos así formados se sometieron a ensayo respecto de su capacidad para disolver celulosa. La síntesis de bromuro de 1-butil-3-metil-piridinio también se describe en Green Chem. Vol. 8, pág. 82-90 (2006); Biodegradation Vol. 18, pág. 481-493 (2007); y en Green Chem. Vol. 11, pág. 83-90 (2009). La síntesis de bromuro de 1-etil-3-metil-piridinio también puede encontrarse en las publicaciones WO 2013/042109 y WO 2013/042110 de una solicitud de patente de cesión común.

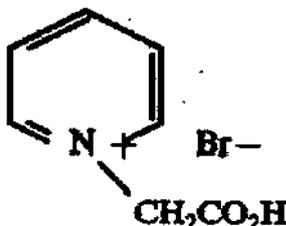
20 Existe una necesidad, en celdas de flujo que implican la generación de bromo elemental, de mantener el bromo en una forma que pueda ser fácilmente almacenada y bombeada en un amplio intervalo de temperaturas. Para este fin, se añade a la celda un agente formador de complejos de bromo, capaz de formar una fase líquida inmisible con agua tras la formación de complejos con bromo elemental. Por lo tanto, el bromo elemental generado durante la carga de  
 25 celda reacciona casi instantáneamente con el agente formador de complejos para formar una fase orgánica inmisible con agua. Los agentes formadores de complejos de bromo se investigaron para atrapar bromo elemental en baterías de flujo de zinc-bromo tradicionales (es decir, con membrana). La desactivación de bromo en estas baterías puede conseguirse con el uso de bromuros de amonio cuaternario cíclicos como agentes formadores de complejos. En su forma más general, estas sales se representan con la siguiente fórmula:



30 donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> indican los grupos alquilo (que son generalmente diferentes entre sí) y X indica el contraión de haluro. Debe tenerse en cuenta particularmente que en la fórmula ilustrada anteriormente, el catión es un sistema heterocíclico no aromático. Específicamente, se sugirieron bromuro de N-metil-N-etilpirrolidinio (abreviado como MEP) y bromuro de N-metil-N-etil-morfolinio (abreviado como MEM) en la patente estadounidense n.º 4.510.218 y  
 35 ambos se usan comercialmente para ese fin. El bromuro de N-alkuil piridinio, tal como bromuro de N-decil piridinio y bromuro de N-dodecil piridinio, también se mencionan en la patente estadounidense n.º 4.510.218 como aditivos en baterías de zinc-bromo.

40 La patente estadounidense n.º 4.065.601 un electrolito de dos fases para su uso en el atrapamiento de halógeno en celdas de zinc/bromo convencionales, en donde la fase orgánica del electrolito contiene disolvente orgánico inmisible con agua en combinación con un agente formador de complejos que puede seleccionarse a partir del grupo que consiste en sales de amonio cuaternario y sales de piridinio.

45 Las patentes estadounidenses n.º 4.064.324 y 4.631.240 describen el uso de algunas sales de piridinio sustituidas con ácido o éster de la siguiente fórmula:



como aditivos para celdas de zinc-bromo.

50 La publicación de la solicitud de patente internacional de cesión común WO 2013/168145 describe que el haluro de N-alkuil piridinio, el haluro de 1-alkuil-2-metil piridinio y el haluro de 1-alkuil-3-metilimidazolio son agentes formadores de complejos útiles en las celdas de flujo sin membrana de zinc-bromo. La patente estadounidense n.º 5591538 describe el uso de bromuros de 1-metil-3-alkuil-pirrolidinio en electrolitos usados en celdas electroquímicas que se basan en la generación de bromo molecular.

55

Los trabajos experimentales llevados a cabo para apoyar esta invención indican que los compuestos de haluro de 1-alkil-3-alkil-piridinio, especialmente el bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio, son útiles como agentes formadores de complejos de bromo en soluciones acuosas de bromuro de zinc empleadas en celdas recargables de zinc/bromo, concretamente en ambas celdas de flujo de zinc/bromo con y sin membrana. Se ha descubierto que el complejo  
5 formado con el uso de un bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio o mezclas del mismo no solidifica a una temperatura tan baja como 0 °C o incluso -5 °C, manteniendo de este modo la capacidad de flujo de la solución electrolítica en diferentes composiciones correspondientes a diferentes estados de carga de la celda, a lo largo de un amplio rango de temperaturas operacionales. Además, la presencia de uno o más compuestos de bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio en la solución electrolítica minimiza la concentración de bromo "libre" en la fase acuosa en las condiciones de trabajo  
10 relevantes. Se cree que esta última propiedad es de suma importancia, particularmente en las celdas de flujo de zinc/bromo sin membrana. Aunque en las celdas tradicionales de flujo de zinc/bromo con membrana es aceptable una concentración de bromo "libre" de hasta un 1,0 % en peso (es decir, la concentración de bromo disuelto en la fase acuosa de bromuro de zinc cuando la celda está completamente cargada), debe observarse que, en la configuración sin membrana, la concentración permitida de bromo "libre" es significativamente inferior a un 1,0 % en peso. De hecho, en la configuración sin membrana, es deseable minimizar la cantidad de bromo disuelto en la solución acuosa de electrolito de bromuro de zinc. Cabe destacar que, los compuestos de bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio son capaces de mantener la cantidad de bromo elemental en la fase acuosa bastante por debajo del 1,0 % en peso, por ejemplo, a aproximadamente 0,1-0,3 % en peso, cuando la celda está completamente cargada. Si se contemplan niveles de bromo más altos en la fase acuosa de la solución electrolítica, por ejemplo, a fin de satisfacer la demanda de  
20 celdas de flujo de zinc/bromo con membrana convencionales, entonces los niveles aumentados pueden lograrse fácilmente tras combinar uno o más bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio, opcionalmente con otros agentes formadores de complejos, como se expone a continuación.

En vista de la utilidad de los bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio como aditivos en el electrolito de celdas de zinc/bromo, puede ser ventajoso proporcionar dicho compuesto directamente en forma de una solución acuosa concentrada, que puede inyectarse fácilmente y mezclarse con la solución electrolítica de bromuro de zinc acuosa que circula en la celda. Se ha descubierto que la reacción entre 3-picolina y los bromoalcanos puede llevarse a cabo en un medio "seco", es decir, en una mezcla de reacción libre de disolvente, para producir el bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio en unos buenos niveles de rendimiento y pureza aceptables para la aplicación en celdas de  
30 flujo electroquímicas de zinc/bromo. De este modo, la presente invención proporciona procesos capaces de ofrecer un concentrado acuoso de bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio de forma directa, cuyos procesos carecen de la formación, aislamiento y purificación del compuesto en estado sólido. El término "alkilo", tal como se usa en el presente documento en relación con el bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio, indica el grupo alkilo C1-C10. Según la presente invención, estos grupos alkilo sustituidos en el centro de nitrógeno del anillo de piridina, denominados en lo sucesivo como 1-alkilo, son grupos alkilo C3-C10, es decir,  $C_nH_{2n+1}$ , en donde n es un número entero de 3 a 10, especialmente grupos alkilo C3-C8, que pueden ser tanto de cadena lineal como ramificada. Se prefieren los grupos alkilo normales e isoalkilo ramificados.

Un aspecto de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de una solución acuosa de uno o más bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio, que comprende hacer reaccionar 3-picolina y uno o más bromoalcanos en un recipiente de reacción a una temperatura por encima del punto de fusión de la mezcla de reacción, en ausencia de un disolvente, combinar el producto de reacción con agua, en donde dicho producto de reacción consiste esencialmente en bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio en forma de líquido, y retirar una solución acuosa de dicho bromuro de  
40 1-alkil-3-metil-piridinio.

Tal como se ha indicado anteriormente, la reacción carece preferentemente de un disolvente. Más preferentemente, el proceso no implica la formación, aislamiento y purificación del bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio en forma sólida. De este modo, según la presente invención, la mezcla de reacción libre de disolvente se calienta a una temperatura de preferentemente no menos de 70 °C, más preferentemente no menos de 80 °C, de modo que el bromuro de  
50 1-alkil-3-metil-piridinio formado progresivamente se mantiene en forma de líquido, proporcionando una masa de reacción agitable. El bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio líquido derivado de la reacción se combina directamente con agua para formar una solución acuosa transparente.

Los reactivos, es decir, 3-picolina y el bromoalkano, pueden usarse en cantidades equimolares. Sin embargo, se prefiere generalmente llevar a cabo la reacción con uno de los reactivos que se usa en exceso. Por ejemplo, puede emplearse un exceso de bromoalkano de hasta un 20 % (molar), proporcionando una mezcla de reacción fácilmente agitable. Sin embargo, normalmente un exceso inferior de bromoalkano (por ejemplo, en el intervalo de 1 a 5 % molar) es suficiente para realizar la reacción convenientemente.

Según una realización de la presente invención, el proceso comprende la introducción de cantidades enteras de los reactivos en el recipiente de reacción y después el inicio y el avance de la reacción calentando lentamente la mezcla de reacción en el reactor a aproximadamente 80 °C. Sin embargo, se prefiere generalmente más suministrar gradualmente uno de los reactivos (o ambos) en el reactor a lo largo de un período de tiempo prolongado, por ejemplo, de no menos de una hora con calentamiento, tras lo cual el reactor se mantiene durante un período de tiempo adicional a una temperatura que es suficientemente alta para prevenir la solidificación de la masa de reacción (un "período de  
60 cocción").

De este modo, según una realización de la presente invención, el proceso comprende cargar un recipiente de reacción con 3-picolina, calentar el reactor, suministrar gradualmente uno o más bromoalcanos, preferentemente en un exceso molar de aproximadamente 1,5 a 3 % en relación a la 3-picolina, permitir que la reacción alcance la finalización a una temperatura por encima de 80 °C, para formar una masa de reacción que consiste esencialmente en bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio en forma de líquido, y combinar la masa de reacción líquida con agua, por ejemplo, agua desionizada, en vista de la utilidad contemplada del producto como aditivo para celdas electroquímicas.

El recipiente de reacción, que contiene 3-picolina, se calienta, preferentemente a una temperatura por encima de 70 °C, por ejemplo, de 80 a 90 °C, tras lo cual se inicia la adición gradual del bromoalcano y se permite que continúe, preferentemente en forma de gota a gota, durante no menos de 60 minutos. A escala industrial, es probable que el período de adición del bromoalcano no sea menos de 120 minutos. Tras la finalización de la adición del bromoalcano, la reacción se mantiene con calentamiento a una temperatura por encima de 80 °C, por ejemplo, de 80 °C a 110 °C, durante no menos de 30 minutos de manera que se completa la reacción. En las condiciones expuestas anteriormente, la mezcla de reacción, que durante la adición gradual del bromoalcano puede consistir en dos fases distintas, normalmente se transforma progresivamente en masa de reacción homogénea que consiste esencialmente en bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio en forma de líquido.

La reacción puede llevarse a cabo en una atmósfera inerte para prevenir reacciones secundarias. Dicha atmósfera inerte puede proporcionarse mediante gases inertes tales como nitrógeno, argón y similares.

