



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 850**

51 Int. Cl.:
C07C 17/275 (2006.01)
C07C 17/278 (2006.01)
C07C 19/01 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
B01J 31/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00969329 .2**
96 Fecha de presentación : **26.09.2000**
97 Número de publicación de la solicitud: **1222153**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.07.2002**

54 Título: **Procedimiento de preparación de hidrocarburos halogenados en presencia de un cocatalizador.**

30 Prioridad: **06.10.1999 EP 99203265**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.05.2009

73 Titular/es: **SOLVAY (Société Anonyme)**
rue du Prince Albert, 33
1050 Bruxelles, BE

72 Inventor/es: **Lambert, Alain;**
Mathieu, Véronique y
Anciaux, Charles-Marie

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 320 850 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).

ES 2 320 850 T3

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de hidrocarburos halogenados en presencia de un cocatalizador.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de hidrocarburos halogenados que contienen al menos tres átomos de carbono por reacción catalítica entre un haloalcano y una olefina.

La adición de un haloalcano a una olefina es una reacción bien conocida. Sin embargo, a veces es difícil controlar la reacción de tal manera que se adicione una sola molécula de olefina a una molécula de haloalcano (formación de un
10 producto de adición o aducto 1:1).

La solicitud de Patente WO 97/07083 describe un procedimiento de preparación de hidrocarburos halogenados bajo la acción catalítica del cloruro cuproso en presencia de terc-butilamina como cocatalizador. La solicitud de Patente EP-A-787707 describe un procedimiento de preparación de 1,1,1,3,3-pentaclorobutano bajo la acción catalítica del cloruro
15 cuproso en presencia de cocatalizadores de tipo amina. En tales procedimientos, los diferentes constituyentes del medio de reacción se introducen en primer lugar en un reactor, después de lo cual se lleva éste a la temperatura de reacción. El rendimiento y la selectividad en producto de telomerización no son sin embargo satisfactorios. Además, se observan pérdidas importantes, incluso totales, de cocatalizador por reacciones parásitas de degradación en el medio de reacción.

20 La invención trata por tanto de proporcionar un procedimiento que permite acceder con rendimientos y selectividades excelentes a los hidrocarburos halogenados que contienen al menos tres átomos de carbono, en una sola etapa a partir de reactivos fácilmente accesibles y en el cual se minimizan las pérdidas de cocatalizador, permitiendo así un máximo de reutilización.

25 Como consecuencia, la presente invención concierne a un procedimiento discontinuo de preparación de hidrocarburos halogenados que contienen al menos tres átomos de carbono de acuerdo con el cual se hacen reaccionar, en un medio de reacción, un haloalcano y una olefina en presencia de un catalizador que es un compuesto de cobre y de un cocatalizador que es una amina, procedimiento en el cual

30 (a) en una primera etapa, se efectúa una adición progresiva al medio de reacción durante el curso de la reacción de al menos una parte del cocatalizador, y se efectúa además una adición progresiva de al menos una parte de la olefina;

35 (b) en una etapa ulterior, se recupera al menos una parte del cocatalizador con vistas a su reutilización.

De manera sorprendente, se ha encontrado que cuando se efectúa una adición progresiva de al menos una parte del cocatalizador al medio de reacción durante el curso de la reacción, se observa muy poca degradación del cocatalizador, alcanzándose al mismo tiempo un rendimiento excelente de hidrocarburo halogenado. El procedimiento de acuerdo
40 con la invención permite controlar además la exotermia de la reacción, lo cual es una ventaja considerable en una síntesis de hidrocarburos halogenados en escala industrial.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el medio de reacción inicial comprende por regla general el catalizador, el haloalcano, la olefina y eventualmente un disolvente. Ventajosamente, el medio de reacción inicial comprende además una fracción del cocatalizador. En este caso, la fracción del cocatalizador comprendida en el
45 medio de reacción inicial es por regla general al menos 1% de la cantidad total de cocatalizador utilizada. A menudo esta fracción es al menos 5%. Con mayor frecuencia, la misma es al menos 10%. Preferentemente, la misma es al menos 15%. Por regla general, aquélla es como máximo 80% de la cantidad total de cocatalizador. A menudo, aquélla es como máximo 70%. Preferentemente, la misma es como máximo 60%.

50 La adición progresiva puede realizarse en fase líquida o en fase gaseosa. La adición en fase líquida puede realizarse, por ejemplo, mediante un tubo que está sumergido en el medio de reacción. La adición en fase gaseosa puede realizarse, por ejemplo, introduciendo el cocatalizador en estado de vapor en la parte superior del reactor.

