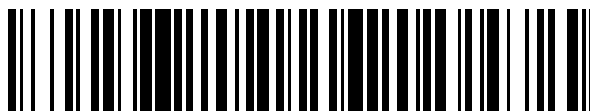


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 628 312**

51 Int. Cl.:

C07D 213/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2012 PCT/IL2012/000348**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.03.2013 WO13042109**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2012 E 12833862 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.03.2017 EP 2758373**

54 Título: **Procesos para preparar bromuro de N-etil-2-metilpiridinio y bromuro de N-etil-3-metilpiridinio**

30 Prioridad:

22.09.2011 US 201161537622 P

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

02.08.2017

73 Titular/es:

**BROMINE COMPOUNDS LTD. (100.0%)
P.O. Box 180
Beer-Sheva 84101, IL**

72 Inventor/es:

**BEN-DAVID, IRIS;
MIASKOVSKI, GERSHON y
KOMPANIETS, IGOR**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 628 312 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).

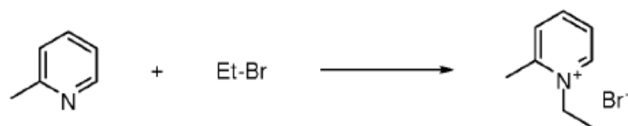
DESCRIPCIÓN

Procesos para preparar bromuro de N-etil-2-metilpiridinio y bromuro de N-etil-3-metilpiridinio

5 La presente invención se refiere a procesos respetuosos con el medio ambiente para preparar los compuestos bromuro de N-etil-2-metilpiridinio y bromuro de N-etil-3-metilpiridinio, que permiten la recuperación de dichos compuestos en forma de soluciones acuosas muy concentradas.

10 El trabajo experimental llevado a cabo en nuestros laboratorios muestra que el bromuro de N-etil-2-metilpiridinio y el bromuro de N-etil-3-metilpiridinio (abreviados en el presente documento 2-MEPy y 3-MEPy, respectivamente) son útiles como aditivos en el electrolito de células electroquímicas de hidrógeno/bromo. El electrolito es una solución acuosa de bromuro de hidrógeno. La operación de células electrolíticas de hidrógeno/bromo se basa en la electrolisis de bromuro de hidrógeno, y la conversión de los productos de electrolisis, es decir, hidrógeno y bromo elemental, de vuelta a bromuro de hidrógeno. Durante la carga, una corriente eléctrica suministrada desde una fuente externa fuerza la electrolisis de bromuro de hidrógeno, generando hidrógeno (H₂) y bromo elemental (Br₂), que se almacenan por separado en tanques adecuados localizadas externamente a la célula. H₂ y Br₂ se alimentan de vuelta a la célula durante la descarga y se hacen reaccionar para dar bromuro de hidrógeno, produciendo de esta manera energía eléctrica. Hay una necesidad para mantener el bromo elemental en una forma que se pueda almacenar fácilmente y bombear sobre un amplio intervalo de temperatura, de modo que se pueda usar sin interferir con la operación de la célula. Notablemente, 2-MEPy y 3-MEPy forman complejos líquidos estables con bromo elemental en soluciones acuosas de bromuro de hidrógeno; los complejos no experimentan solidificación en un amplio intervalo de temperatura, a lo largo del periodo de operación entero de la célula, a pesar de la variación de la concentración de electrolito (al principio del estado de carga, la concentración de bromuro de hidrógeno puede ser tan alta como el 30-50% en peso).

25 En su forma más general, las rutas sintéticas para preparar 2-MEPy se basan en la reacción entre 2-picolina y bromuro de etilo (abreviado Et-Br), como muestra el siguiente esquema:



30 2-Picolina

Murrill [Journal of the American Chemical Society, 21, p. 828-854 (1899)] describió una reacción en la que los reactivos se calentaron juntos en un condensador de reflujo. El autor describió que al final de la reacción, que duró tres o cuatro horas, la masa de reacción se dejó solidificar y el producto se cristalizó de etanol para dar cristales higroscópicos transparentes, incoloros.