Tras la finalización de la etapa de síntesis, las cantidades residuales de los materiales iniciales volátiles se retiran del recipiente de reacción por medio de los métodos conocidos de la técnica, por ejemplo, evaporación de bromoalcanos, retirada al vacío o adición de agua seguida de destilación. Cuando se aplica esta última opción, la cantidad de agua añadida se ajusta para servir dos fines útiles: la destilación azeotrópica y la formación de una solución acuosa del producto. De este modo, por ejemplo, al final de la reacción, una primera cantidad de agua desionizada se añade a la mezcla de reacción, seguido del enfriamiento y la retirada de volátiles por medio de evaporación. Puede llevarse a cabo un segundo ciclo que consiste en adición de agua y evaporación de volátiles. Finalmente, si es necesario, una pequeña cantidad de agua desionizada se añade al producto líquido, de modo que la concentración del bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio en la solución formada se ajusta dentro del intervalo de un 60 a 90 % en peso, y preferentemente entre un 70 y 85 %. De esta manera, el producto se recoge en forma de solución acuosa, que puede aplicarse directamente como aditivo para la solución electrolítica de bromuro de zinc.

Debe tenerse en cuenta que el método sintético descrito anteriormente puede emplearse a fin de preparar mezclas que consisten en dos o más compuestos de bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio diferentes. Para este fin, se hace reaccionar la 3-picolina con dos o más bromoalcanos diferentes en un recipiente de reacción en las condiciones descritas anteriormente, es decir, cargando el recipiente de reacción con 3-picolina, calentando el reactor a una temperatura de preferentemente no menos de 80 °C y suministrando gradualmente una mezcla que consiste en dos o más bromoalcanos (por ejemplo, en una proporción molar que varía de 5:1 a 1:5) al reactor. Los bromoalcanos pueden añadirse al reactor simultáneamente, tanto por medio de una corriente combinada como por medio de dos corrientes separadas o, como alternativa, pueden suministrarse consecutivamente. Si se aplica este último método de suministro, entonces los bromoalcanos se añaden preferentemente al reactor a fin de aumentar el peso molecular, en donde tanto durante como al finalizar la adición del primer bromoalcano (más ligero), se aumenta la temperatura de la mezcla de reacción, de tal modo que al añadir el segundo bromoalcano (más pesado) homólogo, la mezcla formada progresivamente de bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio se mantiene en forma de líquido, proporcionando una masa de reacción fácilmente agitable. Al final de la reacción, la mezcla fundida derivada de la reacción que consiste en un primer bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio y un segundo bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio se combina con agua desionizada (usando las mismas técnicas descritas anteriormente con referencia a la preparación de un bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio individual), para formar una solución acuosa transparente, con una concentración de producto que es preferentemente no menos de un 70 % en peso.

En su forma más general, el proceso de la presente invención se ilustra mediante el siguiente esquema de reacción:



donde RBr indica el bromoalcano que participa en la reacción, por ejemplo, R se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo C3-C10 normales (de cadena lineal) o ramificados, cuando se contempla el bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio con una cadena de alquilo normal, entonces se emplean los correspondientes 1-bromoalcanos como reactivo. Cuando R es una cadena ramificada, entonces la cadena lateral es preferentemente un grupo metilo o etilo y la posición de unión del bromo está tanto en la cadena parental como en la cadena lateral. Una lista ilustrativa de reactivos y condiciones de reacción preferidas pertinentes al esquema de reacción descrito anteriormente se tabulan en la Tabla A ( $T_{\text{adición}}$  y  $t_{\text{adición}}$  indican la temperatura durante la adición gradual del bromoalcano y la duración de la adición, respectivamente;  $T_{\text{cocción}}$  y  $t_{\text{cocción}}$  indican la temperatura y la duración de la etapa de cocción que sigue la

adición del bromoalcano).

Tabla A

Bromoalcano	T <sub>adición</sub> (°C)	t <sub>adición</sub> (h)	T <sub>coCCIÓN</sub> (°C)	t <sub>coCCIÓN</sub> (h)
1-bromopropano	80 °C	3	80 °C	1,5
1-bromobutano	79 °C	4	80 °C	0,5
1-bromopentano	80 °C	2	82-84 °C	2,5
1-bromohexano	80 °C	3	87-90 °C	2,5
1-bromo-2-metilpropano	80 °C	3,5	100 °C	21
3-(bromometil)heptano	80 °C	1,5	100-105 °C	26
1-bromoetano 1-bromobutano (adición consecutiva)	80 °C 87 °C	1,5 4	90 °C	1,25
1-bromoetano 1-bromobutano (adición simultánea)	85 °C	3,5	88-90 °C	3

- 5 Los puntos de fusión de los productos están normalmente por debajo de 100 °C, de modo que la reacción libre de disolvente según la presente invención pueda conducirse en condiciones bastante razonables. Además, todos los bromoalcanos identificados en la Tabla A son líquidos a temperatura ambiente, y pueden suministrarse fácilmente al recipiente de reacción. Sin embargo, cuando se contempla un bromuro de 1-metil-3-metil piridinio, un compuesto no perteneciente a la presente invención, entonces el reactivo de bromometano (que es un gas) se proporciona más convenientemente a la reacción por medio de generación *in situ*, y se combina con la 3-picolina en presencia de un disolvente o una mezcla de disolventes, es decir, una mezcla de agua desionizada y disolvente miscible con agua tal como alcohol inferior y acetonitrilo. De este modo, la presente invención proporciona un proceso que comprende cargar un recipiente de reacción con 3-picolina y un disolvente, o una mezcla de disolventes, *in situ* producir y suministrar bromometano (por ejemplo, mediante una reacción entre hexabromuro de azufre SBr<sub>6</sub> y metanol) a dicha mezcla de reacción, por ejemplo, a través de un tubo profundo a una temperatura de 10-35 °C, retirando los materiales volátiles y recogiendo el bromuro de 1,3-dimetil piridinio en forma de solución acuosa concentrada.

Las soluciones acuosas concentradas formadas mediante los procesos descritos anteriormente forman otro aspecto de la presente invención. De este modo, la presente invención también se refiere a una solución acuosa concentrada de uno o más bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio, siendo la concentración de la solución de un 60 % en peso a un 90 % en peso, más preferentemente de un 70 % en peso a un 85 % en peso. Las soluciones acuosas proporcionadas mediante la presente invención son transparentes y se caracterizan por que contienen bromuro de 1-alkil-3-metil piridinio que está "aislado en forma no sólida". Por el término "aislado en forma no sólida" se entiende que el bromuro de 1-alkil-3-metil piridinio no se preparó en forma sólida (por ejemplo, cristalina), y ni se convirtió ni se almacenó en forma sólida. La solución acuosa de la presente invención puede contener bromuro de 1-alkil-3-metil piridinio en forma individual o en forma de mezclas, por ejemplo, mezclas binarias en las que la proporción molar entre los dos bromuros de 1-alkil-3-metil piridinio diferentes es preferentemente de 1:5 a 5:1, por ejemplo, de 1:4 a 4:1 y más preferentemente, de 1:3 a 3:1.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso de bromuro de 1-alkil-3-metil- piridinio como aditivo para celdas electroquímicas que se basan en la generación de bromo elemental (celdas electroquímicas que generan bromo), por ejemplo, celdas de flujo sin membrana de zinc-bromo.

En otro aspecto, la invención proporciona una solución electrolítica adecuada para su uso en celdas electroquímicas que se basan en la generación de bromo elemental (celdas electroquímicas que generan bromo), por ejemplo, celdas de flujo sin membrana de zinc-bromo, comprendiendo dicha solución electrolítica un bromuro acuoso (por ejemplo, una solución acuosa de bromuro de zinc), y un líquido complejo compuesto de bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio combinado con una o más moléculas.

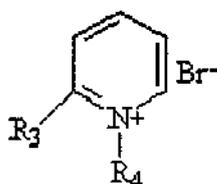
En otro aspecto más, la invención se refiere a un método de funcionamiento de una celda de flujo de zinc-bromo, tal como una celda de flujo sin membrana de zinc-bromo, que comprende añadir al electrolito de dicha celda al menos un haluro de 1-alkil-3-alkil piridinio, especialmente haluro de 1-alkil-3-metil-piridinio (por ejemplo, bromuro); y cargar y/o descargar dicha celda.

45

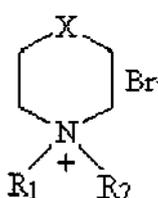
El bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio puede añadirse a la solución de bromuro de zinc en cualquier forma adecuada, por ejemplo, como sólido o como solución acuosa transparente preparada como se ha expuesto anteriormente, cuya solución puede inyectarse convenientemente en el electrolito circulando en un dispositivo de almacenamiento de energía basado en celdas de flujo de zinc/bromo. Una solución electrolítica acuosa adecuada que puede usarse en baterías de zinc-bromo tiene la siguiente composición:  $ZnBr_2$  a una concentración de 0,5 M a 5,0 M, (preferentemente de 1,0 a 3,0 M, por ejemplo, de 2,0 a 3,0 M); un agente de formación de complejos a una concentración de no menos de 0,25 M, por ejemplo, de 0,25 M-2,5 M y, opcionalmente, una o más sales solubles en agua tal como sales de haluro, por ejemplo, cloruro de zinc, cloruro de sodio o cloruro de potasio, y también sales de sulfato (ambas son potenciadoras de conductividad hasta 3 M). La concentración total de estas sales solubles en agua secundarias, que pueden presentarse opcionalmente en la solución electrolítica, puede ser hasta 3,5 M, por ejemplo, entre 0,5-3,5 M. Se indica que el electrolito también comprende bromo añadido o bromo generado químicamente *in situ*, y también bromo generado electroquímicamente (que se forma *in-situ* en la celda en carga). En la carga, se consume el bromuro de zinc y se genera el bromo. En la descarga, la fase acuosa del electrolito se concentra con respecto a  $ZnBr_2$ , y se reduce la concentración de bromo elemental.

Los bromuros preferidos de 1-alkil-3-metil-piridinio utilizables según la presente invención tienen grupo alquilo unido a la posición 1 del anillo de piridina seleccionado a partir del grupo propilo (por ejemplo, n-propilo), butilo (por ejemplo, n-butilo), pentilo (por ejemplo, n-pentilo) y hexilo (por ejemplo, n-hexilo). El bromuro 1-n-butil-3-metil-piridinio (abreviado en el presente documento como 3-MBP) ha surgido del trabajo experimental llevado a cabo para apoyar la presente invención como aditivo especialmente útil para la solución electrolítica de bromuro de zinc, tanto solo como en combinación con otros bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio, tales como bromuro 1-n-propil-3-metil-piridinio (abreviado en el presente documento como 3-MPrPy), bromuro de 1-n-pentil-3-metil-piridinio (abreviado en el presente documento como 3-MPePy) y bromuro de 1-n-hexil-3-metil-piridinio (abreviado en el presente documento como 3-MHePy).

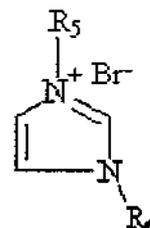
Además, uno o más bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio también pueden combinarse en la solución electrolítica de bromuro de zinc junto con los agentes formadores de complejos que pertenecen a otras clases, especialmente los compuestos representados por las Fórmulas I, II y III:



Fórmula (I)



Fórmula (II)



Fórmula (III)

En la Fórmula (I),  $R_3$  es hidrógeno o alquilo (especialmente metilo) y  $R_4$  es independientemente un grupo alquilo, preferentemente etilo.

