

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 974 887**

51 Int. Cl.:

C07C 263/14 (2006.01)

C07C 265/12 (2006.01)

C07C 265/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.04.2018** **PCT/EP2018/058616**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.10.2018** **WO18185168**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2018** **E 18713991 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2023** **EP 3606906**

54 Título: **Catalizadores heterogéneos para la carbonilación directa de compuestos nitroaromáticos a isocianatos**

30 Prioridad:

05.04.2017 EP 17165019

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

02.07.2024

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KUSCHEL, ANDREAS;
LIZANDARA, CARLOS;
SCHUNK, STEPHAN A.;
TITLBACH, SVEN;
ROTHER, JOERG;
BECHTEL, JUERGEN;
MAIXNER, STEFAN;
HALABI, MOHAMED;
MUELLER, IMKE, BRITTA;
HINRICHS, MATTHIAS;
FENYN, MICHAELA y
DREBOV, NEDKO,STEFANOV**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 974 887 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

Catalizadores heterogéneos para la carbonilación directa de compuestos nitroaromáticos a isocianatos

5 La presente invención se refiere a un proceso para la carbonilación directa de compuestos nitroaromáticos a isocianatos aromáticos y al uso de un catalizador heterogéneo para la carbonilación directa de compuestos nitroaromáticos a aromáticos.

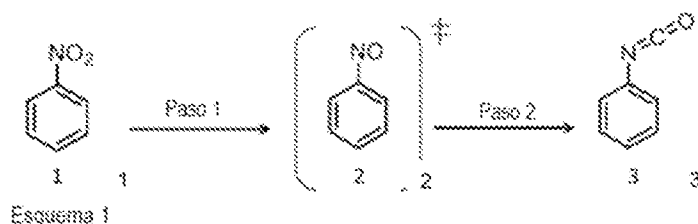
10 La carbonilación directa de compuestos aromáticos nitro a los isocianatos aromáticos correspondientes con catalizadores homogéneos se reporta en la literatura. $\text{PdCl}_2(\text{piridina})_2$ y $\text{Fe}(\text{ciclopentadienil})_2$ como cocatalizadores consiguieron una selectividad a toluenodiisocianato (TDI, por sus siglas en inglés) del 9 al 67 % a una conversión a dinitrotolueno (DNT, por sus siglas en inglés) del 82 % al 100 %, como se describe en DE19635723A1. Los principales problemas que impiden un uso comercial son los bajos números de recambio, la difícil separación del catalizador, las drásticas condiciones de reacción ($T = 250^\circ\text{C}$, $p = 20\text{-}30\text{ MPa(g)}$ [$200\text{-}300\text{ bar(g)}$]), la formación de subproductos y la polimerización del TDI.

15 En la técnica se conoce un catalizador empleado para la carbonilación de 2,4-dinitrotolueno que comprende una mezcla de un complejo de paladio con isoquinolina y $\text{Fe}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$, como se divulga en DE 2165355. Se obtiene 2,4-toluidiisocianato en un rendimiento máximo del 70 % a una conversión del 100 % del compuesto de partida 2,4-dinitrotolueno. Cuando se usa piridina en lugar de isoquinolina, el rendimiento es del 21-76 % con una conversión del 83-100 % del compuesto de partida, como se divulga en FR 2,120,110. También se conocen catalizadores para la carbonilación de compuestos nitroaromáticos que contienen $\text{Pd}(\text{piridina})_2\text{Cl}_2$ y MoO_3 o $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, como se divulga en US3,823,174, y US3,828,089, respectivamente. Otro catalizador homogéneo-heterogéneo para la síntesis de monoisocianatos aromáticos, en particular isocianato de fenilo, es $\text{PdCl}_2/\text{V}_2\text{O}_5$, como se divulga en US 3,523,964 y $\text{RhCl}_3/\text{polvo de germanio}$, como se divulga en US 3,523,966. En marcado contraste con la invención actual, los sistemas descritos en los documentos mencionados no son verdaderamente heterogéneos y corresponden a un sistema híbrido que comprende componentes homogéneos y heterogéneos. El inconveniente es que el cloruro de paladio está presente en la fase líquida, lo que requiere un sistema complicado para su separación y regeneración.

20 En la literatura solamente se han descrito unos pocos catalizadores heterogéneos para la carbonilación de DNT a TDI. US 4,207,212 describe el $\text{PdO}/\text{MoO}_3/\text{ZnO}$ como un catalizador altamente activo y selectivo para la carbonilación de DNT. Todos los ejemplos de esta patente se llevaron a cabo en presencia de piridina como aditivo. Este hecho hace suponer que la formación de complejos de piridina es necesaria para conseguir la carbonilación de los nitroarenos usando estos catalizadores.

35 Además de la conversión directa de nitroaromáticos en isocianatos, también se conoce una conversión indirecta con nitrosoaromáticos como intermediarios separables. La conversión de nitroarenos en nitrosoarenos, así como la conversión de nitrosoarenos en isocianatos aromáticos en presencia de monóxido de carbono se describen en la literatura como dos reacciones separadas. Lo mismo ocurre si el nitroareno parental tiene más de un grupo nitro. Dado que la invención actual permite la síntesis directa de isocianatos, pero también la síntesis indirecta de isocianatos con nitrosoaromáticos como intermediarios estables.

A continuación se cita la literatura correspondiente.



45 La producción de nitrosoarenos correspondiente al paso de extracción 1 (Esquema 1), que también se puede considerar una reducción selectiva de nitrobenzono a nitrosobenceno, es posible con catalizadores que contienen Mn. DE1810828 divulga sistemas catalizadores de fórmula general $\text{M}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, en donde M es Co, Fe, Pb o Ag, como catalizador de reducción selectiva de nitrobenzono a nitrosobenceno. El compuesto oxidico que comprende Mn y Pb en la proporción de 70/30 proporciona rendimientos del 4,53 % de nitrosobenceno por hora de reacción.

50 No se ha reportado de la conversión de nitrosobenceno en isocianato correspondiente al paso de extracción 2 (Esquema 1) con el mismo sistema que contiene Mn. La carbonilación de nitrosoarenos a isocianatos aromáticos correspondiente a la reacción 2 (Esquema 1) se puede llevar a cabo con un catalizador heterogéneo que comprende uno o más de Pd, Rh e Ir soportados sobre Al_2O_3 , como se indica en US 3,979,427.

55 GB 1 315 813 A describe la carbonilación heterogéneamente catalizada de compuestos nitroso- y nitroaromáticos a isocianatos en presencia de mezclas físicas de $\text{M}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, en donde M es Fe, Ag o Pb, con metales del grupo del platino seleccionados de Pd, Ru y Rh soportados en portadores tales como carbono o piedra pómez. El nitrobenzono se carbonila

a isocianato de fenilo en presencia de una mezcla física de $Pb_xMn_yO_z$, y 5 % de Rh sobre carbono. El rendimiento reportado del isocianato es del 4,5 % después de 2 h a 190 °C.

El objeto de la presente invención es proporcionar catalizadores heterogéneos con alta actividad y selectividad para el proceso catalizado heterogéneamente que permite la síntesis de isocianatos mediante carbonilación directa. La carbonilación directa en el sentido de la presente invención se debe entender como la realización de los pasos de extracción 1 y 2 de una sola vez sin aislamiento de productos intermediarios. Sin embargo, los productos intermediarios como los compuestos nitrosos o los compuestos nitroaromáticos parcialmente carbonilados se pueden obtener como resultado de una reacción incompleta.

El objetivo de la presente invención es proporcionar un proceso para la carbonilación de compuestos nitroaromáticos al isocianato correspondiente que muestre una mejora significativa de la actividad y la selectividad.