La adición progresiva del cocatalizador puede ser, por ejemplo, una adición realizada en varias porciones, idénticas o no. Este modo de adición del cocatalizador corresponde a lo que se denomina en el caso de los biorreactores una reacción de tipo "fed-batch" (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol B4, p. 387-388). Generalmente, se introduce una porción de cocatalizador en el medio de reacción inicial, y se añade luego al menos
55 otra porción ulteriormente, durante el curso de la reacción. El número de porciones a utilizar no está limitado teóricamente, aproximándose entonces a otro modo de adición del cocatalizador según el cual la adición progresiva se realiza de manera continua. Sin embargo, por regla general se emplea un número de porciones de 100 como máximo. A menudo el número es como máximo 50. Con mayor frecuencia, dicho número es como máximo 20. Da resultados satisfactorios un número de como máximo 10. Es ventajoso un número de 5 como máximo. Se prefiere un número de 4 como máximo. Se han obtenido resultados excelentes con un número de 2 ó 3.

65 Los intervalos de tiempo entre las adiciones de las porciones son por regla general de al menos un minuto. A menudo los intervalos son de al menos 5 minutos. Con mayor frecuencia, los intervalos son de al menos 30 minutos. Preferentemente, los intervalos son de al menos una hora. Dan buenos resultados intervalos de aproximadamente 2, 3, 4, 5, ó 6 horas.

ES 2 320 850 T3

En otro modo de adición del cocatalizador en el procedimiento de acuerdo con la invención, la adición progresiva de al menos parte del cocatalizador se realiza en régimen continuo. Este modo de adición corresponde a lo que se denomina, en el caso de los biorreactores, una reacción de tipo “extended fed-batch” (Ullmann’s Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol B4, p. 387-388). Es posible, por ejemplo, introducir una porción de cocatalizador en el medio de reacción inicial, y añadir luego ulteriormente durante el curso de la reacción una cantidad deseada de cocatalizador en régimen continuo.

En este modo de realización del procedimiento de acuerdo con la invención, se denomina R la relación entre el caudal molar de cocatalizador añadido en régimen continuo y la cantidad molar de catalizador utilizada definida por la ecuación siguiente:

$$R = [\text{Cantidad de cocatalizador/tiempo}](\text{mol/h})/\text{Cantidad de catalizador por lote (mol)}.$$

La relación R es por regla general al menos $0,1 \text{ h}^{-1}$. Más a menudo, la relación es al menos $0,5 \text{ h}^{-1}$. Preferentemente, la relación es al menos 1 h^{-1} . De modo particularmente preferido, la relación es al menos 2. De manera muy particularmente preferida, la relación es al menos 3. Por regla general, la relación es como máximo 1000 h^{-1} . A menudo la relación es como máximo 500 h^{-1} . Más a menudo, la relación es como máximo 100 h^{-1} . Preferentemente, la relación es como máximo 50 h^{-1} . De manera particularmente preferida, la relación es como máximo 10. De manera muy particularmente preferida, la relación es como máximo 9. La duración durante la cual se efectúa la adición en régimen continuo es por regla general al menos 10 min. Más a menudo, la duración es al menos 30 min. Preferentemente, la duración es al menos 1 h. Dan buenos resultados duraciones de aproximadamente 2, 3, 4, 5 ó 6 h.

Un modo de realización particularmente ventajoso del procedimiento consiste en regular la adición del cocatalizador en función de la temperatura del medio de reacción.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se efectúa, además de la adición progresiva del cocatalizador, una adición progresiva de al menos una parte de la olefina. En esta variante, el medio de reacción inicial comprende por regla general el catalizador, el haloalcano y eventualmente disolvente. Ventajosamente, el medio de reacción inicial comprende además cocatalizador y/u olefina. De manera sorprendente, se ha encontrado que cuando se efectúa una adición progresiva de al menos una parte del cocatalizador y al menos una parte de la olefina, se observan, además de las ventajas mencionadas anteriormente, un aumento de la selectividad en hidrocarburos halogenados procedentes de la adición de una molécula de haloalcano a una molécula de olefina.

Es posible efectuar la adición progresiva de la olefina por separado de la adición progresiva del cocatalizador. Igualmente puede efectuarse una adición progresiva de una mezcla de olefina y de cocatalizador.