La reacción representada anteriormente también se llevó a cabo en acetonitrilo como solvente, como describen Ploquin et al. [Journal of Heterocyclic Chemistry, 17, p. 997-1008 (1980)].

40 Baldwin et al.; Tetrahedron Lett., 1994, 35(42), pp. 7829-32, se refiere a un enfoque para los alcaloides de manzamina basado en una teoría biogenética, en donde este enfoque se investigó usando un sistema modelo sencillo y el paso de cicloadición clave se logró en rendimiento moderado.

45 Mayrand et al., J. Pow. Sour., 2010, 195(15), pp. 5114-21 se refiere a una serie de líquidos iónicos prácticos a temperatura ambiente basados en piridinio y sus propiedades clave tal como viscosidad dinámica, densidad, conductividad iónica y temperatura de transición vítrea.

50 En vista de la utilidad de 2-MEPy como aditivo en el electrolito de células de hidrógeno/bromo, puede ser ventajoso proporcionar el compuesto directamente en forma de una solución acuosa concentrada, que se puede inyectar fácilmente en, y mezclar con, el electrolito de bromuro de hidrógeno acuoso usado en la célula. Se ha encontrado ahora que la reacción entre 2-picolina y bromuro de etilo se puede llevar a cabo en un medio anhidro (mezcla de reacción sin solvente) o en agua como solvente, para dar el producto 2-MEPy en un buen rendimiento y niveles aceptables de pureza para la aplicación de 2-MEPy en célula de flujo electroquímico de hidrógeno/bromo. Por tanto, la presente invención proporciona procesos capaces de dar el concentrado acuoso de 2-MEPy de una manera directa, procesos que están desprovistos de la formación, aislamiento y purificación del compuesto en un estado sólido.

60 Un aspecto de la invención se refiere a un proceso para preparar una solución acuosa de bromuro de N-etil-2-metilpiridinio (2-MEPy), que comprende hacer reaccionar 2-picolina y bromuro de etilo en un reactor de presión a una temperatura por encima del punto de fusión de la mezcla de reacción, en donde la reacción está libre de solvente combinar el producto de reacción con agua, en donde dicho producto de reacción consiste en al menos el

70% en peso de 2-MEPy, dicho 2-MEPy en una forma líquida, y recuperar una solución acuosa de 2-MEPy, en donde dicho proceso no implica la preparación de 2-MEPy en forma sólida.

La reacción está libre de solvente. El proceso no implica la preparación o aislamiento de 2-MEPy en forma sólida. Por tanto, según la presente invención, la mezcla de reacción libre de solvente se calienta a una temperatura de preferiblemente no menos de 90°C, y más preferiblemente no menos de 95°C, de modo que el 2-MEPy progresivamente formado se mantiene en forma líquida, proporcionando una masa de reacción que se agita fácilmente. El 2-MEPy fundido derivado de la reacción se combina directamente con agua para formar una solución acuosa transparente.

Los reactivos se pueden usar en cantidades equimolares. Sin embargo, generalmente se prefiere llevar a cabo la reacción usando uno de los reactivos en exceso. El exceso de bromuro de etilo o la picolina puede ser de hasta el 50% (molar), proporcionando una mezcla de reacción fácilmente agitable. Sin embargo, habitualmente un exceso menor de bromuro de etilo o picolina (por ejemplo, en el intervalo del 1 al 15% molar) es suficiente para correr la reacción de forma conveniente.

Según una forma de realización de la invención, el proceso comprende introducir las cantidades enteras de los reactivos en el reactor de presión y después empezar y avanzar la reacción calentando lentamente la mezcla de reacción en el reactor sellado a aproximadamente 100°C. Sin embargo, generalmente es más preferido alimentar de forma gradual uno de los reactivos (o ambos) en el reactor durante un periodo de tiempo de no menos de una hora calentando, después de lo cual el reactor se mantiene durante un periodo de tiempo adicional a una temperatura que es lo suficientemente alta para prevenir la solidificación de la masa de reacción (un "periodo de cocido").