En la Fórmula (II), X es nulo (por ejemplo, un sistema de pirrolidinio de cinco elementos),  $-CH_2-$  o  $-O-$  (es decir, sistemas de morfolinio y piperidinio de seis elementos, respectivamente), y  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente grupos alquilo, con al menos uno de  $R_1$  y  $R_2$  siendo un grupo alquilo que comprende no menos de tres átomos de carbono, preferentemente no menos de cuatro átomos de carbono; preferentemente  $R_1$  es metilo y  $R_2$  es preferentemente un grupo de alquilo C4-C10 de cadena lineal o ramificado.

En la Fórmula (III),  $R_5$  es un grupo alquilo (especialmente metilo) y  $R_6$  es independientemente un grupo alquilo, preferentemente un grupo alquilo C3-C10 de cadena lineal o ramificado.

Por ejemplo, los bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio, tales como bromuro de 1-n-butil-3-metil-piridinio, pueden combinarse con uno o más de los siguientes compuestos:

Los compuestos de la Fórmula (I), seleccionados del grupo que consiste en:

bromuro de N-alkil piridinio (donde  $R_3=H$  y  $R_4=alquilo$ ; por ejemplo, bromuro de N-etil piridinio, abreviado en el presente documento como EPy); y bromuro de 1-alkil-2-metil piridinio (donde  $R_3=metil$  y  $R_4=alquilo$ ; por ejemplo, bromuro de 1-alkil-2-metil-piridinio, abreviado en el presente documento como 2-MEPy).

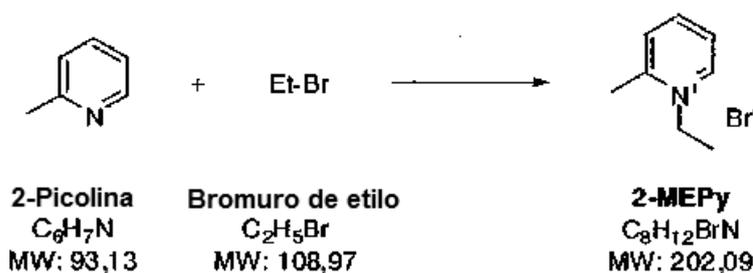
Los compuestos de la Fórmula (II), seleccionados del grupo que consiste en:

bromuro de N-metil-N-alkil pirrolidinio (donde X es nulo,  $R_1=metil$  y  $R_2$  es alquilo C4-C10; por ejemplo, bromuro de N-metil-N-butil pirrolidinio, abreviado en el presente documento como MBP, bromuro de N-metil-N-hexil pirrolidinio, abreviado en el presente documento como MHeP, bromuro de N-metil-N-isooctil pirrolidinio, abreviado en el presente

documento como MiOP); y bromuro de N-metil-N-alkil morfolinio (donde X es -O-, R<sub>1</sub>=metilo y R<sub>2</sub> es alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>; por ejemplo, bromuro de N-metil-N-hexil morfolinio, abreviado en el presente documento como MHeM).

Los compuestos de la Fórmula (III), seleccionados del grupo que consiste en bromuro de 1-alkil-3-metil imidazolio, por ejemplo, bromuro de 1-n-butil-3-metil imidazolio.

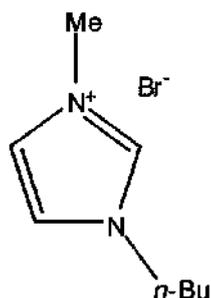
En referencia a los compuestos de la Fórmula (I) que son bromuro de N-alkil piridinio, se indica que dichos compuestos pueden prepararse fácilmente mediante los métodos conocidos de la técnica. Por ejemplo, el bromuro de N-etil piridinio puede sintetizarse mediante una reacción de piridina con bromoetano, tal como se describe en Shao *et al.* [Pige Huagong, 23(1), pág. 23-26 (2006)] y en Hashimoto *et al.* [J. Amer. Chem. Soc., 107(16), (1985), pág. 4655-4662 (1985)]. En referencia al compuesto de la Fórmula (I) que es bromuro de 1-alkil-2-alkil piridinio, se indica que un agente formador de complejos adecuado para su uso según la presente invención es bromuro de 1-etil-2-metil piridinio, que se prepara mediante reacción de 2-picolina con bromuro de etilo, tal como se ilustra mediante el siguiente esquema de reacción:



La reacción se lleva a cabo cargando un reactor de presión con los reactivos y, opcionalmente, también con un disolvente, que puede ser tanto un disolvente acuoso como orgánico. Como alternativa, el bromuro de etilo puede usarse en exceso. Es posible introducir cantidades enteras de los reactivos en el reactor y después iniciar la reacción calentando la mezcla de reacción. Sin embargo, también es posible suministrar gradualmente uno o más reactivos (por ejemplo, el bromuro de etilo) en el reactor a lo largo de un período de no menos de una hora con calentamiento. La mezcla de reacción se calienta, preferentemente a una temperatura de no menos de 90 °C, y se deja que la reacción avance bajo presión durante unas pocas horas. Por ejemplo, el reactor de presión, que contiene 2-picolina, se calienta, preferentemente a una temperatura por encima de 70 °C, por ejemplo, de 80 a 110 °C, tras lo cual se inicia la adición gradual del bromuro de etilo y se permite que continúe, preferentemente de manera continua, durante no menos de 60 minutos. Tras la finalización de la adición de bromuro de etilo, la reacción se mantiene con calentamiento a una temperatura por encima de 95 °C, por ejemplo, de 95 a 110 °C, durante no menos de 30 minutos de manera que se completa la reacción. El producto se recoge convenientemente en forma de solución acuosa, que puede aplicarse directamente como aditivo para la solución electrolítica de acuerdo con la presente invención. Para este fin, tras finalizar la reacción, el disolvente orgánico y/o las cantidades residuales de los materiales iniciales se retiran del recipiente de reacción por medio de los métodos conocidos de la técnica, por ejemplo, la destilación. El agua (agua desionizada) puede después añadirse al reactor, antes de que el producto se haya solidificado, para ofrecer el agente de formación de complejos en forma acuosa. Los procedimientos preparativos también se exponen a continuación.

En referencia a los compuestos de la Fórmula (II), en los que X es nulo (sistema de pirrolidinio) y R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> indican el alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y el alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub>, respectivamente, siendo dicho grupo alquilo C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> tanto lineal como ramificado, se indica que estos compuestos pueden sintetizarse mediante la reacción de R<sup>1</sup>-pirrolidina sustituida con R<sup>2</sup>Br, tanto en un disolvente orgánico tal como acetonitrilo como en ausencia de un disolvente. Si se usa un disolvente, entonces el recipiente de reacción se carga con ese disolvente y el R<sup>1</sup>- material inicial de pirrolidina sustituida, tras lo cual el reactivo R<sup>2</sup>Br se añade gradualmente con calentamiento. Al finalizar la adición del bromuro de alquilo R<sup>2</sup>Br, la mezcla de reacción se mantiene con calentamiento a una temperatura de no menos de 80 °C durante unas pocas horas. Al final de la reacción, se retira el disolvente y se recoge el producto en forma de solución acuosa concentrada mediante la adición de agua desionizada, de modo que el concentrado acuoso resultante pueda aplicarse directamente como aditivo en la celda electroquímica. En ausencia de un disolvente, el recipiente de reacción se carga con dos reactivos y la mezcla de reacción se calienta gradualmente, por ejemplo, durante al menos una hora, alcanzando una temperatura de reacción que es preferentemente no menos de 90 °C. Se forma una mezcla de reacción agitable, que se mantiene a dicha temperatura elevada durante unas pocas horas, permitiendo que la reacción se finalice. El producto es recuperable en forma de solución acuosa concentrada como se ha expuesto anteriormente. Los procedimientos preparativos también se exponen a continuación.

En referencia a la clase de compuestos de bromuro de 1-alkil-3-alkil imidazolio de la Fórmula (III), un agente formador de complejos preferido adecuado para su uso según la presente invención es bromuro de 1-n-butil-3-metil imidazolio:



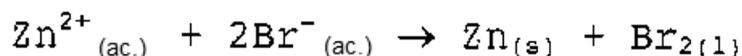
que puede sintetizarse fácilmente mediante los métodos conocidos de la técnica. En general, el haluro de 1-alkil-3-metil imidazolio puede prepararse mediante la reacción de 1-metilimidazol con haluro de alquilo. Por ejemplo, la síntesis de bromuro de 1-alkil-3-metil imidazolio se describe en los documentos CN 101492423, CN 101003510 y de Waterkamp *et al.* [Chemical Engineering & Technology 32(11), pág. 1717-1723 (2009)]. El compuesto también está disponible en el mercado.

Tal como se ha indicado anteriormente, los agentes formadores de complejos de bromo de la presente invención pueden usarse tanto en forma individual como en forma de mezclas, por ejemplo, las mezclas binarias, en las que la proporción molar entre los dos componentes de la mezcla es de 1:5 a 5:1. Las combinaciones preferidas incluyen bromuro de 1-n-butil-3-metil piridinio junto con al menos un bromuro de N-etil piridinio, bromuro de 1-etil-2-metil piridinio y bromuro de 1-etil-3-metil piridinio. Los resultados experimentales representados a continuación muestran que el bromuro de 1-n-butil-3-metil piridinio y las combinaciones del mismo con agentes formadores de complejos adicionales no se someten a solidificación incluso a una temperatura tan baja como -5 °C, la cantidad de bromo medido en la fase acuosa es muy baja y la solución electrolítica muestra buena conductividad y baja viscosidad, siendo las fases acuosa y orgánica mutuamente inmiscibles, mostrando dos fases separadas.

Las estructuras de las baterías de zinc/bromo que pueden emplear el electrolito de la presente invención se conocen en la técnica y se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos n.º 4.510.218 y en el documento WO 2013/042103. La Figura 1 proporciona una ilustración esquemática de un ejemplo de celda tradicional de zinc-bromo con membrana, en donde los números **1a** y **1c** indican el ánodo y el cátodo, respectivamente, y el número 2 representa el separador posicionado entre los electrodos. Un depósito para el alojamiento de una solución acuosa de bromuro de zinc, usado como anolito, está indicado con el número **3a**. De manera similar, un depósito **3c** contiene el catolito, que consiste en dos fases líquidas: una solución acuosa superior de bromuro de zinc y una fase orgánica densa inferior que comprende bromo elemental en forma de complejo. Las trayectorias de flujo que permiten la circulación del anolito y el catolito están indicadas respectivamente por flechas (las corrientes están accionadas por bombas **Pa**, **Pc**). Una válvula adecuada (**v**) permite la inyección de bromo en la trayectoria de flujo del catolito solo en la descarga. Una fuente de alimentación y una carga están conectadas eléctricamente a los electrodos (números 4 y 5, respectivamente).

El funcionamiento de la celda mostrada en la Figura 1 se describe ahora con más detalle. El electrolito usado en la celda es una solución acuosa de bromuro de zinc, que se suministra generalmente a los dos compartimentos de la celda desde dos depósitos externos separados, utilizando un sistema de circulación adecuado. El término "ánodo" se usa en el presente documento para indicar el electrodo en el que se forma (durante la carga) y se oxida (durante la descarga) el zinc metálico. El término "cátodo" se usa en el presente documento para indicar el electrodo en el que el bromo elemental evoluciona (durante la carga) y se reduce (durante la descarga).