En otra variante del procedimiento de acuerdo con la invención, se efectúa, además de la adición progresiva de al menos una parte del cocatalizador o de al menos una parte del cocatalizador y al menos una parte de la olefina, una adición progresiva de al menos una parte del haloalcano. En esta variante, el medio de reacción inicial comprende por regla general el catalizador, y eventualmente disolvente. Ventajosamente, el medio de reacción inicial comprende además cocatalizador y/o haloalcano. El medio de reacción inicial puede comprender igualmente la olefina. Puede efectuarse la adición progresiva del haloalcano por separado de la adición progresiva del cocatalizador y eventualmente de la olefina. Igualmente puede efectuarse una adición progresiva de una mezcla de haloalcano y de cocatalizador. Preferentemente, se efectúa una adición progresiva de una mezcla que comprende cocatalizador, haloalcano y olefina.

Por otra parte, es posible efectuar una adición progresiva al medio de reacción de otros compuestos a utilizar en la reacción tales como, por ejemplo, el catalizador y el disolvente. Los modos y condiciones específicos de adición progresiva descritos anteriormente a propósito del cocatalizador se aplican asimismo, si viene al caso, a la adición progresiva de la olefina, del haloalcano y/o de cualquier otro compuesto del que se efectúe una adición progresiva.

Por regla general, se deja, después del final de la adición progresiva, reaccionar todavía el medio de reacción durante un tiempo suficiente para obtener una relación óptima entre la conversión de la olefina y la degradación observada del cocatalizador.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, el catalizador es un compuesto de cobre. Las sales de cobre y los compuestos orgánicos de cobre son particularmente preferidos como catalizador. Tales catalizadores se describen, por ejemplo, en las solicitudes de Patente WO-A-98/50329 y WO-A-98/50330.

El cloruro de cobre (I), el cloruro de cobre (II), anhídrido o dihidratado, o el acetilacetato de cobre (II) dan buenos resultados. Se prefiere particularmente el cloruro de cobre (II) anhídrido.

En el procedimiento de acuerdo con la invención, se utiliza una amina como cocatalizador, preferentemente, la isopropilamina, la terc-butilamina y las terc-alquilaminas PRIMÈNE® 81-R y JM-T, comercializadas por Rohm and Haas Company. La terc-butilamina, las aminas PRIMÈNE® 81-R y PRIMÈNE® JM-T son muy particularmente preferidas. La amina PRIMÈNE® 81-R es una mezcla de terc-alquilaminas primarias cuyo número de átomos de carbono es de 12 a 14. La amina PRIMÈNE® JM-T es una mezcla de terc-alquilaminas primarias cuyo número de átomos de carbono es de 18 a 22.

ES 2 320 850 T3

Un sistema catalizador-cocatalizador preferido en el procedimiento de acuerdo con la invención es el sistema constituido por un compuesto de cobre y una amina. Son particularmente preferidos los sistemas catalizador-cocatalizador formados por el acetilacetato de cobre (II) o el cloruro de cobre (II) con la terc-butilamina.

5 Otro sistema catalizador-cocatalizador muy particularmente preferido es el sistema formado por el acetilacetato de cobre (II) y la amina PRIMÈNE® JM-T.

10 Los haloalcanos que intervienen en el procedimiento de acuerdo con la presente invención poseen preferentemente de 1 a 3 átomos de carbono y contienen, preferentemente, al menos dos átomos de cloro. A modo de ejemplos de haloalcanos de acuerdo con la presente invención, se pueden citar el diclorometano, el cloroformo, el tetracloruro de carbono, el 1,1,1-tricloroetano. Se prefiere muy particularmente el tetracloruro de carbono. Los haloalcanos pueden comprender igualmente otros sustituyentes tales como otros átomos de halógeno, grupos alquilo o halogenoalquilo. Sin embargo, se prefieren los haloalcanos que contienen solamente cloro como halógeno.

15 La olefina utilizada en el procedimiento de acuerdo con la presente invención es por regla general un etileno, un propileno o un buteno, sustituido eventualmente con un sustituyente. Las olefinas halogenadas son particularmente convenientes. Entre las olefinas halogenadas, dan buenos resultados las olefinas cloradas. Olefinas cloradas utilizables en el procedimiento según la invención responden por regla general a la fórmula general



en la cual R1, R2, R3 y R4 representan independientemente un átomo H o Cl, un grupo alquilo o alqueno, lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido, o un grupo arilo o heteroarilo, eventualmente sustituido. A modo de ejemplos no limitantes de olefinas cloradas se pueden citar el cloruro de vinilo, el cloruro de vinilideno, el tricloroetileno, los diversos isómeros de los cloropropenos como el 1-cloroprop-1-eno, el 2-cloroprop-1-eno y el 3-cloroprop-1-eno. Pueden obtenerse resultados excelentes con el cloruro de vinilo y el 2-cloroprop-1-eno.