Composición del material multimetálico

El objeto de la invención se resuelve por un proceso para preparar un isocianato aromático por carbonilación directa de un compuesto nitroaromático al hacer reaccionar el compuesto nitroaromático con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador contiene un material multimetálico que comprende una o más fases intermetálicas binarias de la fórmula general A_xB_y , en donde:

A es Rh,

B es uno o más elementos seleccionados de Sn, Sb y Pb,

x está en el rango de 0,1-10,

y está en el rango de 0,1-10.

El proceso de acuerdo con la invención se realiza como un proceso catalizado heterogéneo. En tal proceso catalizado heterogéneo, el catalizador y el/los reactivo(s)/producto(s) se encuentran en fases diferentes, que están en contacto entre sí. Los reactivos/productos se encuentran en fase líquida y gaseosa, mientras que el catalizador estará en fase sólida. La reacción tendrá lugar en la interfase entre la fase líquida, la fase gaseosa y la fase sólida.

El proceso de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de un catalizador. El catalizador comprende un material multimetálico que comprende una o más fases intermetálicas binarias de la fórmula general A_xB_y , en donde

A es Rh,

B es uno o más elementos seleccionados de Sn, Sb y Pb,

x en A_xB_y está en el rango de 0,1-10, preferiblemente de 0,2 a 5, más preferiblemente de 0,5 a 2,

y en A_xB_y está en el rango de 0,1-10, preferiblemente de 0,2 a 5, más preferiblemente de 0,5 a 2.

El objeto de la invención se resuelve además al proporcionar un proceso continuo y heterogéneo que usa una alimentación líquida y gaseosa junto con el material multimetálico.

En general, un material multimetálico puede contener o consistir en una o más fases intermetálicas binarias de la fórmula general A_xB_y , como se ha especificado anteriormente en la presente. Asimismo, un material multimetálico se define como un material que comprende al menos dos metales diferentes en una fase macroscópicamente homogénea. En general, los materiales multimetálicos contienen al menos 85 % en peso, preferiblemente al menos 90 % en peso y más preferiblemente 95 % en peso de una o más fases intermetálicas de la fórmula general A_xB_y . El material multimetálico puede contener otro u otros componentes C, en donde el componente C puede consistir o contener A y/o B que no formen parte del compuesto intermetálico A_xB_y . El componente C también puede comprender o consistir en uno o más elementos metálicos o no metálicos. Preferiblemente el componente C comprende O, N, C, H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga. En una realización más preferida, el componente C comprende O, N, C, H, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga.

Una fase intermetálica o compuesto intermetálico en términos de esta invención es un compuesto hecho de al menos dos metales diferentes en una estructura ordenada o parcialmente ordenada con estequiometría definida. La estructura puede ser similar o diferente a la de los metales constituyentes puros. Los ejemplos de compuestos intermetálicos son las aleaciones ordenadas, parcialmente ordenadas y eutécticas, las fases Laves, las fases Zintl, las fases Heussler, las fases Hume-Rothery y otras fases intermetálicas conocidas por los expertos en la técnica. También se incluyen los compuestos que comprenden elementos pertenecientes al grupo de los semimetales, como seleniuros, telururos, arseniuros, antimoniuros, silizuros, germaniuros y boruros.

Los ejemplos de fases intermetálicas de acuerdo con esta invención son RhPb, RhPb₂, Rh₄Pb₅, Rh₂Sn, RhSn, RhSn₂, RhSn₄, Rh₂Sb, RhSb, RhSb₂, RhSb₃, en donde RhPb, RhPb₂, RhSb, Rh₂Sb, RhSb₂ y Rh₂Sn son las preferidas.

5 La presencia de fases intermetálicas dentro del material multimetálico se puede detectar por métodos estándar de caracterización de sólidos como, por ejemplo, microscopía electrónica, NMR de estado sólido (por sus siglas en inglés), o difracción de rayos X en polvo (XRPD, por sus siglas en inglés), en donde se prefiere el análisis XRPD.

En general, la forma en que se proporciona el material multimetálico no es limitante.

10 El material multimetálico se puede usar como compuesto único o en mezcla con otros compuestos, en donde se prefiere la deposición sobre un soporte por métodos que comprenden la impregnación en lecho poco profundo, la impregnación por pulverización, la impregnación por humectación incipiente, la impregnación por fusión y otros métodos de impregnación conocidos por los expertos en la técnica. A continuación se describe cómo depositar un material multimetálico sobre un soporte.

15 Un material de soporte en términos de esta invención puede ser un material oxídico cristalino o amorfo. Esto incluye tanto los óxidos binarios como los polinarios. Los ejemplos de óxidos binarios adecuados son: Al₂O₃, CaO, CeO₂, Ce₂O₃, Fe₂O₃, La₂O₃, MgO, MnO₂, Mn₂O₃, SiO₂, TiO₂, Ti₂O₃, ZrO₂ y ZnO. Esto incluye especialmente los óxidos valentes no estequiométricos o mixtos en donde el elemento no oxígeno está presente en más de un estado de oxidación como: CeO_{2-x}, WO_x, Fe_{0.95}O, Mn₃O₄, Fe₃O₄, Ti₄O₇ y otros óxidos no estequiométricos conocidos por el experto. También se incluyen óxidos polinarios como, por ejemplo, MgAl₂O₄, LaAlO₃, CaTiO₃, CeZrO₄, H₂Al₁₄Ca₁₂O₃₄. También se incluyen las mezclas físicas de óxidos binarios, polinarios y no estequiométricos.

25 También se incluyen en el grupo de soportes oxídicos los soportes de zeolita que se especifican a continuación. Esto incluye soportes que comprenden una o más zeolitas, tamices moleculares microporosos, aluminosilicatos y aluminofosfatos, así como mezclas de zeolitas con óxidos binarios, polinarios y/o no estequiométricos. Generalmente, es concebible que el tipo de marco zeolítico sea uno de los siguientes: ABW, ACO, AEI, AEL, AEN, AET, AFG, AFI, AFN, AFO, AFR, AFS, AFT, AFV, AFX, AFY, AHT, ANA, APC, APD, AST, ASV, ATN, ATO, ATS, ATT, ATV, AVL, AWO, AWW, BCT, BEA, BEC, BIK, BOF, BOG, BOZ, BPH, BRE, BSV, CAN, CAS, CDO, CFI, CGF, CGS, CHA, -CHI, -CLO, CON, CSV, CZP, DAC, DDR, DFO, DFT, DOH, DON, EAB, EDI, EEI, EMT, EON, EPI, ERI, ESV, ETR, EUO, *-EWT, EZT, FAR, FAU, FER, FRA, GIS, GIU, GME, GON, GOO, HEU, IFO, IFR, -IFU, IFW, IFY, IHW, IMF, IRN, IRR, -IRY, ISV, ITE, ITG, ITH, *-ITN, ITR, ITT, -ITV, ITW, IWR, IWS, IWW, JBW, JNT, JOZ, JRY, JSN, JSR, JST, JSW, KFI, LAU, LEV, LIO, -LIT, LOS, LOV, LTA, LTF, LTJ, LTL, LTN, MAR, MAZ, MEI, MEL, MEP, MER, MFI, MFS, MON, MOR, MOZ, *-MRE, MSE, MSO, MTF, MTN, MTT, MTW, MVY, MWF, MWW, NAB, NAT, NES, NON, NPO, NPT, NSI, OBW, OFF, OKO, OSI, OSO, OWE, -PAR, PAU, PCR, PHI, PON, POS, PSI, PUN, RHO, -RON, RRO, RSN, RTE, RTH, RUT, RWR, RWY, SAF, SAO, SAS, SAT, SAV, SBE, SBN, SBS, SBT, SEW, SFE, SFF, SFG, SFH, SFN, SFO, SFS, *-SFV, SFW, SGT, SIV, SOD, SOF, SOS, SSF, *-SSO, SSY, STF, STI, *-STO, STT, STW, -SVR, SVV, SZR, TER, THO, TOL, TON, TSC, TUN, UEI, UFI, UOS, UOV, UOZ, USI, UTL, UWY, VET, VFI, VNI, VSV, WEI, -WEN, YUG, ZON, o un tipo mixto de dos o más de ellos (por sus siglas en inglés, respectivamente). Más preferiblemente, el material zeolítico comprende, más preferiblemente es, uno o más de los materiales zeolíticos que tienen una estructura de marco de tipo MFI, MOR, BEA y FAU.