Por tanto, según una forma de realización de la invención, el proceso comprende cargar un reactor de presión con 2-picolina, sellar y calentar el reactor, alimentar gradualmente bromuro de etilo, preferiblemente en un exceso de aproximadamente el 1 al 10% molar, dejar que la reacción llegue a completarse a una temperatura por encima de 95°C, para formar una masa de reacción que consiste esencialmente en 2-MEPy en forma líquida, y combinar la masa de reacción líquida con agua.

El reactor de presión, que contiene 2-picolina, se sella y calienta, preferiblemente a una temperatura por encima de 70°C, por ejemplo, de 80 a 110°C, después de lo cual la adición gradual de bromuro de etilo se inicia y se deja seguir, preferiblemente de una manera continua, durante no menos de 60 minutos. A una escala comercial, el periodo de adición de bromuro de etilo puede durar al menos 180 minutos. Tras completar la adición de bromuro de etilo, la reacción se mantiene calentando a una temperatura por encima de 95°C, por ejemplo, de 95 a 110°C, durante no menos de 30 minutos, mediante lo cual la reacción se completa, como indica la estabilización de la presión en el reactor. En las condiciones expuestas anteriormente, la mezcla de reacción, que durante la adición gradual del bromuro de etilo consiste en dos fases distintas, se transforma progresivamente en una masa de reacción homogénea que consiste esencialmente en 2-MEPy en forma líquida, sin que tenga lugar solidificación del producto.

La reacción se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte para prevenir reacciones secundarias. Tal atmósfera la pueden proporcionar gases inertes tal como nitrógeno, argón y similares. Aunque la reacción química puede empezar a presión atmosférica, es posible, después de la introducción del material de partida 2-picolina, bombear el gas inerte desde el reactor, de modo que la adición de bromuro de etilo empezaría a presión subatmosférica.

Tras completar la fase de síntesis, la mezcla de reacción consiste en 2-MEPy en forma líquida, es decir, al menos el 70% en peso, y preferiblemente al menos el 85% en peso de la masa de reacción consiste en el producto deseado. Cualquier cantidad residual de un material de partida empleado en exceso se elimina del recipiente de reacción por medio de métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, evaporación de bromuro de etilo, eliminación al vacío o adición de agua seguido por destilación azeotrópica. La última opción se puede aplicar cuando bien 2-picolina o bromuro de etilo se usa en exceso, en cuyo caso la cantidad de agua añadida se ajusta para servir dos propósitos útiles: la destilación azeotrópica y la formación de una solución del producto.

El producto de reacción 2-MEPy líquido se combina con agua, para formar la solución acuosa contemplada. Para este fin, se usa agua desionizada, de modo que la concentración de la solución de 2-MEPy se ajusta en un intervalo desde el 40 al 92% en peso, y preferiblemente entre el 65 al 90%. El producto se recoge en forma de una solución acuosa, que se puede aplicar directamente como un aditivo para la solución de electrolito de HBr según la presente invención.

Otro aspecto se refiere a un proceso para preparar una solución acuosa de 2-MEPy, que comprende hacer reaccionar 2-picolina con bromuro de etilo en medio acuoso. Se debe indicar que agua no es normalmente un solvente de elección en una reacción entre amina y haluro de alquilo, en vista de la hidrólisis del haluro de alquilo en un medio básico acuoso, que produce finalmente la formación de un subproducto halurhidrato de amina. En el presente caso, se ha encontrado que en efecto se forma bromhidrato de 2-picolina cuando la reacción tiene lugar en agua; cuanto mayor es la cantidad de agua presente en la mezcla de reacción, mayor es el nivel del subproducto. Sin embargo, se ha encontrado que la presencia de bromhidrato de 2-picolina en una solución acuosa del producto

2-MEPy no interfiere con la aplicación contemplada del concentrado acuoso en células de flujo electroquímico de hidrógeno/bromo. Expresado de otra manera, el uso de agua como solvente en la reacción entre 2-picolina y bromuro de etilo permite la formación directa de un concentrado acuoso de 2-MEPy, que, a pesar de la presencia de bromhidrato de 2-picolina en el mismo, todavía es perfectamente aceptable para uso como aditivo en células de flujo electroquímico de hidrógeno/bromo.