30 La relación molar global, es decir entre las cantidades totales utilizadas por lote, entre el catalizador y la olefina es habitualmente superior o igual a 0,0001. Ventajosamente, la misma es superior o igual a 0,0005. Preferentemente, dicha relación es superior o igual a 0,001. La relación molar entre el catalizador y la olefina es eventualmente inferior o igual a 1.

35 Ventajosamente, dicha relación es inferior o igual a 0,5. Preferentemente, la misma es inferior o igual a 0,1.

La cantidad de cocatalizador utilizada por lote, expresada sobre una base molar, es por regla general al menos 10 veces la cantidad de catalizador utilizada por lote. Preferentemente, la cantidad de cocatalizador utilizada es al menos 20 veces la cantidad de catalizador. Generalmente, la cantidad es como máximo 100 veces la cantidad de catalizador. Preferentemente, la cantidad es como máximo 75 veces la cantidad de catalizador.

40 La recuperación del cocatalizador en la etapa (b) del procedimiento según la invención puede efectuarse por técnicas de separación bien conocidas. Es posible igualmente, de manera ventajosa, utilizar un método de recuperación de un cocatalizador de una fase acuosa que comprende una etapa de tratamiento de una fase acuosa con al menos una base y una etapa en la cual se aísla el cocatalizador de la fase acuosa tratada con lavado. La fase acuosa puede obtenerse, por ejemplo, por puesta en contacto de la mezcla de reacción que contiene cocatalizador, obtenida después de la etapa (a) del procedimiento según la invención con un medio acuoso, preferentemente con una solución de ácido clorhídrico.

50 El medio de reacción se mantiene a una temperatura y una presión suficientes para permitir la reacción catalítica del haloalcano con la olefina. Las condiciones de reacción preferidas del procedimiento según la invención en cuanto a la temperatura, la presión y la duración se describen en la solicitud de patente WO-A-98/50330. Lo mismo ocurre para las relaciones molares entre el haloalcano y la olefina, entre el cocatalizador y la olefina y, si viene al caso, entre el disolvente y la olefina, quedando entendido que se trata de las relaciones entre las cantidades globales utilizadas.

55 En el procedimiento según la invención, la presencia de un cocatalizador permite por regla general realizar la reacción en ausencia de disolvente. Sin embargo, la reacción puede realizarse igualmente en presencia de un disolvente. Puede utilizarse cualquier disolvente en el cual los reactivos formen el producto buscado con un rendimiento satisfactorio.

60 Los hidrocarburos halogenados obtenidos según el procedimiento de la presente invención pertenecen, por regla general, a la familia de los alcanos clorados que contienen al menos 3 átomos de carbono. A menudo los hidrocarburos halogenados contienen únicamente cloro como halógeno.

65 Preferentemente, los hidrocarburos halogenados obtenidos según el procedimiento de la presente invención responden a la fórmula general $C_nH_{(2n+2)-p}Cl_p$, en la cual n es un número entero y posee los valores 3 ó 4, y p es un número entero que posee los valores 3 a 7. Ejemplos de compuestos obtenidos según el procedimiento de la presente invención son el 1,1,1,3,3-pentacloropropano, el 1,1,2,3,3-pentacloropropano, el 1,1,1,3,3-pentaclorobutano, el 1,1,1,3,3-tetracloropropano, el 1,1,3,3-tetraclorobutano, el 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano y el 1,1-dicloro-2-triclorometilpropa-

ES 2 320 850 T3

no. Entre estos compuestos, se prefieren el 1,1,1,3,3-pentacloropropano, el 1,1,1,3,3-pentaclorobutano y el 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano. Son preferidos muy particularmente 1,1,1,3,3-pentaclorobutano y 1,1,1,3,3-pentacloropropano.