40 Otros ejemplos de soportes son el carbono o materiales similares al carbono, como el carbono activado, el grafito o el grafeno. También se incluyen materiales modificados a base de carbono, como compuestos de intercalación y carburos como W-C, B-C, Si-C. También se incluyen nitruros, boruros, siliciuros, fosfuros, antimonuros, arseniuros, sulfuros, seleniuros y telururos.

También se incluyen las aleaciones, las aleaciones de disolución sólida, las aleaciones de disolución parcial y los compuestos intermetálicos, así como los compuestos denominados compuestos metálicos en los términos de la presente invención. También se incluyen en el grupo de soportes los soportes oxídicos binarios y polinarios que comprenden uno o más elementos de los grupos principales (excluyendo gases nobles y haluros), elementos de transición y/o lantánidos en combinación con oxígeno y sus respectivas modificaciones.

55 El material de soporte se puede proporcionar en forma de polvo, dispersión, coloide, granulado, cuerpos conformados como anillos, esferas, extruidos, gránulos y otros cuerpos conformados conocidos por los expertos en la técnica. Los materiales de soporte preferidos son el carbono, los óxidos binarios y polinarios y las mezclas de óxidos binarios y polinarios.

Síntesis del material multimetálico

60 El catalizador usado de acuerdo con la invención se puede preparar por un método que comprende los pasos en el orden (i) a (iv):

(i) proporcionar un precursor metálico preferiblemente en forma de disolución;

65 (ii) depositar el precursor metálico sobre un material de soporte, opcionalmente seguido de secado;

(iii) tratar reductivamente el material compuesto;

(iv) tratar térmicamente el material compuesto.

5 (i) Este paso comprende la preparación del precursor metálico al disolver o diluir un componente con metal como sales metálicas, metales coloidales o compuestos orgánicos metálicos en un disolvente adecuado como agua, alcoholes, polioles, ácidos, bases y otros disolventes conocidos por los expertos en la técnica. Esta disolución se puede preparar como una disolución de un único metal con A o B o como una disolución de varios metales con cualquier concentración de A y B. En una realización especial se prepara una disolución adicional con el componente promotor C. En una
10 realización muy especial el componente promotor puede formar parte de la disolución de un único metal con A o B o una parte de la disolución de varios metales con A y B.

(ii) La(s) disolución(es) metálica(s) preparada(s) en el paso (i) se introduce(n) en el material de soporte usando técnicas estándar como la impregnación en lecho poco profundo, la impregnación por pulverización, la impregnación por humectación incipiente, la impregnación por fusión y otros métodos de impregnación conocidos por los expertos en la técnica. La impregnación se puede realizar en un único paso de extracción usando disoluciones monometálicas o multimetálicas o mezclas de disoluciones monometálicas y multimetálicas. La impregnación también se puede realizar en múltiples pasos usando disoluciones de uno o varios metales o mezclas de disoluciones de uno o varios metales en múltiples pasos. La invención también abarca técnicas de precipitación en donde el portador se prepara *in situ* a partir de las disoluciones metálicas o en un paso de extracción separado. Este paso también incluye uno o más pasos de extracción
15 (iia). El producto del paso de extracción (ii) o (iia) es un material compuesto.

(iii) El tratamiento reductor involucra exponer el material compuesto obtenido en el paso (ii) o respectivamente en el paso (iia) a un agente reductor o reducir el material compuesto por reducción térmica. Este agente reductor se puede proporcionar en forma sólida, líquida o gaseosa. El paso de extracción se puede llevar a cabo con o sin la realización previa del paso (iia). Los agentes reductores en términos de esta invención son gases como, por ejemplo, H₂, CO e hidrocarburos gaseosos como CH₄, C₂H₄ y otros gases reductores conocidos por el trabajador experto, agentes reductores líquidos como alcoholes, hidrocarburos y aminas como, por ejemplo, polioles e hidracina así como agentes reductores proporcionados en forma sólida como, por ejemplo, polvo metálico.
25

(iv) El tratamiento térmico del material compuesto reducido se realiza al calentar el material compuesto reducido tomado del paso (iii) a una temperatura deseada bajo condiciones químicamente inertes, en donde la mezcla gaseosa presente no contiene ningún componente reactivo que pueda sufrir una reacción química con el material compuesto. En particular, la mezcla no debe contener agentes oxidantes como, por ejemplo, oxígeno, agua, NO_x, haluros o similares. El calentamiento se puede realizar por cualquier método adecuado para calentar sólidos o sólidos húmedos, como el calentamiento en hornos de mufla, microondas, hornos rotatorios, hornos tubulares, lecho fluidizado y otros dispositivos de calentamiento conocidos por el experto en la técnica.
30

En una realización particular, los pasos (iii) y (iv) se pueden combinar en un único paso por el tratamiento térmico del material compuesto en presencia de un agente reductor o a una temperatura en la que se produce la reducción térmica.
35

Proceso de síntesis de isocianatos a partir de nitroaromáticos y monóxido de carbono

El objeto de la invención se resuelve por un proceso para preparar un isocianato aromático por carbonilación directa de un compuesto nitroaromático al hacer reaccionar el compuesto nitroaromático con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador contiene un material multimetálico como se especifica anteriormente que comprende una o más fases intermetálicas binarias de la fórmula general A_xB_y con o sin un componente C.
45

El proceso se puede llevar a cabo de forma discontinua o continua.
50

La presente invención proporciona nuevos materiales catalíticos capaces de catalizar los pasos de extracción 1 y 2 de la reacción global. El material catalítico no es una mezcla física de dos catalizadores separados, cada uno de los cuales es capaz de catalizar solamente uno de los dos pasos de reacción consecutivos, como se divulga en GB1315813A, sino un catalizador que cataliza ambos pasos de reacción 1 y 2.
55

En GB 1 315 813 se divulga una carbonilación heterogéneamente catalizada de compuestos nitroso- y nitroaromáticos a isocianatos. Sin embargo, a diferencia de la presente invención, se emplean mezclas físicas de un catalizador de fórmula general M_xMn_yO_z, en donde M es Fe, Ag o Pb, con un segundo catalizador que comprende metales del grupo del platino seleccionados de Pd, Ru y Rh sobre un soporte tal como carbono o piedra pómez. El rendimiento de isocianato comunicado es del 4,5 % después 2 h a 190 °C. De acuerdo con la presente invención, el material multimetálico único que comprende una o más fases intermetálicas A_xB_y proporciona el isocianato requerido con una selectividad significativamente mayor a conversiones más altas (ver la Tabla 4). Se cree que la presencia de una o más fases intermetálicas es responsable de rendimientos significativamente superiores.
60

Asimismo, la presente invención proporciona un proceso para la síntesis de isocianatos a partir de nitroaromáticos y monóxido de carbono que comprende los siguientes pasos:
65