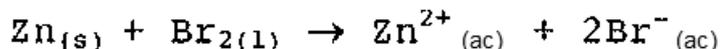
Durante la carga, se proporciona una corriente eléctrica a la celda a partir de una fuente externa, causando la deposición del zinc metálico en el ánodo y la generación concurrente de bromo elemental al cátodo, como se muestra en la siguiente reacción:



La solución electrolítica acuosa que circula a través del lado catódico durante la carga de celda contiene el agente formador de complejos que es capaz de formar fácilmente una fase líquida inmiscible con agua hasta formar complejos con bromo elemental. La fase oleosa que contiene bromo denso tiende a establecerse en el fondo del depósito usado para la retención del catolito. Se evita la recirculación del medio que contiene bromo usando medios mecánicos adecuados, permitiendo así la acumulación de bromo elemental en el depósito catódico. De esta manera, el bromo se produce y se almacena en un depósito fuera del electrodo.

Durante la descarga, se produce la reacción química inversa y se extrae una corriente eléctrica de la celda. El líquido que contiene bromo, que forma parte del catolito, se lleva al lado catódico de la celda, mientras que el anolito se circula simultáneamente a través del lado anódico. Esto da como resultado la disolución del ánodo de zinc para dar iones de zinc y la reducción de bromo elemental para formar iones de bromuro (y la generación de corriente eléctrica). La

reacción química se representa con la siguiente ecuación:

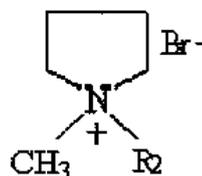


5 El uso de un separador en una celda de flujo de zinc-bromo tradicional utilizando diferentes soluciones anódicas y catódicas es con el fin de evitar la mezcla de las soluciones y la migración de moléculas de bromo elementales a la corriente anódica. Debe tenerse en cuenta que la migración de bromo al lado anódico da como resultado una menor eficiencia coulombica debido a la reacción química directa entre el bromo elemental y el ánodo de zinc ("autodescarga"). El separador es normalmente una lámina de plástico microporosa o una membrana de intercambio iónico (por ejemplo, Nafion®) que actúa como barrera física para diferentes soluciones electrolíticas o especies específicas contenidas en  
10 dichas soluciones o producidas y consumidas durante el funcionamiento de la celda. Aun así, a fin de mantener la conductividad eléctrica y la neutralización de la carga, el separador debe mantener el transporte de iones necesarios de un compartimento al otro.

15 Sin embargo, una desventaja grave asociada con el uso de un separador en una celda de flujo de zinc-bromo es que la resistencia interna de la celda se incrementa inevitablemente. Este último es un factor limitante en términos de la capacidad del sistema electroquímico para proporcionar corrientes altas con un descenso de voltaje mínimo.

20 Por lo tanto, puede apreciarse que el uso de una configuración sin membrana puede ser altamente beneficioso. En su forma más general, una configuración de celda electroquímica sin membrana comprende un par de electrodos y carece de una barrera física (por ejemplo, un separador) en la zona de reacción entre los electrodos. Al retirar el separador, pueden ganarse algunas ventajas. Primera, se elimina la resistencia interna que se desarrolla debido a la barrera física para el movimiento de iones de un compartimento a otro. Segunda, en una celda electroquímica sin membrana, un tanque de almacenamiento de electrolito y una bomba para la circulación de dicho electrolito son suficientes, lo cual es ciertamente más rentable en comparación con el funcionamiento de la celda de flujo de  
25 zinc-bromo común ilustrada en la Figura 1, en la que son necesarios dos tanques de electrolito y dos bombas.

Otro aspecto que no forma parte de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de la Fórmula (II) en la que X es nulo y R<sub>1</sub> es metilo, es decir, un compuesto de la Fórmula (IIA):



**Fórmula (IIA)**

30 en la que R<sub>2</sub> es un grupo alquilo C4-C8 de cadena lineal o ramificada, como aditivo para celdas electroquímicas que están basadas en la generación de bromo elemental, por ejemplo, celdas de flujo sin membrana de zinc-bromo. Una solución electrolítica que comprende una solución acuosa de bromuro de zinc, y un complejo de líquido compuesto de un compuesto de la Fórmula II(A), combinado con una o más moléculas de bromo, forma otro aspecto que no forma parte de la presente invención. Otro aspecto que no forma parte de la presente invención se refiere aun método para el funcionamiento de celdas de flujo de zinc-bromo, por ejemplo, celdas de flujo sin membrana de zinc-bromo, que comprende añadir al electrolito de dicha celda al menos un compuesto de la Fórmula (IIA), y cargar y/o descargar dicha  
35 celda. Los compuestos preferidos de la Fórmula (IIA) se seleccionan del grupo que consiste en bromuro de N-metil-N-butil pirrolidinio y bromuro de N-metil-N-isooctil pirrolidinio.  
40

Los resultados experimentales presentados a continuación indican que los compuestos de la Fórmula (IIA) exponen una mejor actividad en comparación con el bromuro de metil etil pirrolidinio convencional. Los compuestos de la Fórmula (IIA) pueden usarse tanto en forma individual como en forma de mezclas, por ejemplo, las mezclas binarias,  
45 en las que la proporción molar entre los dos componentes de la mezcla es de 1:5 a 5:1. Por ejemplo, dichas mezclas pueden incluir un compuesto de las Fórmulas (I) o (III), por ejemplo, bromuro de 1-butil-3-metil-imidiazolio, en combinación con los compuestos de la Fórmula (IIA).

Los compuestos de la Fórmula (IIA) pueden prepararse mediante los métodos expuestos anteriormente con respecto a los compuestos de la Fórmula (II). Además, se cree que los compuestos de la Fórmula (IIA) tales como bromuro de N-metil-N-isooctil pirrolidinio son nuevos y forman un aspecto adicional de la presente invención.  
50

**Ejemplos****Ejemplo de Referencia 1****5 Preparación de bromuro 1,3-Dimetilpiridinio****(3-MMPy)**

10 Se equipó un matraz de fondo redondo (1 L) de tres bocas con un agitador magnético, un pozo de termopar, un tubo de inmersión conectado a un generador de bromuro de metilo (a partir de  $SBr_6$  y metanol) y un condensador ensamblado con un sistema de absorción de bromuro de metilo. El matraz se cargó con 3-picolina (311 g), acetonitrilo (207 g) y DIW (81 ml). La mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo y se suministró bromometano (gas) durante 1,6 horas. Los volátiles se eliminaron con el rotavapor y el residuo se diluyó con un volumen pequeño de DIW. Producto final, 558,4 g, de un 87,9 % en peso (titulación

15 argentométrica); rendimiento, 84 %.

**Ejemplo de Preparación 2****20 Preparación de bromuro de 1-n-propil-3-metil-piridinio****(3-MPrPy)**

25 Se equipó un reactor de superficie doble (1 L) con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El reactor se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El reactor se cargó con 3-picolina (372 g) y se calentó a 80 °C. Se añadió 1-bromopropano (500 g) gota a gota durante 3 horas. La mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 1,5 horas. Se añadió DIW (500 ml); la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron (rotavapor, 400 ml de destilados).

30 Se añadieron otros 500 ml de DIW y la mezcla se volvió a evaporar (500 ml de destilados). Finalmente, la mezcla se diluyó con un pequeño volumen de DCM. El producto final, de 1137 g, de un 73,1 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 96 %.

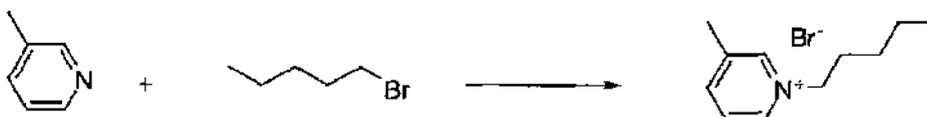
**Ejemplo de Preparación 3**

35

**Preparación de bromuro de 1-n-butil-3-metil-piridinio****(3-MBPY)**

40

45 Se equipó un reactor de superficie doble con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El reactor se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El reactor se cargó con 3-picolina (465 g) y se calentó a 79 °C. Después se añadió bromuro de n-butilo (718 g) gota a gota durante 4 horas. La mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 0,5 horas. Se añadió DIW (500 ml), la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron en un rotavapor. Se añadió DIW (500 g) adicional y la mezcla se volvió a evaporar. Se añadió DIW a la dilución correcta. Producto final, 1431 g, de un 77,5 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 96,5 %.

**Ejemplo de Preparación 4****Preparación de bromuro de 1-n-pentil-3-metil-piridinio**5 **(3-MPePy)**

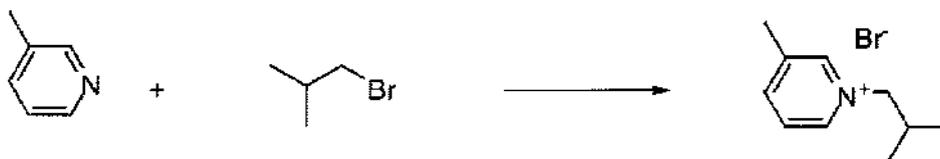
Se equipó un reactor de superficie doble (1 L) con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El reactor se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El reactor se cargó con 3-picolina (370,5 g) y se calentó a 80 °C. Se añadió 1-Bromopentano (610 g) gota a gota durante 2 horas. La mezcla de reacción se calentó a 82-84 °C durante 2,5 horas. Se añadió DIW (500 ml); la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron (rotavapor). Se añadió otros 500 ml de DIW y la mezcla se volvió a evaporar. Finalmente, la mezcla se diluyó con un pequeño volumen de DCM. Producto final, 1115 g, de un 82,7 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 95 %.

15

**Ejemplo de Preparación 5****Preparación de bromuro de 1-n-hexil-3-metil-piridinio**20 **(3-MHePY)**

Se equipó un matraz de fondo redondo de cuatro bocas (500 ml) con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El matraz se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El matraz se cargó con 3-picolina (83 g) y se calentó a 80 °C. Se añadió 1-Bromohexano (150 g) gota a gota durante 3 horas. La mezcla de reacción se calentó a 87-90 °C durante 2,5 horas. Se añadió DIW (100 ml); la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron (rotavapor). Se añadieron otros 100 ml de DIW y la mezcla se volvió a evaporar. Finalmente, la mezcla se diluyó con un pequeño volumen de DIW. Producto final, 292 g, de un 77,1 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 98 %.

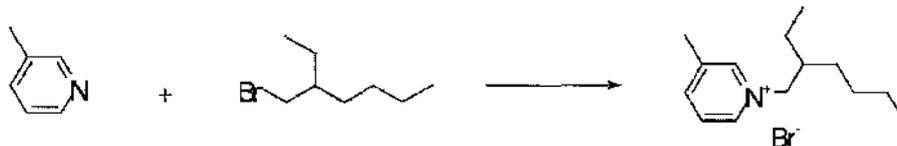
25

**Ejemplo de Preparación 6****Preparación de bromuro de 1-iso-butil-3-Metil-piridinio**30 **(3-MiBuPy)**

35

Se equipó un reactor de superficie doble (1 L) con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El reactor se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El reactor se cargó con 3-picolina (422,7 g) y se calentó a 80 °C. Se añadió 1-Bromo-2-metilpropano (630 g) gota a gota durante 3,5 horas. La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 21 horas. Se añadió DIW (200 ml); la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron (rotavapor). Se añadieron otros 500 ml de DIW y la mezcla se volvió a evaporar (510 ml de destilados). Finalmente, la mezcla se diluyó con un pequeño volumen de DIW. Producto final, 1226 g, de un 74,1 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 87 %.