La reacción en el medio acuoso se lleva a cabo cargando un reactor de presión con los reactivos y agua. La cantidad de agua necesaria para mantener una mezcla de reacción agitable generalmente es desde aproximadamente el 5 al 20% en peso relativo al peso total de la mezcla de reacción. Por ejemplo, se introducen 2-picolina y agua en el reactor en una proporción en peso de 10:1 a 2:1. El reactor se sella después y se calienta a una temperatura en el intervalo desde 80°C, por ejemplo, desde 80 a 100°C. En este punto la adición gradual de bromuro de etilo se empieza y sigue durante no menos de 60 minutos a una temperatura en el intervalo desde 80 a 115°C. Habiéndose completado la adición de bromuro de etilo, se aplica un periodo de cocido, durante el cual el reactor se mantiene a una temperatura de aproximadamente desde 95 a 115°C durante no menos de 60 minutos, después de lo cual la cantidad residual del reactivo empleado en exceso se elimina por destilación azeotrópica y se puede añadir agua para dar el concentrado acuoso que típicamente contiene, además del 70-85% en peso de 2-MEPy, también del 3 al 7% en peso de bromhidrato de 2-picolina.

Los resultados experimentales descritos posteriormente indican que el compuesto bromuro de N-etil-3-metilpiridinio (abreviado 3-MEPy) también es útil como un aditivo en células de hidrógeno/bromo.

Además, también se pueden usar mezclas de 2-MEPy y 3-MEPy en tales células. Por tanto, se describe un proceso para preparar una solución acuosa de 3-MEPy, que comprende hacer reaccionar 3-picolina con bromuro de etilo en medio acuoso. Las condiciones de la preparación de 3-MEPy son idénticas a las mostradas anteriormente para 2-MEPy.

Las soluciones acuosas concentradas formadas por los procesos descritos anteriormente forman otro aspecto de la invención. Por tanto, la invención se refiere también a una solución acuosa concentrada que comprende una mezcla de 2-MEPy, 3-MEPy, siendo la concentración de la solución desde el 40% en peso al 92% en peso, más preferiblemente desde el 65% en peso al 90% en peso. Las soluciones acuosas proporcionadas por la presente invención son transparentes y se caracterizan en que contienen 2-MEPy (o 3-MEPy) que estaba "aislado en una forma no sólida". Mediante el término "aislado en una forma no sólida" se quiere decir que 2-MEPy (o 3-MEPy) no se preparó en una forma sólida (por ejemplo, cristalina), y no se convirtió ni almacenó en una forma sólida. La solución acuosa de la invención contiene una mezcla de 2-MEPy y 3-MEPy, por ejemplo, mezclas binarias en las que la proporción molar entre 2-MEPy y 3-MEPy es preferiblemente de 1:5 a 5:1, más preferiblemente de 1:4 a 4:1, por ejemplo, de 1:3 a 3:1.

Ejemplos

Ejemplo 1

Preparación de 2-MEPy usando un gran exceso de bromuro de etilo

Se equipó un reactor de presión con un agitador mecánico con un relé magnético y un pocillo termopar. El reactor se purgó con nitrógeno y después 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 siguió calentando a 97°C durante 18 horas. La destilación del exceso de bromuro de etilo se controló mediante la válvula superior del reactor seguido por destilación al vacío. Por último, la solución se diluyó con agua desionizada (DIW) (47 g). El peso del concentrado acuoso fue 250 g y la concentración de 2-MEPy fue el 79,3% en peso (titulación argentométrica); rendimiento del 96%.