- a) proporcionar una mezcla de reactivos M1 que comprende nitroaromáticos y al menos un componente adicional D, en donde D comprende un disolvente adecuado;
- 5 b1) proporcionar una mezcla de reactivos M2 que comprende la mezcla de reactivos M1 y monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y gas inerte G, y/o
- b2) proporcionar una mezcla de reacción R1 que comprende la mezcla de reactivos M1 y un catalizador de carbonilación que comprende el material multimetálico que se describe en detalle anteriormente;
- 10 c) poner en contacto la mezcla de reactivos M2 con un catalizador de carbonilación compuesto preferiblemente por el material multimetálico l) descrito anteriormente en detalle; y/o
- d) poner en contacto la mezcla de reactivos R1 con monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y gas inerte G;
- 15 e) obtener una mezcla de reacción que comprende isocianatos.
- Los pasos de extracción anteriores se pueden llevar a cabo usando los pasos b1) o b2) o ambos.
- 20 Preferiblemente, la concentración de nitroaromáticos en la mezcla M1 está en el rango del 0,01 % en peso al 60 % en peso, más preferiblemente en el rango de 0,1 % en peso al 50 % en peso, más preferiblemente en el rango de 1 % en peso al 40 % en peso.
- 25 Preferiblemente, la concentración del componente D en la mezcla M1 está en el rango de 40 % en peso a 99,99 % en peso, más preferiblemente en el rango de 50 % en peso a 99,9 % en peso, y aún más preferiblemente en el rango de 60 % en peso a 99 % en peso.
- 30 Los compuestos nitroaromáticos (o nitroaromáticos) adecuados para hacerlos reaccionar de acuerdo con esta invención son compuestos monoaromáticos o poliaromáticos con uno o más grupos nitro, como nitrobenceno, dinitrobenceno, nitrotolueno, dinitrotolueno, trinitrotolueno, nitronaftalina, nitroantraceno, nitrodifenilo, bis(nitrofenil)metano y otros compuestos monoaromáticos y poliaromáticos con uno o más grupos nitro. Los compuestos nitroaromáticos también pueden contener otros grupos funcionales. En términos de esta invención, los grupos funcionales son sustituyentes conectados al anillo aromático. Los grupos funcionales pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en H, B, C, N, P, O, S, F, Cl, Br e I.
- 35 Los ejemplos de grupos funcionales son los grupos hidroxilo, halógenos, cadenas laterales alifáticas, grupos carbonilo, grupos isocianato, grupos nitroso, grupos carboxilo y grupos amino.
- 40 También se incluyen los compuestos nitroorgánicos que contienen uno o más grupos nitro unidos a una cadena alifática o cadena lateral o anillo, tales como 1,6-dinitrohexeno o nitrociclohexeno, nitrociclopenteno, nitrometano, nitrooctano y bis(nitrociclohexil)metano.
- 45 Una fuente adecuada de nitroaromáticos es cualquier fuente con al menos parcialmente nitroaromáticos. La fuente puede ser un nitroaromático recién proporcionado a la corriente de reactivo M1. Asimismo, los nitroaromáticos pueden ser nitroaromáticos sin reaccionar que, después de separarse de la corriente de producto, se reciclan después de uno o varios pasos de extracción. Un nitroaromático también puede ser un compuesto que contiene al menos un grupo nitro y/o al menos un grupo nitroso que se recicla después de su conversión parcial con monóxido de carbono. También se puede usar una combinación de un nitroaromático recién proporcionado y un nitroaromático reciclado. También es posible la aplicación de aductos o precursores nitroaromáticos como, por ejemplo, nitrosoaromáticos.
- 50 Fuente adecuada de monóxido de carbono es también cualquier fuente con al menos parcialmente monóxido de carbono. La fuente puede ser monóxido de carbono recién proporcionado a la corriente de reactivo M1. Asimismo, el monóxido de carbono podría ser un monóxido de carbono sin reaccionar que, después de separarse de la corriente de producto, se recicla después de uno o varios pasos de extracción. También se puede usar una combinación de monóxido de carbono recién proporcionado y monóxido de carbono reciclado. También es posible la aplicación de aductos o precursores del monóxido de carbono como, por ejemplo, el ácido fórmico.
- 55 Además de nitroaromáticos y opcionalmente monóxido de carbono, la corriente reactiva M1 puede contener uno o más componentes D que comprenden disolventes S, aditivos X y gases inertes G.
- 60 Los disolventes S adecuados son disolventes orgánicos apróticos como arenos y arenos sustituidos, tales como clorobenceno, diclorobenceno, benceno, tolueno, 1,2-difenilebenceno, 1,2-dimetilnaftalina, hexadecilbenceno, Solvesso 150 ND y Solvesso 200 ND.
- 65 Otros disolventes apróticos adecuados son (ciclo)alcanos y (ciclo)alcanos sustituidos, tales como n-alcanos, cicloalcanos, cloroformo, diclorometano, difenilmetano, dibencilo.

Otros disolventes adecuados son los éteres de cadena abierta y cíclicos, tales como el diociléter o el THF (por sus siglas en inglés).

- 5 Se prefieren disolventes con un punto de ebullición en el rango de 50 a 300 °C, más preferiblemente de 100 a 275 °C, y aún más preferiblemente de 125 a 255 °C.

El disolvente también puede ser un isocianato correspondiente al compuesto nitroaromático respectivo.

- 10 Los gases inertes adecuados G comprenden gases, tales como nitrógeno, helio, neón, argón o dióxido de carbono, de los cuales se prefieren el nitrógeno, el argón y el dióxido de carbono.

La carbonilación se lleva a cabo generalmente a una temperatura en el rango de 50 a 250 °C, preferiblemente de 80 a 190 °C, y más preferiblemente de 100 a 170 °C.

- 15 La presión total durante la reacción está en el rango de 0,1 a 20 MPa [1 a 200 bar], preferiblemente de 1 a 15 MPa [10 a 150 bar] y más preferiblemente en el rango de 1,5 a 10 MPa [15 a 100 bar].

- 20 La presión parcial del monóxido de carbono está en el rango de 0,1 a 15 MPa [1 a 150 bar], preferiblemente de 0,1 a 12 MPa [1 a 120 bar] y más preferiblemente de 0,1 a 10 MPa [1 a 100 bar].

En general el contacto de la mezcla de reacción M1 con el catalizador compuesto preferiblemente por el material multimetálico y con monóxido de carbono se puede realizar de forma continua o discontinua.

- 25 Preferiblemente, la invención se lleva a cabo en reactores discontinuos, reactores discontinuos en cascada, reactores semicontinuos o reactores continuos. Los reactores adecuados son reactores de tanque agitado, reactores de bucle, reactores de bucle-venturi, reactores de bucle con flujo invertido, reactores de flujo oscilatorio, reactores de tubo, reactores de lechada, reactores de lecho empaquetado, reactores de lecho por goteo, reactores de lecho móvil, reactores de lecho rotatorio, otros tipos de reactores conocidos por los expertos en la técnica y combinaciones de diferentes tipos de reactores.

En una configuración, la reacción comprende los siguientes pasos de extracción:

- 35 a) proporcionar una mezcla de reactivos M1 que comprende nitroaromáticos y al menos un componente adicional D, en donde D comprende un disolvente adecuado;

b) proporcionar una mezcla de reacción R1 que comprende la mezcla de reactivos M1 y un catalizador de carbonilación que comprende el material multimetálico descrito anteriormente;

- 40 c) poner en contacto la mezcla de reacción R1 con monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y gas inerte G;

d) obtener una mezcla de reacción que comprende isocianatos.

- 45 En una configuración alternativa, los pasos de extracción también pueden ser los siguientes:

a) proporcionar una mezcla de reactivos M1 que comprende nitroaromáticos y al menos un componente adicional D, en donde D comprende un disolvente adecuado;

- 50 b) proporcionar una mezcla reactiva M2 que comprende la mezcla reactiva M1 y monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y gas inerte G, para obtener la mezcla reactiva M2;

c) poner en contacto la mezcla de reactivos M2 con un catalizador de carbonilación compuesto preferiblemente por el material multimetálico l) descrito anteriormente en detalle;

- 55 d) obtener una mezcla de reacción que comprende isocianatos.