40

**Ejemplo de Preparación 7****Preparación de bromuro de 1-iso-octil-3-Metil-piridinio (3-**5 **MIOCpy)**

Se equipó un reactor de superficie doble (1 L) con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El reactor se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El reactor se cargó con 3-picolina (237 g) y se calentó a 80 °C. Se añadió heptano de 3-(Bromometil) (500 g) gota a gota durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se calentó a 100-105 °C durante 26 horas. Se añadió DIW (300 ml); la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron (rotavapor, 325 g destilados). Se añadieron otros 300 ml de DIW y la mezcla se volvió a evaporar (450 g destilados). Finalmente, la mezcla se diluyó con un pequeño volumen de DIW. Producto final, 864 g, de un 65 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 77 %.

15 **Ejemplo de Preparación 8****Preparación de una mezcla de bromuro de 1-etil-3-metil-piridinio y bromuro de 1-n-butil-3-metil-piridinio (1:3)**

Se equipó un reactor de superficie doble (1 L) con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El reactor se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El reactor se cargó con 3-picolina (465,6 g) y 1-bromoetano (136,2 g). La mezcla de reacción se calentó gradualmente a 87 °C durante 1,3 horas. Se añadió 1-Bromobutano (520,7 g) gota a gota durante 4 horas. La mezcla también se calentó a 90 °C durante 1,25 horas. Se añadió DIW (754 ml); la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron (rotavapor). Finalmente, la mezcla se diluyó con un pequeño volumen de DIW. Producto final, 1367 g, de un 79,7 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 97,7 %.

**Ejemplo de Preparación 9****Preparación de una mezcla de bromuro de 1-etil-3-metil piridinio y de bromuro de 1-n-butil-3-metil-piridinio (1:3)**

Se equipó un reactor de superficie doble (1 L) con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El reactor se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El embudo de adición se cargó con una mezcla de 1-bromoetano (136,2 g) y 1-bromobutano (520,7 g) y el reactor se cargó con 3-picolina (465,6 g). El reactor se calentó a 85 °C y la mezcla de bromuro de alquilo se añadió gota a gota a través del tubo de inmersión durante 3,5 horas. La mezcla también se calentó a 88-90 °C durante 3 horas. Se añadió DIW (550 ml); la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron (rotavapor). Finalmente, la mezcla se diluyó con un pequeño volumen de DIW. Producto final, 1367 g, de un 79,7 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 97,7 %.

40 **Ejemplos 10-17 y Ejemplos de Referencia 18 y 19****Soluciones electrolíticas de bromuro de zinc que contienen bromuro de 1-alquil-3-metil piridinio**

En el siguiente juego de Ejemplos, se prepararon y se sometieron a ensayo soluciones electrolíticas de bromuro de zinc, a fin de demostrar la capacidad de los compuestos de bromuro de 1-alquil-3-metil piridinio, tanto solos como en combinación con agentes formadores de complejos adicionales, para formar complejos de bromo en dichas soluciones. Para este fin, se prepararon muestras de 24 ml, con las composiciones de electrolito correspondientes a los diferentes estados de carga (SOC) definidos por las concentraciones de bromuro de zinc y bromo elemental. Cada muestra contiene, además de la solución acuosa de bromuro de zinc y bromo elemental (que estaban presentes en la muestra en cantidades adecuadas, tal como se tabula a continuación, a fin de coincidir con el estado de carga investigado), también cloruro de zinc a una concentración de hasta 0,5 M y, opcionalmente, cloruro de potasio a una concentración de 1,0 M. Las muestras se almacenaron a 25 °C durante 24-48 horas después de la preparación antes de realizar cualquier medición. Se determinaron una o más de las siguientes propiedades de las muestras: la temperatura a la que se forma una fase sólida en el electrolito, la concentración de bromo libre en la fase acuosa, la conductividad de la solución y la viscosidad de las fases acuosa y orgánica, utilizando los siguientes métodos:

1) Se midió la conductividad específica de las soluciones de bromuro de zinc que contienen los agentes formadores de complejos a temperatura ambiente después de la adición de bromo a las muestras usando el instrumento InnoLab 740 con celda de conductividad de grafito.

5 2) La temperatura a la que tiene lugar la formación de una fase sólida en la solución electrolítica se determinó enfriando gradualmente las muestras de temperatura ambiente (TA, aproximadamente 25 °C) a -5°C. El régimen de enfriamiento fue como sigue: la temperatura disminuyó de la TA a 15 °C con una tasa de enfriamiento de 0,2 °C/min, y se mantuvo a 15 °C durante 4 horas y así sucesivamente hasta -5°C. A cada una de las siguientes temperaturas: 15°C, 10°C, 5 °C, 0 °C y -5 °C, la solución se mantuvo a temperatura constante durante cuatro horas. La prueba de enfriamiento se realizó en solución de polietilenglicol, hasta que se observó la formación de cristales.

15 3) La concentración de bromo en la fase acuosa por encima de la fase oleosa del complejo de polibromuro se determinó mediante una técnica de titulación yodométrica convencional. Se obtuvieron muestras de cada vial dos veces a temperatura ambiente.

4) La solución electrolítica se dejó reposar durante 24 horas a 25 °C y luego se separó en fases acuosa y orgánica en un embudo de separación durante 2 horas a 25 °C. Se midió la densidad de cada fase. Las mediciones de viscosidad se realizaron con el viscosímetro de brazos cruzados Zeifuchs y/o el viscosímetro opaco Cannon-Fenske.

20 En vista del hecho de que la composición de una solución electrolítica varía mientras el proceso de carga está en progreso (la cantidad de bromuro de zinc disminuye mientras que la cantidad de bromo elemental aumenta de forma correspondiente), se sometió a ensayo la utilidad de los aditivos en consideración en diferentes composiciones que corresponden con diferentes estados de carga. En los experimentos, la composición de las soluciones electrolíticas se ajustó para corresponder al proceso de inicio, medio y final de carga (SOC del 0 %, 50 y 100 %, respectivamente). Las letras A, B y C junto al número del Ejemplo indican estos tres SOC que se han investigado, respectivamente.

30 En el primer subconjunto de Ejemplos, se sometieron a ensayo diferentes bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio por separado como agentes formadores de complejos para celdas de zinc/bromo. Los resultados se tabulan en la Tabla 1 (con. es la abreviatura de conductividad).

Tabla 1

Ej.	% SOC, de	ZnBr <sub>2</sub> (M)	Br <sub>2</sub> , M	aditivo	[aditivo] [M]	Estado físico del complejo de polibromuro	SBr <sub>2</sub> , ac.	Con., mS/cm
10A	0	2,25	0,2	3-MPrPy	0,8 M	Líquido a 0 °C	0,10	128
10B	50	1,125	1,0			Líquido a 0 °C	0,14	139
10C	100	0,25	2,0			Líquido a 0 °C	0,09	121
11A	0	2,25	0,2	3-MBPY	0. 8 M	Líquido a -5 °C	0,065	130
11B	50	1,125	1,0			Líquido a -5 °C	0,080	149
11C	100	0,25	2,0			Líquido a -5 °C	0,028	131
12A	0	2,25	0,2	3-MPePy	0. 8 M	Líquido a 0 °C	0,02	131
12 B	50	1,125	1,0			Líquido a 0 °C	0,36	140
12C	100	0,25	2,0			Líquido a 0 °C	0,07	122

35 En el segundo subconjunto de Ejemplos, las mezclas que consisten en dos bromuros diferentes de 1-alkil-3-metil-piridinio se sometieron a ensayo como agentes formadores de complejos para celdas de zinc/bromo. Los resultados se tabulan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ej.	% de SOC,	ZnBr <sub>2</sub> (M)	Br <sub>2</sub> , M	aditivo	[aditivo] [M]	Estado físico del complejo polibromuro de	%Br <sub>2</sub> , ac.*	Con., mS/cm
13A	0	2,25	0,2			Líquido a -5 °C	0,051	122
13B	50	1,125	1,0	3-MBPpy/ 3-MEPy 3:1	0,8 M	Líquido a -5 °C	0,070	143
13C	100	0,25	2,0			Líquido a -5 °C	0,027	129

5 En el tercer subconjunto de Ejemplos, las mezclas que consisten en un bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio y un bromuro de 1-alkil-2-metil-piridinio se sometieron a ensayo como agentes formadores de complejos para celdas de zinc/bromo. Los resultados se tabulan en la Tabla 3.

Tabla 3

Ej.	% de SOC,	ZnBr <sub>2</sub> (M)	Br <sub>2</sub> , M	aditivo	[aditivo] [M]	Estado físico del complejo polibromuro de	%Br <sub>2</sub> , ac.	Con., mS/cm
14A	0	2,25	0,2			Líquido a -5 °C	0,064	120
14B	50	1,125	1,0	3-MBPpy/ 2-MEPy	0,8 M	Líquido a -5 °C	0,088	143
14C	100	0,25	2,0	3:1		Líquido a -5 °C	0,020	124

10 En el cuarto subconjunto de Ejemplos, el aditivo sometido a ensayo fue una mezcla que consiste en bromuro de 1-alkil-3-metil-piridinio junto con un compuesto de la Fórmula (I), es decir, bromuro de N-alkil piridinio. Los resultados se tabulan en la Tabla 4.

Tabla 4

Ej.	% de SOC,	ZnBr <sub>2</sub> (M)	Br <sub>2</sub> , M	aditivo	[aditivo] [M]	Estado físico del complejo polibromuro de	%Br <sub>2</sub> , ac.	Con., mS/cm
15A	0	2,25	0,2			Líquido a -5 °C	0,056	115
15B	50	1,125	1,0	3-MBPpy/ EPy	0,8 M	Líquido a -5 °C	0,077	138
15C	100	0,25	2,0	3:1		Líquido a -5 °C	0,025	128

15 En el quinto subconjunto de Ejemplos, el aditivo sometido a ensayo fue una mezcla que consiste en bromuros de 1-alkil-3-metil-piridinio junto con un compuesto de la Fórmula (I), es decir, bromuro de N-alkil piridinio y bromuro de 1-alkil-2-metil piridinio, y la propiedad medida fue la viscosidad de cada una de las diferentes fases. Los resultados se tabulan en la Tabla 5 (vis. es la abreviatura de viscosidad).