Ejemplo 2

Preparación de 2-MEPy usando un ligero exceso de bromuro de etilo

Se equipó un reactor de presión con un agitador mecánico, un relé magnético y un pocillo termopar. El reactor se purgó con nitrógeno y después se cargó con 2-picolina (654 g), se selló y calentó a 80-90°C. Se añadió bromuro de etilo (774-850 g) lentamente durante 60-90 minutos, a 92-110°C. Se siguió calentando a 100°C durante 1 hora. Se añadió agua y el exceso de bromuro de etilo se destiló como azeótropo acuoso a presión reducida. Por último, la solución se diluyó con DIW. El peso del concentrado acuoso fue 1722 g y la concentración de 2-MEPy fue del 77,8% en peso (titulación argentométrica); rendimiento del 95%.

Ejemplo 3

Preparación de 2-MEPy usando un ligero exceso de 2-piclina

Se equipó un reactor de presión con un agitador mecánico, un relé magnético y un pocillo termopar. El reactor se purgó con nitrógeno y después se cargó con 2-picolina (662 g). Se aplicó vacío (0,15 baros), el reactor se selló y calentó a 95°C después de lo cual la presión aumentó a aproximadamente 0,4 baros. Se añadió después bromuro de etilo (763 g) durante 120 minutos, a 95-100°C. Se siguió calentando a 100°C durante una hora adicional (al final del período de cocinado la presión era de 0,4 baros). Se aplicaron vacío y evaporación seca durante 1 hora, para eliminar la 2-picolina adicional. Después se añadió agua (300 ml) y se realizó una segunda destilación al vacío (se eliminaron 50 ml). El peso del concentrado acuoso fue 1605 g y la concentración de 2-MEPy fue del 85% en peso (titulación argentométrica); rendimiento del 97%.

10 Ejemplo 4 (comparativo)

Preparación de 2-MEPy según el procedimiento descrito en Journal of the American Chemical Society, 21, p. 828-854 (1899)

15 Se equipó un matraz de fondo redondo de 500 ml con un agitador magnético, un condensador y un pocillo termopar. El matraz se cargó con 2-picolina (116,5 g) y bromuro de etilo (136,3 g) y se calentó gradualmente a temperatura de reflujo. Después de 20 min (47°C) apareció turbidez. La mezcla se calentó adicionalmente a 59°C (reflujo) y se calentó a reflujo durante cuatro horas. La mezcla final, que consistía en una suspensión espesa, se enfrió tiempo durante el que los sólidos precipitaron y se formó una fase líquida superior rosácea transparente. El análisis indicó que la conversión de 2-picolina a 2-MEPy fue de aproximadamente el 20%.

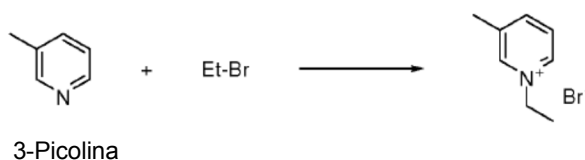
Ejemplo de referencia 5

Preparación de 2-MEPy en medio acuoso

25 Se equipó un reactor de presión con un agitador mecánico con un relé magnético y un pocillo termopar. El reactor se purgó con nitrógeno y se cargó con 2-picolina (101,3 g) y agua desionizada (DIW) (20 ml), se selló y la mezcla se calentó a 92°C. Se añadió lentamente bromuro de etilo (97,9 g) durante 3 horas, a 92-100°C. La mezcla se calentó a 94-100°C durante 2 horas adicionales, después se enfrió, y la presión se liberó. La solución cruda se diluyó con DIW (24 ml) y el exceso de 2-picolina se destiló como azeótropo acuoso, a presión reducida. Por último, el residuo se diluyó con DIW. El peso del concentrado acuoso fue 251 g y la concentración de 2-MEPy fue del 66,1% en peso (titulación argentométrica); rendimiento del 91,5%.