En general, la mezcla de reacción R1 contiene el catalizador de carbonilación que comprende el material multimetálico. La concentración del catalizador de carbonilación está en el rango de 0,1 a 10 % en peso, preferiblemente en el rango de 0,1 a 7,5 % en peso, y más preferiblemente en el rango de 0,1 a 5 % en peso.

- 60 En general, la mezcla de reacción R1 se pone en contacto con monóxido de carbono por 0,5 a 24 h, preferiblemente por 2 a 20 h, y más preferiblemente por 4 a 12 h.

- 65 En general, dentro de la mezcla de reacción M2 la presión parcial de monóxido de carbono está en el rango de 0,1 a 15 MPa [1 a 150 bar], preferiblemente en el rango de 0,1 a 12 MPa [1 a 120 bar] y más preferiblemente en el rango de 0,1 a

10 MPa [1 a 100 bar].

Realizaciones preferidas

- 5 Los catalizadores comprenden una o más fases intermetálicas binarias de la fórmula general A_xB_y , en donde
- A es Rh;
- 10 B es uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en Pb, Sn y Sb.
- 15 Preferiblemente, el material multimetálico consiste en al menos 85 % en peso, más preferiblemente en al menos 90 % en peso y aún más preferiblemente en al menos 95 % en peso de una o más fases intermetálicas A_xB_y .
- En una realización, el material multimetálico contiene uno o más componentes C, en donde el componente C consiste o contiene A y/o B que no forman parte del compuesto intermetálico A_xB_y . En otra realización, el material multimetálico contiene uno o más componentes C, en donde el componente C comprende o consiste en uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en O, N, C, H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr y Ba, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Ga; preferiblemente uno o más elementos del grupo que consiste en O, N, C, H, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Ga.
- 20 Preferiblemente, el material multimetálico se deposita sobre un material de soporte, en general un material de soporte cristalino o amorfo. En una primera realización preferida, el material de soporte comprende carbono, grafito, grafeno o un compuesto de intercalación. En una segunda realización preferida, el material de soporte comprende un carburo, nitruro, boruro, siliciuro, fosfuro, antimoniuro, arseniuro, sulfuro, seleniuro o telururo. En una tercera realización preferida, el material de soporte comprende uno o más de los óxidos binarios y polinarios como MgO, CaO, ZnO, CeO₂, SiO₂, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Mn₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, MgAl₂O₄, LaAlO₃, CaTiO₃, CeZrO₄, H₂Al₁₄Ca₁₂O₃₄ y otros óxidos binarios y polinarios conocidos por los expertos en la técnica en sus respectivas modificaciones. En una cuarta realización preferida, el material de soporte comprende, preferiblemente consiste en uno o más materiales zeolíticos, en donde el material zeolítico tiene preferiblemente una estructura marco de tipo ZSM, MFI, MOR, BEA o FAU.
- 25 El material de soporte se puede proporcionar en forma de polvos, dispersiones, coloides, granulados, cuerpos moldeados como anillos, esferas, extruidos o gránulos.
- 30 El material multimetálico comprende preferiblemente una o más fases cristalinas intermetálicas seleccionadas de RhPb, RhPb₂, Rh₄Pb₅, Rh₂Sn, RhSn, RhSn₂, RhSn₄, Rh₂Sb, RhSb, RhSb₂ y RhSb₃. En particular, los materiales multimetálicos contienen una o más fases cristalinas intermetálicas seleccionadas de RhPb₂, RhSb, Rh₂Sb, RhSb₂ y Rh₂Sn.
- 35 El material multimetálico de cualquiera de las realizaciones anteriores se puede obtener por un método que comprende los pasos (i) a (iv):
- 40 (i) proporcionar un precursor metálico preferiblemente en forma de disolución;
- (ii) depositar el precursor metálico sobre un material de soporte; (iia) paso de extracción opcional;
- (iii) tratar reductivamente el material compuesto;
- 45 (iv) tratar térmicamente el material compuesto.
- En el paso (i), se prepara una mezcla que comprende un disolvente y una o más fuentes para A, B y C, en donde el disolvente comprende una o más de agua, alcoholes, polioles, ácidos y bases.
- 50 En el paso de extracción (ii), la mezcla preparada según el paso (i) se pone en contacto con el material de soporte usando un método seleccionado de impregnación en lecho poco profundo, impregnación por pulverización, impregnación humectante incipiente e impregnación por fusión. Para la eliminación de disolventes, se usa preferiblemente un método seleccionado de evaporación, calentamiento o liofilización. También se incluyen las técnicas de precipitación, en donde el material portador se prepara *in situ* a partir de las disoluciones metálicas o en un paso de extracción independiente. Esta técnica también incluye un paso de extracción opcional.
- 55 El paso de extracción reductora y los pasos de tratamiento térmico (iii) y (iv) comprenden preferiblemente
- 60 (iii) poner en contacto del material obtenido en el paso de extracción (ii) con uno o varios agentes reductores, en donde los agentes reductores se pueden proporcionar en forma sólida, líquida o gaseosa y comprender alcoholes, hidrocarburos, aminas, polioles, polvo de Zn, H₂, CO, CH₄ y C₂H₄;
- (iv) reducir el material obtenido en el paso de extracción (iii) por reducción térmica bajo condiciones químicamente inertes.
- 65 El tratamiento térmico comprende calentar el material preparado bajo condiciones químicamente inertes, preferiblemente

bajo gases inertes como el nitrógeno, el argón y el helio. El calentamiento se puede realizar en hornos de mufla, microondas, hornos rotatorios, hornos tubulares y lechos fluidizados.

El material multimetálico y el catalizador que contiene el material multimetálico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones anteriores se usan para la carbonilación directa de nitroaromáticos a isocianatos.

En general, el proceso de síntesis de isocianatos a partir de nitroaromáticos y monóxido de carbono comprende los pasos de a) a d):

a) proporcionar una mezcla de reactivos M1 que comprende nitroaromáticos y al menos un componente adicional D, en donde D comprende un disolvente adecuado;

b1) proporcionar una mezcla de reactivos M2 que comprende la mezcla de reactivos M1 y monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y gas inerte G, y/o

b2) proporcionar una mezcla de reacción R1 que comprende la mezcla de reactivos M1 y un catalizador de carbonilación que comprende el material multimetálico que se describe en detalle anteriormente;

c) poner en contacto la mezcla de reactivos M2 con un catalizador de carbonilación compuesto preferiblemente por el material multimetálico l) descrito anteriormente en detalle; y/o

d) poner en contacto la mezcla de reactivos R1 con monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y gas inerte G;

e) obtener una mezcla de reacción que comprende isocianatos.

La concentración de nitroaromáticos en la mezcla M1 suele estar en el rango del 0,01 % al 60 % en peso, preferiblemente del 0,1 % al 50 % en peso, y aún más preferiblemente del 0,1 % al 40 % en peso. En general, la concentración del componente D en la mezcla M1 está en el rango del 40 % en peso al 99 % en peso, más preferiblemente del 50 % en peso al 99 % en peso, y aún más preferiblemente del 60 % en peso al 99 % en peso.

Los compuestos nitroaromáticos adecuados comprenden compuestos monoaromáticos o poliaromáticos con uno o más grupos nitro: nitrobenzono, dinitrobenzono, nitrotolueno, dinitrotolueno, trinitrotolueno, nitronaftalina, nitroantraceno, nitrodifenilo, bis(nitrofenil)metano y otros compuestos monoaromáticos y poliaromáticos con uno o más grupos nitro. Los compuestos nitroaromáticos también pueden contener otros grupos funcionales. En términos de esta invención, los grupos funcionales son sustituyentes conectados al anillo aromático. Los grupos funcionales pueden contener uno o más heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en H, B, C, N, P, O, S, F, Cl, Br e I. Los ejemplos de grupos funcionales son los grupos hidroxilo, halógenos, cadenas laterales alifáticas, grupos carbonilo, grupos isocianato, grupos nitroso, grupos carboxilo y grupos amino.