Los hidrocarburos halogenados obtenidos según el procedimiento de la invención son precursores de los análogos fluorados correspondientes, los cuales pueden obtenerse fácilmente por tratamiento con fluoruro de hidrógeno, preferentemente anhidro, eventualmente en presencia de un catalizador de fluoración tal como por ejemplo una sal de antimonio, una sal de titanio, una sal de tántalo o una sal de estaño. Como sales de dichos metales se prefieren los halogenuros. Otros catalizadores de fluoración utilizables se seleccionan entre los compuestos, preferentemente los óxidos, de cromo, de aluminio y de circonio. Ejemplos específicos de hidrocarburos fluorados responden a la fórmula $C_nH_{(2n+2)-p}F_p$ en la cual n es un número entero y posee los valores 3 ó 4 y p es un número entero que posee los valores 3 a 7. Los hidrocarburos fluorados preferidos se seleccionan entre el 1,1,1,3,3-pentafluoropropano, el 1,1,1,3,3,3-hexafluoropropano y el 1,1,1,3,3-pentafluorobutano.

La invención concierne por tanto también a un método de obtención de un hidrocarburo fluorado que comprende (a) la síntesis de un hidrocarburo halogenado según el procedimiento de acuerdo con la invención y (b) un tratamiento del hidrocarburo halogenado procedente de (a) con fluoruro de hidrógeno tal como se ha descrito anteriormente.

Los ejemplos siguientes tienen por objeto ilustrar la invención, sin limitarla, no obstante.

20 Ejemplo 1

Se ha preparado 1,1,1,3,3-pentaclorobutano (HCC-360) por reacción entre 2-cloroprop-1-eno (2-CPe) y tetracloruro de carbono en presencia de acetilacetato de Cu(II) y de Primène® JM-T. Para hacer esto, se han introducido 0,15 g de sal de cobre, 0,9 g de Primène® JM-T y 48 g de CCl_4 en un autoclave de 300 ml de Hastelloy C276. El aparato se ha cerrado a continuación herméticamente y se ha introducido en un horno vertical. La agitación se ha asegurado por una barra magnética colocada en el fondo del autoclave. La temperatura se ha aumentado progresivamente. Cuando la misma ha alcanzado 90°C, se ha alimentado en régimen continuo durante un periodo de 4 horas una solución que contiene 54 g de 2-CPe, 168 g de CCl_4 y 5 g de Primène® JM-T a un caudal de 1 ml/min, para alcanzar relaciones molares globales de 2-CPe/ CCl_4 /sal de cobre/amina de 1/2,3/0,001/0,03. La temperatura del autoclave se ha mantenido a continuación a 90°C durante 3 horas después del final de la introducción de los reactivos. A continuación, se ha dejado enfriar el autoclave. Seguidamente se ha extraído una muestra de líquido con una jeringuilla y se ha analizado por un método cromatográfico. La conversión del 2-CPe era 97% y la selectividad para HCC-360 93,5%.

Ejemplo 2

35 (Comparativo)

Se ha repetido el Ejemplo 1 introduciendo la totalidad de los reactivos (2-CPe y CCl_4) y del cocatalizador (Primène® JM-T) al comienzo del ensayo. Después de 5 horas de reacción, la conversión del 2-CPe era 45%, con una selectividad para HCC-360 de 81%.

Ejemplo 3

(Como referencia)

45 Se ha preparado 1,1,1,3,3-pentaclorobutano por reacción entre 2-cloroprop-1-eno (2-CPe) y tetracloruro de carbono en presencia de cloruro cúprico y terc-butilamina. Para hacer esto, se han introducido 0,094 g de $CuCl_2$, 27,1 g de 2-CPe y 108,5 g de CCl_4 en un autoclave de 300 ml de Hastelloy C276. El aparato se ha cerrado a continuación herméticamente y se ha introducido en un horno vertical. La agitación se ha asegurado por una barra magnética colocada en el fondo del autoclave. La temperatura se ha aumentado progresivamente. Cuando la misma ha alcanzado 70°C, se han alimentado en régimen continuo durante un periodo de 2 horas 2,1 g de terc-butilamina, para alcanzar relaciones molares globales de 2-CPe/ CCl_4 / $CuCl_2$ /terc-butilamina de 1/2/0,002/0,08. Después de 10 h a 70°C, la conversión de 2-CPe era 99% y la selectividad para HCC-360 98,8%.