Ejemplo de referencia 6

35 Preparación de 3-MEPy en medio acuoso



40 Se equipó un reactor de presión con un agitador mecánico con un relé magnético y un pocillo termopar. El reactor se purgó con nitrógeno y se cargó con 3-picolina (101,3 g) y DIW (25 ml). El reactor se selló y la mezcla se calentó a 96°C. Se añadió lentamente bromuro de etilo (97,9 g) durante 2 horas, a 96-104°C. La mezcla se calentó a 100°C durante 3,5 horas adicionales, tiempo después del cual la presión se liberó. La solución cruda se diluyó con DIW y el exceso de 3-picolina se destiló como azeótropo acuoso, a presión reducida. Por último, el residuo se diluyó con DIW. El peso del concentrado acuoso fue 260 g y la concentración de 3-MEPy fue del 66,6% en peso (titulación argentométrica); rendimiento del 95,6%.

Ejemplos 7-11 (de la invención) y 12 (comparativo)

Soluciones de electrolito de HBr que contienen 2-MEPy, 3-MEPy o mezclas de los mismos como aditivos

55 Para demostrar el efecto de 2-MEPy, 3-MEPy y mezclas de los mismos (a proporciones molares de 1:3, 1:1, y 3:1), se prepararon muestras de 12 ml, con composiciones de electrolito correspondientes a dos estados de carga (SOC) distintos de célula de hidrógeno/bromo. Los estados de carga se definen por diferentes concentraciones de bromuro de hidrógeno y bromo elemental, que están presentes en las muestras en cantidades adecuadas para coincidir con el estado de carga investigado:

60 Estado A (al principio del proceso de carga; es decir, SOC=0%): concentración de HBr del 34% en peso y bromo elemental 0,2 M.
Estado B (al final del proceso de carga; es decir, SOC=100%): concentración de HBr del 22% en peso y bromo elemental 0,2 M.

En cada muestra, la concentración total del aditivo (sea 2-MEPy, 3-MEPy o una mezcla de los mismos) fue 0,8 M. Las muestras se almacenaron a temperatura ambiente durante 24 horas después de la preparación antes de realizar cualquier medida. Las muestras se ensayaron para las siguientes propiedades: la temperatura a la que se forma la fase sólida en el electrolito, concentración de bromo libre, conductividad específica y presión de vapor usando los siguientes métodos:

1) La conductividad específica de las soluciones ácidas de bromuro de hidrógeno que contienen los aditivos se midió a temperatura ambiente, antes de la adición de bromo a las muestras.

2) La temperatura a la que tiene lugar la formación de una fase sólida en la solución de electrolito se determinó enfriando gradualmente las muestras desde temperatura ambiente (aproximadamente 25-30°C) a -15°C. La pauta de enfriamiento fue como sigue: la temperatura se disminuyó de temperatura ambiente hasta 15°C con una velocidad de enfriamiento de 0,2°C/min, y se mantuvo a 15°C durante 4 horas y así sucesivamente hasta -15°C. A cada una de las siguientes temperaturas: 15°C, 10°C, 5°C, 0°C, -5°C, -10°C y -15°C, la solución se mantuvo a una temperatura constante durante cuatro horas. La prueba de enfriamiento se realizó en solución de polietilenglicol, hasta que se observó la formación de cristales.

3) La concentración de bromo en la fase acuosa por encima de la fase de complejo se determinó por una técnica de titulación yodométrica convencional. Cada vial se muestreó tres veces a temperatura ambiente.

4) La presión de vapor por encima de las soluciones electrolíticas que contienen los aditivos se midió a 20-26°C según "Vapor pressures of bromine-quaternary ammonium salt complexes for zinc-bromine battery applications" Satya N. Bajpal *J. Chem. Eng. Data* 26, 2-4 (1981).

Para el fin de comparación, también se investigó el uso de bromuro de N-etil-4-metilpiridinio (abreviado 4-MEPy) como un potencial aditivo en células de hidrógeno/bromo.

Los resultados se tabulan en la tabla 1 a continuación, en la que se usan las siguientes abreviaturas:

(i) las letras A o B tras el número de ejemplo indican el SOC que se investigó y, por tanto, la concentración del electrolito en términos de HBr y bromo elemental como se ha explicado anteriormente;

(ii) la notación 2-MEPy/3-MEPy (x:y) indica una mezcla que consiste en 2-MEPy y 3-MEPy en la que la proporción molar entre los dos componentes es x a y.