También se incluyen los compuestos nitroorgánicos que contienen uno o más grupos nitro unidos a una cadena alifática, cadena lateral o anillo, tales como 1,6-dinitrohexeno o nitrociclohexeno, nitrociclopenteno, nitrometano, nitrooctano, bis(nitrociclohexil)metano.

En realizaciones preferidas, el nitroaromático se proporciona en uno o más disolventes orgánicos apróticos seleccionados de clorobenceno, diclorobenceno, benceno, tolueno, THF, dióxido de etileno, cloroformo, diclorometano, n-alcanos, cicloalcanos, 1,2-difenilebenceno, 1-fenilnaftalina, dibencilo, 1,2-dimetilnaftalina, difenilmetano, hexadecilbenceno, tetradecilbenceno, dodecilbenceno o Solvesso 150 ND y Solvesso 200 ND.

En general, el punto de ebullición de uno o más disolventes orgánicos apróticos está en el rango de 50 a 300 °C, preferiblemente de 100 a 275 °C, más preferiblemente de 125 a 255 °C.

En una realización particular, el disolvente puede ser el isocianato correspondiente al compuesto nitroaromático respectivo.

En general, la producción de isocianatos se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 50 a 250 °C, preferiblemente de 80 y 190 °C, y más preferiblemente entre 100 y 170 °C. En general, la producción de isocianatos se lleva a cabo a una presión total en el rango de 0,1 a 20 MPa [1 a 200 bar], preferiblemente de 1 a 15 MPa [10 a 150 bar] y más preferiblemente de 1,5 a 10 MPa [15 y 100 bar]. La presión parcial de monóxido de carbono es en general de 0,1 a 15 MPa [1 a 150 bar], preferiblemente de 0,1 a 12 MPa [1 a 120 bar] y más preferiblemente de 0,1 a 10 MPa [1 a 100 bar].

En una primera realización, los isocianatos se producen discontinuamente en un lote que comprende los pasos:

a) proporcionar una mezcla de reactivos M1 que comprende compuestos nitroaromáticos y al menos un componente adicional D, en donde D comprende un disolvente adecuado;

b) proporcionar una mezcla de reacción R1 que comprende la mezcla de reactivos M1 y un catalizador de carbonilación que comprende el material multimetálico descrito anteriormente;

5 c) poner en contacto la mezcla de reacción R1 con monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y gas inerte G;

d) obtener de una mezcla de reacción que comprende isocianatos.

10 En general, la concentración del catalizador de carbonilación en la mezcla de reacción R1 está en el rango del 0,1 al 10 % en peso, preferiblemente en el rango del 0,1 al 7,5 % en peso, más preferiblemente en el rango del 0,2 al 5 % en peso. Los tiempos de reacción están en general en el rango de 0,5 a 24 h, preferiblemente de 2 a 20 h y más preferiblemente de 4 a 12 h.

15 En una segunda realización, los isocianatos se producen de forma continua en un proceso que comprende los pasos:

a) proporcionar una mezcla de reactivos M1 que comprende nitroaromáticos y al menos un componente adicional D, en donde D comprende un disolvente adecuado;

20 b) proporcionar una mezcla reactiva M2 que comprende la mezcla reactiva M1 y monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono o una mezcla de monóxido de carbono y gas inerte G, para obtener la mezcla reactiva M2.

c) poner en contacto la mezcla de reactivos M2 con un catalizador de carbonilación compuesto preferiblemente por el material multimetálico I) descrito anteriormente en detalle.

25 d) obtener de una mezcla de reacción que comprende isocianatos.

En general, dentro de la mezcla de reacción M2 la presión parcial de monóxido de carbono está en el rango de 0,1 a 15 MPa [1 a 150 bar], preferiblemente en el rango de 0,1 a 12 MPa [1 a 120 bar] y más preferiblemente en el rango de 0,1 a 10 MPa [1 a 100 bar].

30 Ejemplos

La Figura 1 muestra los resultados catalíticos para los catalizadores de los Ejemplos H, I, J de acuerdo con la Tabla 2.

35 La Figura 2 muestra el patrón XRPD de la muestra J. α : Reflejos de RhPb₂. β : Reflejo de grafito.

La Figura 3 muestra los resultados catalíticos para los catalizadores de los Ejemplo K a O, de acuerdo con la Tabla 3.

40 Para la difracción de polvo de rayos X (XRPD) se recolectaron los datos en un equipo Bruker AXS D8 Advance. En la recolección de datos se usó radiación Cu K α . El haz se estrechó usando un colimador para enfoque lineal (Soller Slit, 2,5°) y una rendija de divergencia motorizada. Se usaron generadores de 40 kV y 40 mA. Las muestras se molieron suavemente en un mortero con una mano de mortero y posteriormente se empaquetaron en un soporte redondo. La recolección de datos de la montura redonda abarcó un rango 2 θ de 5° a 70° usando un paso de extracción con un tamaño de paso de 0,02° y un tiempo de recuento de 0,2 s por paso. Se usó el programa DIFFRAC.EVA para todos los pasos de extracción de datos. Las fases presentes en cada muestra se identificaron por la búsqueda y comparación de los datos disponibles en el Centro Internacional de Datos de Difracción (ICDD, por sus siglas en inglés, versión 2015).

Pruebas en reactores discontinuos:

50 La examinación en el reactor discontinuo se llevó a cabo en una serie de experimentos individuales, usado autoclaves discontinuos fabricados con hastelloy C276. El procedimiento experimental general para cada experimento de examinación fue el siguiente: En un primer paso se preparó una mezcla de reacción al disolver nitrobenzoceno en clorobenceno. La concentración de nitrobenzoceno en la mezcla de reacción se fijó entre el 1 % y el 5 % en peso. La cantidad respectiva de catalizador se colocó en el reactor vacío y se calentó a 160 °C y 10⁻² MPa [10⁻¹ bar] por al menos 12 h. En un segundo paso, la mezcla de reacción se cargó en el reactor sin bajar la temperatura ni abrir el reactor, usando un dispositivo de carga especializado. Después de cargar la mezcla de reacción, se calentó o enfrió el autoclave a la temperatura deseada. En un último paso de extracción, el autoclave se presurizó con gas CO y gas nitrógeno hasta alcanzar la presión total deseada. La mezcla de reacción se agitó a 1000 rpm por el tiempo correspondiente.

60 El espectro del producto respectivo se analizó mediante una unidad GC-MS (por sus siglas en inglés, GC-MS de Agilent Technologies) equipada con detectores FID, MS y TCD (por sus siglas en inglés, respectivamente). La conversión total de la reacción se calculó como la diferencia entre la concentración inicial y final del compuesto nitroaromático dividida por la concentración inicial del compuesto nitroaromático. La concentración de los respectivos productos en la mezcla de reacción se identificó por analítica GC usando los respectivos factores de respuesta. El rendimiento se determinó al dividir la concentración del producto respectivo (en mmol/kg) por la concentración de partida del compuesto nitroaromático (en mmol/kg) y al multiplicar el valor resultante por el mol o los moles de compuesto nitroaromático de partida necesarios para

generar un mol del producto respectivo.

La diferencia entre los rendimientos combinados de todos los productos y la conversión total calculada se representa con el término "polímero". Un "polímero" comprende los productos formados que no se pudieron analizar por el método de GC aplicado.