20 Tabla 5

Ej.	% de SOC,	ZnBr <sub>2</sub> (M)	Br <sub>2</sub> , M	aditivo	[aditivo] [M]	%Br <sub>2</sub> , ac.	Vis. de la fase acuosa (CP)	Vis. de la fase orgánica (CP)	Proporción volumétrica de las fases ac./org.
16A	0	2,25	0,2	3-MBPy/	0,8 M	0,134	23,9	56,9	4,3
16B	50	1,1-25	EPy	0,251		17,2	18,7	2,6	
16C	100	0,25	2,0	(1:1)		0,591	12,3	12,1	2,0
17A	0	2,25	0,2	3-MBPy/	0,8 M	0,093	23,3	57,8	2,9
17B	50	1,125	1,0	2-MEPy		0,183	15,8	21,7	2,3
17C	100	0,25	2,0	(1:1)		0,702	11,9	12,8	2,6

En el sexto subconjunto de Ejemplos, el aditivo sometido a ensayo fue una mezcla que consiste en bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio junto con un compuesto de la Fórmula (III), es decir, bromuro de 1-n-butil-3-metil-imidiazolio (BMIBr). Los resultados se tabulan en la Tabla 6.

Tabla 6

Ej.	% de SOC,	ZnBr <sub>2</sub> (M)	Br <sub>2</sub> , M	aditivo	[aditivo] [M]	Estado físico del complejo de polibromuro	%Br <sub>2</sub> , ac.*	Con., mS/cm
18A	0	2,25	0,2	BMIBr/	0,8 M	Líquido a -5 °C	0,105	114
18B	50	1,125	1,0	3-MEPy		Líquido a -5 °C	0,100	140
18C	100	0,25	2,0	3:1		Líquido a -5 °C	0,178	140
19A	0	2,25	0,2	BMIBr/	0,8 M	Líquido a -5 °C	0,075	111
19B	50	1,125	1,0	3-MEPy		Líquido a -5 °C	0,075	137
19C	100	0,25	2,0	1:1		Líquido a -5 °C	0,080	139

### Ejemplos 20-21

Se usó un montaje experimental que se ilustra esquemáticamente en la Figura 2 para evaluar el efecto de la presencia de diversos agentes formadores de complejos de bromo sobre la eficacia del funcionamiento de celdas sin membrana de zinc/bromo. Una propiedad característica de la celda que se seleccionó para un estudio cuantitativo es la eficiencia de emplacado del zinc formado sobre la superficie del ánodo, cuando la celda se cargó a una densidad de corriente de 60 mA/cm<sup>2</sup>.

Durante la carga, el metal de zinc se forma cada vez más en el ánodo y el bromo elemental se genera cada vez más en el electrolito. En el conjunto de experimentos descritos a continuación, se añadieron diversos agentes formadores de complejos de bromo al electrolito acuoso de bromuro de zinc que se recirculó en la configuración de celda electroquímica sin membrana durante la carga, y se sometieron a ensayo los agentes formadores de complejos de bromo para determinar su capacidad para capturar y retener el bromo elemental en forma de fase inmiscible con agua, minimizando la disolución de bromo elemental en la fase acuosa del electrolito y disminuyendo correspondientemente la oxidación química directa del zinc por bromo elemental presente en la fase acuosa. De este modo, en celdas sin membrana, en ausencia de separación de membrana física entre los electrodos de zinc y bromo, la eficiencia de emplacado del zinc críticamente depende de la eficacia del agente formador de complejos de bromo.

Montaje experimental

En referencia a la Figura 2, el montaje experimental comprende un par de electrodos de grafito **21** y **22** que sirven como electrodos de zinc y bromo, respectivamente. Las placas de electrodos están hechas de partículas de grafito comprimidas, tienen forma rectangular y aproximadamente 5 mm de espesor. Los electrodos están montados horizontalmente, en paralelo entre sí, y están espaciados 2 mm entre sí. Tal como se muestra en la Figura 2, el electrodo de zinc está colocado en la parte superior del electrodo de bromo. Cabe destacar que ninguna membrana se interpone en el espacio entre los electrodos.

Las juntas Viton® **25** se aplican sobre los lados de los electrodos que están enfrentados entre sí, es decir, las caras superior e inferior de electrodos **21** y **22**, respectivamente, están cubiertas con la junta, excepto por una región central que queda expuesta en cada una de dichas caras de electrodos. Por lo tanto, las regiones centrales no recubiertas de los electrodos están disponibles para las reacciones electroquímicas. Las regiones centrales reactivas electroquímicamente en las caras inferior y superior de los electrodos **21** y **22**, respectivamente, coinciden entre sí con respecto a la posición, la forma geométrica y el tamaño. Cada una de las dos regiones centrales reactivas electroquímicamente opuestas tiene la forma de un cuadrado con un área de 10 cm<sup>2</sup>.

Un distribuidor de flujo proporcionado en forma de estructura de Teflon® que corresponde en forma y tamaño a los electrodos rectangulares **21** y **22** está situado en el espacio entre dichos electrodos, de modo que el área abierta central de la estructura coincide con las regiones activas no recubiertas de los electrodos con respecto a la posición, forma geométrica y tamaño. La Figura 3 proporciona una vista superior de los elementos relevantes, es decir, las placas de electrodos **21**, **22**, la junta Viton® **25** y el distribuidor de flujo Teflon® **26** que se han usado en el montaje experimental de la Figura 2. Las placas de electrodo se perforan para permitir el acceso y la salida del flujo de electrolito.

Las composiciones de las soluciones ensayadas

Las soluciones electrolíticas acuosas que se sometieron a ensayo contienen bromuro de zinc, bromo elemental y cloruro de zinc, este último a una concentración constante de 0,4 M. Cabe destacar que las soluciones electrolíticas preparadas se dividen en dos grupos, A y B, que difieren entre sí con respecto a las concentraciones iniciales del bromuro de zinc y del bromo elemental:

Grupo A: [ZnBr<sub>2</sub>]=~1,7 M, [Br<sub>2</sub>]=0,5 % en peso

Grupo B: [ZnBr<sub>2</sub>]=~1,0 M<sub>7</sub> [Br<sub>2</sub>]=~1,0 M.

La composición de las soluciones del Grupo A corresponde a un estado de carga de un 0 %, es decir, representa una composición de una solución electrolítica al principio del proceso de carga (una cantidad pequeña de bromo elemental está presente para evitar la sobretensión). La composición de las soluciones del Grupo B es representativa de un estado de carga de un 60 %. Durante los experimentos, mientras que la electrolisis está en progreso, la composición de las soluciones varía gradualmente, con las concentraciones de bromuro de zinc y bromo elemental disminuyendo y aumentando, respectivamente, de modo que las composiciones finales de las soluciones de los Grupos A y B coincidan con los estados de cargas de 25 %-30 % y -90%, respectivamente. De este modo, se investigó la actividad de los agentes formadores de complejos de bromo (BCA) en dos "ventanas" distintas de la carga de celda: de 0 a 30 % de SOC (Grupo A), y de 60 a 90 % de SOC (Grupo B). Los BCA sometidos a ensayo fueron tanto 3-MBP<sub>y</sub> solos como una mezcla de 3-MBP<sub>y</sub> y 3-MEP<sub>y</sub> (1:1 mezcla molar).

Los experimentos

Todos los experimentos se llevan a cabo a temperatura ambiente, con la celda estando cargada a una densidad de corriente de 60 mA/cm<sup>2</sup>.

Cada experimento se ejecuta como sigue. La solución electrolítica en estudio se retiene en un depósito **23**. El volumen de electrolito es 90-100 ml (110-130 g). La bomba peristáltica **24**, que funciona a 30 rpm hasta 100 rpm, conduce la solución electrolítica a través de la celda, provocando que la solución fluya en el espacio entre los electrodos **21** y **22**. La trayectoria de flujo del electrolito está indicada esquemáticamente por medio de flechas en la Figura 2. La solución electrolítica se extrae de la parte superior (acuosa) del volumen de electrolito y se devuelve al fondo del depósito **23**, en el que se acumula la fase densa (orgánica). Los experimentos tardaron aproximadamente 4,5-5,5 horas. Al final del experimento, la celda se cerró y lavó en agua y solución de NaHSCb. El ánodo con Zn depositado en el mismo se lavó varias veces con agua desionizada, se secó y se retiró con cuidado y se pesó, para determinar la masa de zinc formada mediante la electrolisis. La eficiencia de emplacado se calculó como sigue:

$$\text{Eficiencia de emplacado} = \frac{M}{\left(\frac{I \cdot t}{F}\right) + \left(\frac{M_w}{Z}\right)} * 100$$

M- masa de zinc depositado en el electrodo  
 I- corriente eléctrica (0,6 A)  
 t- tiempo durante el cual la corriente pasó a través de la celda (s)  
 F- constante de Faraday (96485 C/mol)  
 Pm- peso molecular (g/mol)  
 z- valencia de metal (2)  
 Los detalles y los resultados se tabulan en la Tabla 7.

Tabla 7

Ej.	t (h)	% de SOC	ZnBr <sub>2</sub> (M)	Br <sub>2</sub> (M)	Aditivo de BCA	[BCA] M	% eficiencia de emplacado
20A	5,5	0→30	-1,7→1,2	0,2-0,6	3-MBPY		94 %
20B	5,0	60→92	-1,0→0,14	1,0→1,6		0,8 M	97 %
21A	4,5	0→25	-1,7→1,28	0,2-0,5	3-MBPY+3-MEPY	0,8 M	89 %

Los resultados de la Tabla 7 demuestran la eficacia de 3-MBPY y mezclas del mismo al minimizar la cantidad de bromo libre en la fase acuosa, disminuyendo así la reacción directa entre el bromo en el electrolito y el Zn emplacado (es decir, la autodescarga no deseada), tal como se muestra por el alto nivel de eficacia de emplacado mantenido en presencia de dicho aditivo.

Ejemplos de Referencia 22-23

#### Soluciones electrolíticas de bromuro de zinc que contienen bromuro de N-metil-N-isoctil pirrolidinio

Para demostrar el efecto de las mezclas de bromuro de N-metil-N-isoctil pirrolidinio y bromuro de 1-butil 3-metil imidazolio juntos (en proporciones molares de 1:3 y 1:1), se prepararon muestras de 24 ml con las composiciones de electrolito correspondientes a los diferentes estados de carga (SOC) definidos por las concentraciones de bromuro de zinc y bromo elemental. Además del bromuro de zinc y el bromo elemental (que estaban presentes en las muestras en cantidades adecuadas como se indica en la Tabla 8 a continuación con el fin de coincidir con el estado de carga investigado), cada muestra también contenía cloruro de zinc y cloruro de potasio a concentraciones constantes de 0,5 M y 1,0 M, respectivamente. Las muestras se almacenaron a 25 °C durante 24-48 horas después de la preparación antes de realizar cualquier medición. Las muestras se sometieron a ensayo para una o más de las propiedades siguientes: la temperatura a la que se forma una fase sólida en el electrolito, la concentración de bromo libre en la fase acuosa y la conductividad. Los resultados se exponen en la Tabla 8.

Tabla 8

Ej.	% de SOC,	ZnBr <sub>2</sub> (M)	Br <sub>2</sub> , M	aditivo	[aditivo] [M]	Estado físico del complejo de polibromuro	%Br <sub>2</sub> , ac.	Con., mS/cm
22A	0	2,25	0,2	BMIBr/MiOP 3:1	0,8 M	Líquido a -5 °C	< 0,001	127
22 B	50	1,125	1,0			Líquido a -5 °C	0,094	145
22C	100	0,25	2,0			Líquido a -5 °C	0,047	139
23A	0	2,25	0,2	BMIBr/MiOP 1:1	0,8 m	Líquido a -5 °C	<0,001	125
23B	50	1,125	1,0			Líquido a -5 °C	0,055	148
23C	100	0,25	2,0			Líquido a -5 °C	0,062	145

La Tabla 8 ilustra que el complejo que contiene bromo mezclado es altamente efectivo, puesto que no se somete a solidificación incluso a una temperatura tan baja como -5 °C, la cantidad de bromo medido en la fase acuosa es muy baja y la solución de electrolito muestra buena conductividad.