Tabla 1

Ejemplo	Aditivo	Temperatura a la que se observó una fase sólida	[Br ₂] en la fase acuosa (%)	Conductividad específica (mS/cm)	Presión de vapor (mm Hg)
Ref. 7A	2-MEPy	5°C	0,9	588	24
Ref. 7B	2-MEPy	-10°C	1,05	582	21
Ref. 8A	3-MEPy	-5°C	0,65	623	24
Ref. 8B	3-MEPy	-10°C	0,99	605	18
9A	2-MEPy/3-MEPy (3:1)	-5°C	0,93	561	22
9B	2-MEPy/3-MEPy (3:1)	-10°C	1,12	569	27
10A	2-MEPy/3-MEPy (1:1)	-10°C	0,81	456	35
10B	2-MEPy/3-MEPy (1:1)	-10°C	0,88	562	34
11A	2-MEPy/3-MEPy (1:3)	-10°C	0,49	600	36
11B	2-MEPy/3-MEPy (1:3)	-10°C	1,16	566	38
Ref. 12A	4-MEPy	25°C	N/A	610	N/A
Ref. 12B	4-MEPy	25°C	N/A	597	N/A

Ejemplo 13

Propiedades de soluciones acuosas concentradas de 2-MEPy, 3-MEPy y mezclas de los mismos

Se prepararon soluciones acuosas de 2-MEPy, 3-MEPy y mezclas de los mismos a concentraciones del 80% en peso y se midieron las viscosidades y conductividades de las soluciones. La viscosidad se midió usando un viscosímetro Brookfield. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla 2

Solución Composición y concentración	Viscosidad (cP)	Conductividad específica (mS/cm)
Referencia: Solución acuosa de 2-MEPy (80% en peso)	60±2	8
Referencia: Solución acuosa de 3-MEPy (80% en peso)	18±6	31
Solución acuosa que comprende una mezcla de 2-MEPy y 3-MEPy a una proporción molar de 3:1 (80% en peso)	36±15	14
Solución acuosa que comprende una mezcla de 2-MEPy y 3-MEPy a una proporción molar de 1:3 (80% en peso)	25±12	20

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un proceso para preparar una solución acuosa de bromuro de N-etil-2-metilpiridinio (2-MEPy), que comprende hacer reaccionar 2-picolina y bromuro de etilo en un reactor de presión a una temperatura por encima del punto de fusión de la mezcla de reacción, en donde la reacción está libre de solvente, combinar el producto de reacción con agua, en donde dicho producto de reacción consiste en al menos el 70% en peso de 2-MEPy, dicho 2-MEPy está en una forma líquida, y recuperar una solución acuosa de 2-MEPy, en donde dicho proceso no implica la preparación o aislamiento de 2-MEPy en una forma sólida.
- 10 2. Un proceso según la reivindicación 1, en donde la reacción se lleva a cabo a una temperatura por encima de 90°C.
- 15 3. Un proceso según la reivindicación 2, que comprende cargar un reactor de presión con 2-picolina, sellar y calentar el reactor, alimentar gradualmente bromuro de etilo en un exceso desde el 1 al 10% molar, dejar que la reacción se complete a una temperatura por encima de 95°C para formar un producto de reacción que consiste en al menos el 70% en peso de 2-MEPy, dicho 2-MEPy está en una forma líquida, y combinar el producto de reacción líquido con agua.
- 20 4. Una solución acuosa concentrada que comprende una mezcla de bromuro de N-etil-2-metilpiridinio (2-MEPy) y bromuro de N-etil-3-metilpiridinio (3-MEPy), en donde la concentración de la solución es desde el 40 al 92% en peso.
- 25 5. Una solución acuosa concentrada según la reivindicación 4, en donde la proporción molar entre el 2-MEPy y 3-MEPy es desde 1:5 a 5:1.
6. Una solución acuosa concentrada según la reivindicación 5, en donde la proporción molar entre el 2-MEPy y 3-MEPy es desde 1:3 a 3:1.