Ejemplos Comparativos A a C

Síntesis de óxidos de acuerdo con DE 1 810 828

Síntesis de $Pb_{0,3}Mn_{0,7}O_z$

Para la preparación de las muestras con una relación de Mn:Pb de 0,7:0,3, 0,1752 mol de Mn como $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y 0,075 mol de Pb como $Pb(NO_3)_2$ se disolvieron en 1 L de agua desionizada bajo agitación. Una vez disueltos los nitratos, se añadió agua desionizada hasta 2,5 L. Se añadieron 1,04 mol de carbón activado a la disolución. El pH se ajustó a 10 al añadir 8 % en peso de una disolución de NaOH. El producto se precipitó y la suspensión se agitó por 30 minutos para su envejecimiento.

El líquido se separó de los sólidos por decantación. Se añadió agua desionizada a los sólidos y se agitó por 15 minutos. El procedimiento se repitió hasta que el valor del pH fue idéntico al del agua desionizada usada. Los sólidos se separaron por filtración y se secaron a 100 °C durante la noche.

Síntesis de $Fe_xMn_yO_z$

Para la preparación de las muestras de MnFe con una relación de Mn:Fe de 0,8:0,2, se aplicó la formulación descrita anteriormente, salvo que las fuentes de Mn y Fe no fueron nitratos, sino cloruros (0,2 mol de Mn como $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ y 0,05 mol de Fe como $FeCl_3 \cdot 6H_2O$).

Se prepararon mezclas físicas 1:1 de óxidos con 5 % en peso de Rh o Pd impregnados en carbón activado de acuerdo con GB1315813 A y se sometieron a pruebas catalíticas. La Tabla 2 muestra los resultados de la reducción de nitrobenzoceno y la inserción de CO en nitrosobenceno para las mezclas de (A) 5 % en peso de Pd sobre C y $Pb_{0,3}Mn_{0,7}O_x$, (B) 5 % en peso de Rh sobre C y $Pb_{0,3}Mn_{0,7}O_x$ y (C) 5 % en peso de Rh sobre C y $Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_x$. Las condiciones de reacción fueron $p = 10 \text{ MPa(g)}$ [100 bar(g)], $T = 190 \text{ °C}$ y 6 h de tiempo de reacción. La mezcla física de (A) 5 % en peso de Pd sobre C y $Pb_xMn_yO_z$ no produjo isocianato de fenilo en absoluto, pero se observó la formación de nitrosobenceno, azo- y azobenceno. Sin embargo, los otros dos sistemas probados, (B) 5 % en peso Rh sobre C y $Pb_xMn_yO_z$ y (C) 5 % en peso de Rh sobre C y $Fe_xMn_yO_z$, produjeron la formación de isocianato de fenilo, azo- y azobenceno, así como "polímero".

Ejemplos Comparativos D a G

La preparación de los Ejemplos Comparativos D a G se realizó al preparar disoluciones de un único metal como se describe en el paso (i) y al impregnar las disoluciones en un soporte de carbón activado como se describe en el paso (ii). La técnica de impregnación que se siguió fue la impregnación por humectación incipiente. Después de la impregnación se realizó un paso de extracción (iia) a 80 °C. La cantidad de metal depositado sobre el soporte fue del 5 % en peso de la masa del soporte. Los respectivos componentes que contienen metales y disolventes se pueden tomar de la Tabla 1.

Tabla 1:

Metal	Componente que contiene metal	Disolvente
Rh	$Rh(NO_3)_3$	H_2O
Pb	$Pb(NO_3)_3$	H_2O
Sb	$Sb(CH_3COO)_3$	Ácido tartárico (4 M)
Sn	SnC_2O_4	Ácido nítrico (35 %)
Pd	$Pd(NO_3)_2$	Ácido nítrico (35 %)
In	$In(NO_3)_3$	H_2O
Ni	$Ni(NO_3)_2$	H_2O
Ga	$Ga(NO_3)_3$	H_2O

Resultados catalíticos de los Ejemplos A a G

Se probaron catalíticamente los Ejemplos Comparativos A a G. La Tabla 2 muestra los rendimientos de la reducción del nitrobenzoceno (paso 1) y de la inserción de CO en el nitrosobenceno para formar isocianato de fenilo (paso 2). Para las

mezclas de (A) 5 % en peso de Pd sobre C y $Pb_{0,3}Mn_{0,7}O_x$, (B) 5 % en peso de Rh sobre C y $Pb_{0,3}Mn_{0,7}O_x$ y (C) 5 % en peso de Rh sobre C y $Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_x$ las condiciones de reacción fueron $p = 10$ MPa(g) [100 bar(g)], $T = 190$ °C y 6 h de tiempo de reacción. La mezcla física de (A) 5 % en peso de Pd sobre C y $Pb_xMn_yO_z$ no produjo isocianato de fenilo en absoluto, pero se observó la formación de nitrosobenceno, azo- y azoxibenceno. Sin embargo, los otros dos sistemas probados, (B) 5 % en peso Rh sobre C y $Pb_xMn_yO_z$ y (C) 5 % en peso de Rh sobre C y $Fe_xMn_yO_z$, produjeron la formación de isocianato de fenilo, azo- y azoxibenceno, así como "polímero".

10

Para los catalizadores monometálicos D a G, las condiciones de reacción fueron $p = 10$ MPa(g) [100 bar(g)], $T = 160$ °C y 4 h de tiempo de reacción. Ningún catalizador de un único metal produce fenilisocianato.

Tabla 2: Resultados de los Ejemplos Comparativos. PI = Fenilisocianato; AZO = Azobenceno; AZY = Azoxibenceno; NSB = Nitrosobenceno; DCD = Difenilcarbodiámina; POL = Polímero.

No.	Composición	PI [%]	AZO [%]	AZY [%]	NSB [%]	DCD [%]	POL [%]
A	Pd sobre C + $Pb_{0,3}Mn_{0,7}O_x$	0	1,79	20,16	1,50	0	0
B	Rh sobre C + $Pb_{0,3}Mn_{0,7}O_x$	0,34	5,92	0,42	0	0	9,88
C	Rh sobre C + $Fe_{0,2}Mn_{0,8}O_x$	3,69	0,92	0,31	0	0	4,58
D	5 % en peso de Rh sobre C	0	0	0	0	0	0
E	5 % en peso de Pb sobre C	0	0	0,12	0	0	0,3
F	5 % en peso de Sb sobre C	0	0	0	0	0	0
G	5 % en peso de Sn sobre C	0	0	0	0	0	0

15

Los resultados de los Ejemplos Comparativos B y C indican que ambos pasos de la reacción se produjeron en una síntesis de una sola vez al combinar las funcionalidades de dos catalizadores, el óxido responsable del paso 1 de la reacción y el metal base responsable del paso 2 de la reacción.

Ejemplos H a O

20

La preparación de los Ejemplos de Patente H a J se realizó al preparar dos disoluciones separadas de un único metal como se describe en el paso (i). Después se preparó una mezcla a partir de estas disoluciones. La concentración de las disoluciones individuales y el volumen respectivo usado para preparar la mezcla se muestran en la Tabla 3. La mezcla se impregnó en un soporte de carbón activado como se describe en el paso de extracción (ii). La técnica de impregnación que se siguió fue la impregnación por humectación incipiente y se realizó un paso de secado (iia) a 80 °C después de cada paso de impregnación.

25

La cantidad de metal A depositado sobre el soporte se fijó en el 5 % en peso de la masa del soporte. La cantidad de metal B se calculó de acuerdo con la fórmula de la suma. Después del paso de extracción, los materiales compuestos de los Ejemplos de Patente H a J recibieron un tratamiento reductor y térmico combinado por 5 h a 500 °C (pasos iii y iv), usado un horno de mufla y atmósfera de N_2 . Las masas, concentraciones y volúmenes respectivos de los soportes se pueden tomar de la Tabla 3. Los componentes que contienen metales y los disolventes se pueden tomar de la Tabla 1.