55 Ejemplo 4

Se ha preparado 1,1,1,3,3-pentaclorobutano por reacción entre 2-cloroprop-1-eno (2-CPe) y tetracloruro de carbono en presencia de cloruro cúprico y terc-butilamina. Para hacer esto, se han introducido 0,093 g de $CuCl_2$, 8,8 g de 2-CPe, 106,9 g de CCl_4 y 07 g de terc-butilamina en un autoclave de 300 ml de Hastelloy C276. El aparato se ha cerrado a continuación herméticamente y se ha introducido en un horno vertical. La agitación se ha asegurado por medio de una barra magnética colocada en el fondo del autoclave. La temperatura se ha aumentado progresivamente hasta 70°C. Se han introducido 8,8 g de 2-CPe y 0,7 g de terc-butilamina suplementarios después de 2 horas y después de 5 horas de reacción, para alcanzar relaciones molares globales de 2-CPe/ CCl_4 / $CuCl_2$ /terc-butilamina de 1/2/0,002/0,08. Después de 10 horas a 70°C, la conversión del 2-CPe era 100%, y la selectividad para HC-360 97,5%. Se había consumido el 74% de la terc-butilamina.

ES 2 320 850 T3

Ejemplo 5

(Comparativo de los Ejemplos 3 y 4)

- 5 Se han repetido los Ejemplos 3 y 4 introduciendo la totalidad de los reactivos (2-CPe y CCl_4) y el cocatalizador (terc-butilamina) al comienzo del ensayo. Después de 10 horas de reacción a 70°C , la conversión del 2-CPe es total (100%), pero la selectividad para HCC-360 es sólo 95,1%. Se había consumido el 93% de la terc-butilamina.

Ejemplo 6

10

Recuperación de la terc-butilamina

- 15 Se ha efectuado una reacción de fabricación de 1,1,1,3,3-pentaclorobutano según el procedimiento de acuerdo con la invención utilizando $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ como catalizador y terc-butilamina como cocatalizador. Se ha sometido la mezcla de reacción procedente de esta reacción a un lavado con una solución acuosa de HCl que contenía 1,112 moles de HCl por kg, a razón de 0,35 kg de solución acuosa de HCl por kg de mezcla de reacción. Después de la decantación, se ha recuperado una fase orgánica, constituida esencialmente por 1,1,1,3,3-pentaclorobutano y reactivos no consumidos, que presentaba un contenido de cobre de 0,03 mg/kg y un contenido de terc-butilamina de 1,34 mmol/kg, y una fase acuosa que contenía 644 mg Cu/kg y 694 mmol de terc-butilamina/kg. Una fracción de la fase acuosa recuperada se ha calentado a ebullición en un aparato de destilación, manteniendo el pH en un valor de 10,5 por adición a la fase acuosa en ebullición de una solución acuosa que presentaba un contenido de NaOH de 50% en peso. Se ha recuperado por destilación el equivalente de 96,2% de la terc-butilamina utilizada durante la síntesis del 1,1,1,3,3-pentaclorobutano, que presentaba una pureza de 997,6 g de terc-butilamina/kg. El agua recuperada después de filtración contenía sólo 3,8 mg/kg de Cu y 2,9 mmol/kg de terc-butilamina.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento discontinuo de preparación de hidrocarburos halogenados que contienen al menos 3 átomos de carbono según el cual se hacen reaccionar, en un medio de reacción, un haloalcano y una olefina en presencia de un catalizador que es un compuesto de cobre y de un cocatalizador que es una amina, procedimiento en el cual

10 (a) en una primera etapa, se efectúa una adición progresiva al medio de reacción durante el curso de la reacción de al menos una parte del cocatalizador, y se efectúa además una adición progresiva de al menos una parte de la olefina;

(b) en una etapa ulterior, se recupera al menos una parte del cocatalizador con vistas a su reutilización.

15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la adición se realiza en varias porciones.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el cual la adición se realiza de manera continua.

20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el cual se efectúa además una adición progresiva al menos una parte del haloalcano.

25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el cual la olefina es una olefina halogenada.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el cual la olefina halogenada es una olefina clorada que responde a la fórmula general $R_1C_1C=Cl_2R_3$ en la cual R_1 , R_2 y R_3 representan independientemente: H, Cl, alquilo o alqueno lineal, cíclico o ramificado, eventualmente sustituido; arilo o heteroarilo eventualmente sustituido.

30 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el cual el hidrocarburo halogenado preparado se selecciona entre el 1,1,1,3,3-pentacloropropano, el 1,1,2,3,3-pentacloropropano, el 1,1,1,3,3-pentaclorobutano, el 1,1,1,3-tetracloropropano, el 1,1,3,3-tetraclorobutano, el 1,1,1,3,3,3-hexacloropropano y el 1,1-dicloro-2-triclorometilpropano.

8. Método de obtención de un alcano fluorado que comprende

35 (a) la síntesis de un hidrocarburo halogenado según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7;

(b) un tratamiento del hidrocarburo halogenado procedente de (a) con fluoruro de hidrógeno.