**Ejemplo Comparativo 24 y Ejemplo de Referencia 25****Soluciones electrolíticas de bromuro de zinc que contienen bromuro de N-metil-N-etil pirrolidinio y bromuro de N-metil-N-butil pirrolidinio**

5 Se repitieron los procedimientos expuestos en los ejemplos anteriores, pero esta vez el agente formador de complejos usado fue bromuro de N-metil-N-etil pirrolidinio (MEP; Ejemplo 24) y bromuro de N-metil-N-butil pirrolidinio (MBP; Ejemplo 25). Los resultados se muestran en la Tabla 9.

10 **Tabla 9**

Ej.	% de SOC,	ZnBr <sub>3</sub> (M)	Br <sub>2</sub> , M	aditivo	[aditivo] [M]	Estado físico del complejo de polibromuro	%Br <sub>2</sub> , ac.	Con., mS/cm
24A	0	2,25	0,2	MEP	0,8 M	Líquido a 0 °C	0,44	88
24B	50	1,125	1,0			Sólido a 0 °C	0,60	95
24C	100	0,25	2,0			Sólido a 5 °C	0,98	90
25A	0	2,25	0,2	MBP	0,8 M	Líquido a -5 °C	0,07	68
25B	50	1,125	1,0			Líquido a -5 °C	0,12	111
25C	100	0,25	2,0			Líquido a -5 °C	0,65	90

La Tabla 9 ilustra que el complejo que contiene bromo basado en MEP solidifica ya a 5 °C y la conductividad de la solución electrolítica es relativamente baja, indicando claramente la inferioridad de MEP en comparación con los aditivos de la presente invención. La cantidad de bromo "libre" en la fase acuosa es relativamente alta.

15 **Preparaciones 1-3**

Preparación de bromuro de N-etil pirrolidinio (EPy)

20 **1) Preparación de EPy en un medio acuoso:**

25 Un reactor de presión agitado se equipó con un pozo de termopar y una bomba de dosificación. El reactor se cargó con piridina (450 g) y agua desionizada (DIW) (330 ml), se selló y calentó a 95 °C. El bromuro de etilo (600 g) se añadió continuamente durante 1 hora; después se continuó el calentamiento durante 1 hora más. El reactor se enfrió a temperatura ambiente, se liberó la presión y se instaló el aparato de destilación. La masa de reacción se diluyó con DIW (200 ml) y se destiló al vacío hasta que se recogieron 200 ml de destilado. Producto final: 1340 g; 72 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 93 %.

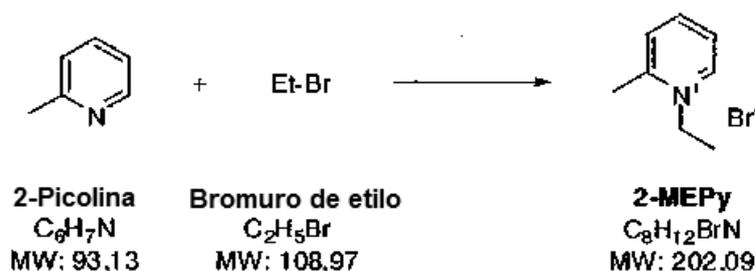
30 **2) Preparación de EPy en un medio acuoso:**

35 Un reactor de presión agitado se equipó con un pozo de termopar y una bomba de dosificación. El reactor se cargó con piridina (475 g) y agua desionizada (DIW) (282 ml), se selló y calentó a 95 °C. El bromuro de etil (674 g) se añadió continuamente durante 1 hora; después se continuó el calentamiento durante 1 hora más. El reactor se enfrió a temperatura ambiente, se liberó la presión y se instaló el aparato de destilación. La masa de reacción se diluyó con DIW (200 ml) y se destiló al vacío hasta que se recogieron 200 ml de destilado. Producto final: 1384 g; 77 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 95 %.

40

3) Preparación de EPy sin un disolvente

Un reactor de presión agitado se equipó con un pozo de termopar y una bomba de dosificación. El reactor se cargó con piridina (475 g), se selló y se calentó a 90 °C. El bromuro de etil (667 g) se añadió continuamente durante 1 hora; después se continuó el calentamiento durante 1 hora más. El reactor se enfrió a temperatura ambiente, se liberó la presión y se instaló el aparato de destilación. La destilación inicial se aplicó al vacío durante 15 minutos. La masa de reacción se diluyó con DIW (300 ml) y se destiló al vacío hasta que se recogieron 150 ml de destilado. Producto final: 1230 g; 88 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 96 %.

10 Preparaciones 4-6Preparación de bromuro de N-etil-2-metil pirrolidinio (2-MEPy)

15

4) Preparación de 2-MEPy en un medio acuoso

Un reactor de presión se equipó con un agitador mecánico con un relé magnético y un pozo de termopar. El reactor se cargó con 2-picolina (101,3 g) y agua desionizada (DIW) (20 ml), se selló y la mezcla calentó a 92 °C. El bromuro de etil (97,9 g) se añadió lentamente durante 3 horas, a 92-100 °C. La mezcla se calentó a 94-100 °C durante 2 horas más, después se enfrió, y se liberó la presión. La solución en bruto se diluyó con DIW (24 ml) y el exceso de 2-picolina se eliminó por destilación como azeótropo acuoso, a presión reducida. Finalmente, el residuo se diluyó con DIW. Producto final: 251 g; 66,1 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 91,5 %.

20

25 5) Preparación de 2-MEPy en acetonitrilo como disolvente

Un reactor de presión se equipó con un agitador mecánico con un relé magnético y un pozo de termopar. El reactor se cargó con 2-picolina (57,9 g), bromuro de etilo (69 g) y acetonitrilo (69 g). El reactor se selló y la mezcla se calentó a 97 °C. Se continuó el calentamiento a 97 °C durante 6 horas.

30

Se controló la destilación del disolvente con la válvula superior del reactor seguida de la destilación de vacío (sin enfriamiento). Se añadió DIW (31 ml) para disolver la mezcla en bruto y se aplicó vacío para eliminar el acetonitrilo residual.

Finalmente, la solución se diluyó con DIW (10,5 g). Producto final: 149 g; 80,0 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 95 %.

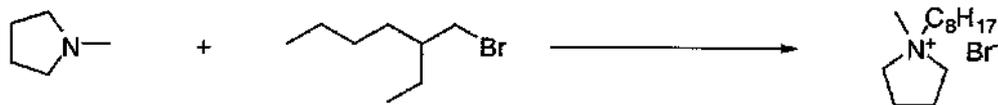
35

6) Preparación de 2-MEPy con exceso de bromuro de etilo

Un reactor de presión se equipó con un agitador mecánico con un relé magnético y un pozo de termopar. El reactor se cargó con 2-picolina (95 g) y bromuro de etilo (145 g). El reactor se selló y la mezcla se calentó a 97 °C. Se continuó el calentamiento a 97 °C durante 18 horas. Se controló la destilación del exceso de bromuro de etilo con la válvula superior del reactor seguida de la destilación de vacío (sin enfriamiento). Finalmente, la solución se diluyó con DIW (47 g). Producto final: 250 g;

45

79,3 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 96 %.

Preparaciones 7-850 Preparación de bromuro de N-metil-N-isoctil pirrolidinio (MiOP)

7) Preparación de MiOP en acetonitrilo como disolvente:

5 Se equipó un matraz de fondo redondo de cuatro bocas con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El matraz se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El matraz se cargó con 1-metilpirrolidina (49 g) y acetonitrilo (63 g) y se calentó a 80 °C. Se añadió 2-Etilhexilbromuro (100 g) gota a gota durante 1,5 horas. La mezcla de reacción se calentó a 80-104 °C durante 3 horas. La mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron en un rotavapor. Se añadió DIW (100 ml) y la evaporación se aplicó dos veces. Finalmente, Se añadió DIW a la dilución correcta. El producto final, de 184 g, 63,1 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 80,5 %.

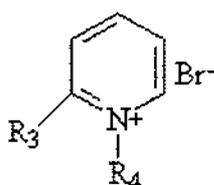
10 8) Preparación de MiOP sin un disolvente:

15 Se equipó un matraz de fondo redondo de cuatro bocas con un agitador mecánico, un condensador, un pozo de termopar y un embudo de adición. El matraz se purgó con nitrógeno durante todo el procedimiento. El reactor se cargó con 1-metilpirrolidina (681 g) y 2-etilhexilbromuro (1400 g). La mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 2 horas y se mantuvo a esa temperatura durante 4 horas. Se añadió DIW (1 l), la mezcla se enfrió y los volátiles se evaporaron en un rotavapor (se recogieron 900 ml de destilado). Se añadió DIW (200 ml) adicional y la mezcla se volvió a evaporar. Se añadió DIW a la dilución correcta. Producto final, 2551 g, 77,8 % en peso (titulación argentométrica); rendimiento, 98,4 %.

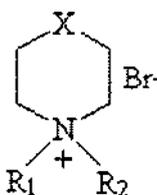
20 El compuesto titulado se identificó como sigue: M.P. por DSC: 85,6 °C (máximo). <sup>1</sup>H NMR: (D<sub>2</sub>O, TMS) δ ppm 3,56-3,42 (4 H, m), 3,29 (1 H, dd, J<sub>1</sub>=14 Hz, J<sub>2</sub>=5 Hz), 3,25 (1 H, dd, J<sub>1</sub>=14 Hz, J<sub>2</sub>=5 Hz), 3,03 (3 H, s), 2,24-2,15 (4 H, m), 1,90-1,82 (1 H, m), 1,52-1,37 (4 H, m), 1,33-1,25 (4 H, m), 0,89 (3 H, t, J=7,3 Hz), 0,87 (3 H, t, J=7,1 Hz).

## REIVINDICACIONES

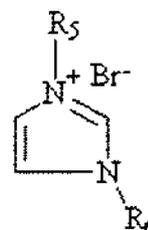
1. Una solución electrolítica adecuada para su uso en celdas electroquímicas generadoras de bromo, que comprende bromuro acuoso y un complejo líquido compuesto de al menos un bromuro de 1-alkuil-3-metil-piridinio combinado con una o más moléculas de bromo, **caracterizada por que** dicho alquilo en la posición 1 es un grupo alquilo C3-C10 que puede ser tanto de cadena lineal como ramificada.
2. Una solución electrolítica según la reivindicación 1, en la que el bromuro acuoso es una solución acuosa de bromuro de zinc.
3. Una solución electrolítica según la reivindicación 1 o 2, en la que el grupo alquilo C3-C10 se selecciona entre el grupo que consiste en n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo.
4. Una solución electrolítica según la reivindicación 3, que comprende bromuro de 1-n-butil-3-metil-piridinio.
5. Una solución electrolítica según la reivindicación 4, que comprende además al menos un compuesto seleccionado entre el grupo que consiste en bromuro de 1-n-propil-3-metil-piridinio, bromuro de 1-n-pentil-3-metil-piridinio y bromuro de 1-n-hexil-3-metil-piridinio.
6. Una solución electrolítica según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en la que la solución electrolítica comprende además uno o más compuestos de las Fórmulas I, II o III:



Fórmula (I)



Fórmula (II)

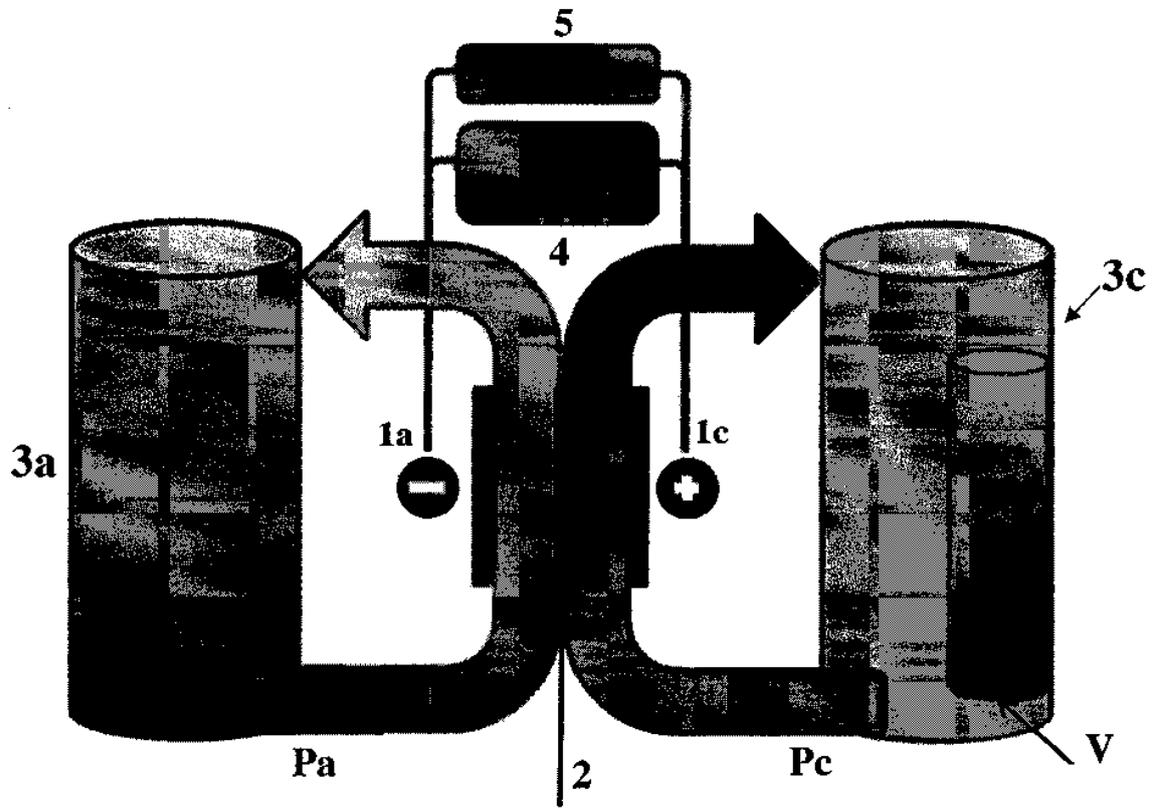


Fórmula (III)

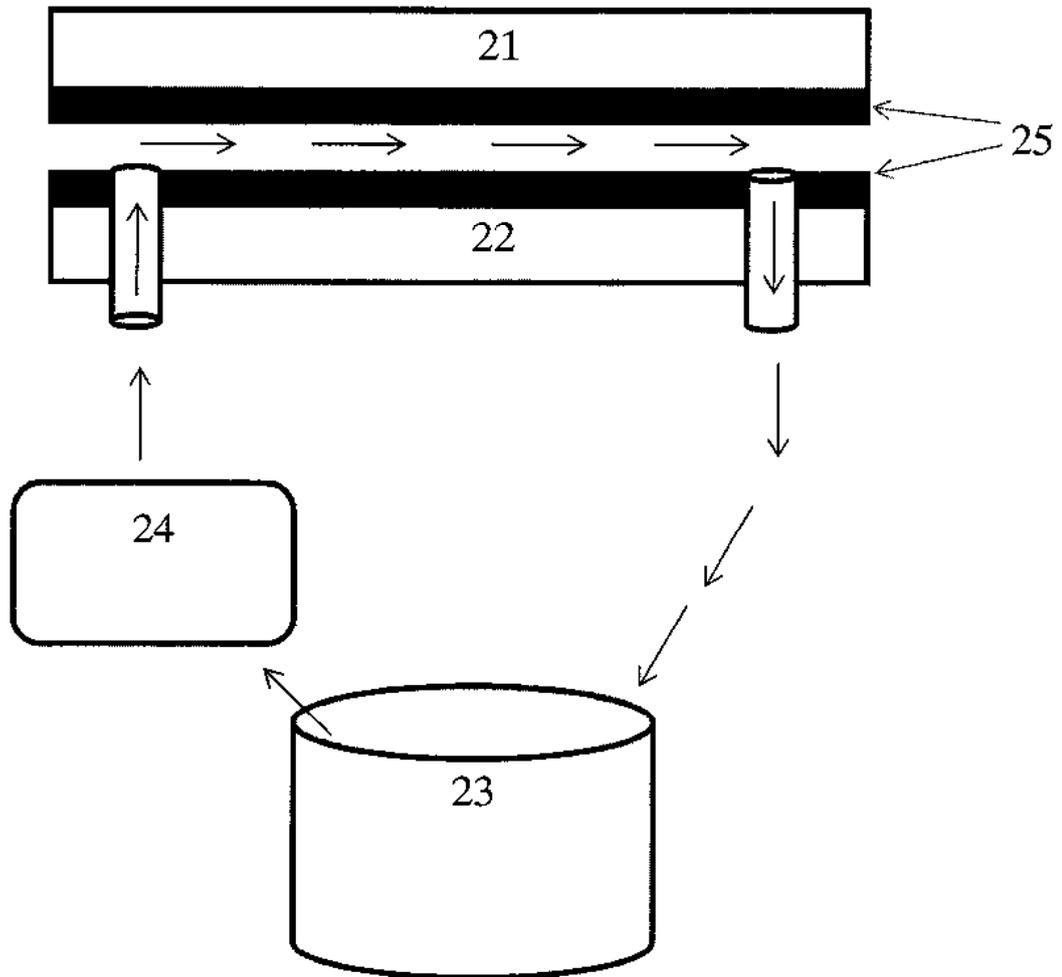
- en la que:  
 en la Fórmula (I), R<sub>3</sub> es hidrógeno o grupo alquilo y R<sub>4</sub> es independientemente un grupo alquilo;  
 en la Fórmula (II), X es nulo, -CH<sub>2</sub>- o -O-, y R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son independientemente grupos alquilo, con al menos uno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> siendo un grupo alquilo que comprende no menos de tres átomos de carbono; y  
 en la Fórmula (III), R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son independientemente un grupo alquilo.
7. Una solución electrolítica según la reivindicación 6, en la que el compuesto de la Fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en bromuro de N-alkuil piridinio y bromuro de 1-alkuil-2-metil piridinio; el compuesto de la Fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en bromuro de N-metil-N-alkuil pirrolidinio, en el que dicho grupo alquilo unido al anillo de pirrolidinio comprende no menos de cuatro átomos de carbono; y el compuesto de la Fórmula (III) es bromuro de 1-alkuil-3-metil imidazolio.
8. Una solución electrolítica según la reivindicación 7, en la que el compuesto de la Fórmula (I) se selecciona del grupo que consiste en bromuro de N-etil piridinio y bromuro de 1-etil-2-metil piridinio; el compuesto de la Fórmula (II) se selecciona del grupo que consiste en bromuro de N-metil-N-butil pirrolidinio, bromuro de N-metil-N-hexil pirrolidinio y bromuro de N-metil-N-isooctil pirrolidinio; y el compuesto de la Fórmula (III) es bromuro de 1-n-butil-3-metil imidazolio.
9. Un método de funcionamiento de una celda electroquímica generadora de bromo que es una celda de zinc/bromo, que comprende añadir al electrolito de dicha celda al menos un haluro de 1-alkuil-3-alkuil-piridinio; y cargar y/o descargar dicha celda.
10. Un método según la reivindicación 9, que comprende añadir bromuro de 1-alkuil-3-metil-piridinio.
11. Un método según la reivindicación 10, en el que el bromuro de 1-alkuil-3-metil-piridinio es tal como se define en la reivindicación 1 o 3.
12. Un método según la reivindicación 10, que comprende además añadir al electrolito un compuesto de las Fórmulas (I), (II) o (III) tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.
13. Uso de al menos un bromuro de 1-alkuil-3-metil-piridinio como aditivo en una celda electroquímica generadora de bromo, en el que dicho alquilo es un grupo alquilo C3-C10, que puede ser tanto de cadena lineal como ramificada.

14. Uso según la reivindicación 13, en el que la celda electroquímica generadora de bromo es una celda de zinc/bromo.
- 5 15. Un proceso para preparar una solución acuosa de uno o más bromuros de 1-alquil-3-metil-piridinio, en el que el alquilo en la posición 1 es un grupo alquilo C3-C10, que puede ser tanto de cadena lineal como ramificada, que comprende hacer reaccionar 3-picolina y uno o más bromoalcanos en un recipiente de reacción a una temperatura por encima del punto de fusión de la mezcla de reacción, en ausencia de un disolvente, combinar el producto de reacción con agua, en el que dicho producto de reacción consiste esencialmente en bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio en forma líquida, y recuperar una solución acuosa de dicho bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio.
- 10 16. Un proceso según la reivindicación 15, que no implica la formación, el aislamiento y la purificación del bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio en forma sólida.
- 15 17. Un proceso según la reivindicación 16, en el que la mezcla de reacción libre de disolvente se calienta a una temperatura de no menos de 70 °C, manteniendo el bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio progresivamente formado en forma líquida y proporcionando una masa de reacción agitable, y combinando el bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio líquido directamente con agua para formar una solución acuosa transparente.
- 20 18. Una solución acuosa concentrada que comprende al menos un bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio, en la que el alquilo en la posición 1 es un grupo alquilo C3-C10, que puede ser tanto de cadena lineal como ramificada, en la que la concentración de dicho bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio en la solución es de un 60 % en peso a un 90 % en peso.
- 25 19. Una solución acuosa concentrada según la reivindicación 18, que comprende al menos un bromuro de 1-alquil-3-metil-piridinio seleccionado del grupo que consiste en bromuro de 1-n-propil-3-metil-piridinio, bromuro de 1-n-butil-3-metil-piridinio, bromuro de 1-n-pentil-3-metil-piridinio y bromuro de 1-n-hexil-3-metil-piridinio.
- 30 20. Una solución acuosa concentrada según la reivindicación 19 que comprende bromuro de 1-n-butil-3-metil-piridinio.
21. Una solución acuosa concentrada según la reivindicación 18, que comprende además bromuro de 1-etil-3-metil-piridinio.

**FIGURA 1**



**FIGURA 2**



**FIGURA 3**