30

La preparación de los Ejemplos de Patente K a O se realizó al preparar disoluciones de un único metal como se describe en el paso (i) y al impregnar las disoluciones consecutivamente en un soporte oxidico como se describe en el paso (ii). La técnica de impregnación que se siguió fue la impregnación por humectación incipiente. Para los Ejemplos K, L y M se impregnó primero la disolución de un único metal con el metal A. Para los Ejemplos N y O se impregnó primero la disolución de un único metal con el metal B. En el caso de los Ejemplos N y O fueron necesarias múltiples impregnaciones para cada disolución (ver la Tabla 3 para más detalles). Se realizó un paso de extracción (iia) a 80 °C después de cada paso de impregnación. La cantidad de metal A depositado sobre el soporte se fijó en el 5 % en peso de la masa del soporte. La cantidad de metal B se calculó de acuerdo con la fórmula de la suma. Después del último paso de extracción, el material compuesto se suspendió en polietilenglicol (poliol) y recibió un tratamiento reductor como el descrito en el paso (iii). La reducción se realizó por 20 minutos a 200 °C usando un horno microondas de 1000 W y atmósfera de N_2 . El material compuesto reducido se separó del poliol y recibió un tratamiento térmico como el descrito en el paso (iv) por 5 h a 500 °C usando un horno de mufla y atmósfera de N_2 .

40

Las masas, concentraciones y volúmenes respectivos de los soportes se pueden tomar de la Tabla 3. Los componentes que contienen metales y los disolventes se pueden tomar de la Tabla 1.

Tabla 3:

No.	Composición A_xB_y	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H	Rh_2Sn	C	2,5	1,16	1,07	1	1	6,32	1	a
I	$RhSb$	C	2,5	1,16	1,11	1	1	1,29	1	a

No.	Composición A_xB_y	1	2	3	4	5	6	7	8	9
J	RhPb ₂	C	2,5	1,16	1,32	1	1	3,04	1	a
K	RhPb	Al ₂ O ₃ ^{*)}	3	1,15	1,41	1	1	1,62	1	b
L	RhPb ₂	Al ₂ O ₃ ^{*)}	3	1,15	1,59	1	1	3,65	1	b
M	RhPb ₂	Al ₂ O ₃ ^{**))}	3	1,15	1,59	1	1	3,65	1	b
N	RhPb ₂	Mn ₂ O ₃	33,5	1,148	17,75	3	1,5	27,17	5	b
O	RhSb	TiO ₂ ^{***)}	2,5	1,16	1,11	2	1	1,30	2	b

1: Material de soporte. ^{*)} área superficial específica: 100 m²; ^{**))} área superficial específica: 5 m²; ^{***)} Rutilo 2: Cantidad de material de soporte [g]. 3: Concentración de la disolución que contiene el metal A [mol/L]. 4: Volumen total de disolución que contiene metal A usado para la impregnación [mL]. 5: Número de pasos de extracción para la disolución que contiene metal A. 6: Concentración de la disolución que contiene el metal B [mol/L]. 7: Volumen total de disolución que contiene el metal B usado para la impregnación [mL]. 8: Número de pasos de extracción para la disolución que contiene metal B. 9: Método de calentamiento. a) Horno de mufla 500 °C; 5 h; atmósfera de N₂. b) Horno microondas (1000 W) 200 °C; 20 minutos; atmósfera de N₂.

Resultados catalíticos de los Ejemplos H a O

5 La Tabla 4 y la Figura 1 muestran los resultados de la reducción del nitrobenzeno y la inserción de CO en el nitrosobenceno. Las condiciones de reacción fueron p = 10 MPa(g) [100 bar(g)], T = 160 °C y 4 h de tiempo de reacción.

Tabla 4: Resultados de los Ejemplos H a O.

No.	Composición	PI [%]	AZO [%]	AZY [%]	NSB [%]	DCD [%]	POL [%]
H	Rh ₂ Sn sobre C	2,45	0,40	0	0	0	0,95
I	RhSb sobre C	14,27	0,89	1,87	0	0,30	18,43
J	RhPb ₂ sobre C	26,57	3,21	5,08	0	2,55	20,29
K	RhPb en Al ₂ O ₃	3,60	1,98	0,34	0	0	4,68
L	RhPb ₂ en Al ₂ O ₃	4,50	2,60	1,69	0	0	6,09
M	RhPb ₂ en Al ₂ O ₃	2,46	0,14	0,35	0	0	2,24
N	RhPb ₂ en Mn ₂ O ₃	4,07	1,75	0,39	0	0	4,22
O	RhSb en TiO ₂	2,26	0	0	0	0	1,18

10 Los resultados muestran que, a diferencia de los catalizadores monometálicos, los catalizadores multimetálicos dieron isocianato de fenilo como producto.

15 La Figura 2 muestra el patrón XRPD de la muestra J, que demuestra que el catalizador multimetálico está formado por el compuesto intermetálico RhPb₂ (α) sobre un soporte de carbono amorfo. Sin embargo, también se han identificado algunas trazas de grafito (β) procedentes del soporte de carbono. Además, los reflejos de grafito aparecieron como consecuencia del paso de extracción térmica.

Pruebas en un reactor continuo:

20 La examinación en un reactor continuo se llevó a cabo en una serie de experimentos, usado un sistema de reactor de lecho de goteo. El procedimiento experimental general para cada experimento de examinación fue el siguiente: En un primer paso se preparó una mezcla de reacción al disolver nitrobenzeno o dinitrotolueno en clorobenceno. La concentración del compuesto nitroaromático respectivo en la mezcla de reacción se fijó entre el 1 % y el 3 % en peso.

25 El reactor usado fue un reactor tubular con una longitud de 40 cm y un diámetro interior de 0,4 cm. Dentro del reactor se cargó 1 mL del catalizador respectivo tamizado a un tamaño de fracción de 125-160 μ m. Se usó SiO₂ como material inerte antes y después del lecho.

30 El reactor se calentó a 160 °C en atmósfera de N₂ por al menos 12 h para eliminar el agua residual. A continuación, se ajustó la temperatura del reactor al valor deseado.

En un paso de extracción posterior, la mezcla de reacción se mezcló con CO o con una mezcla de CO y N₂ y se introdujo en el reactor. La velocidad espacial horaria del líquido (LHSV, por sus siglas en inglés) se fijó entre 1 y 4 h⁻¹. Mientras que la velocidad espacial horaria del gas (GHSV, por sus siglas en inglés) se fijó entre 500 y 3500 h⁻¹.

La mezcla de productos obtenida se recogió a lo largo del tiempo y se analizó por GC. Todos los detalles experimentales se resumen en la Tabla 6.

El espectro del producto respectivo se analizó mediante una unidad GC-MS (GC-MS de Agilent Technologies) equipada con detectores FID, MS y TCD. La conversión total de cada reacción se calculó como la diferencia de la concentración de entrada (alimentación) del reactor del compuesto nitroaromático y la concentración del compuesto nitroaromático en la mezcla del producto dividida por la concentración de partida del compuesto nitroaromático. La concentración de los respectivos subproductos en la mezcla de productos se identificó por analítica GC usando los respectivos factores de respuesta. El rendimiento se determinó al dividir la concentración del producto respectivo (en mmol/kg) por la concentración del compuesto nitroaromático (en mmol/kg) y al multiplicar el valor resultante por los mol(es) de compuesto nitroaromático de partida necesarios para generar un mol del producto respectivo.

La diferencia entre los rendimientos combinados de todos los productos y la conversión total calculada de los compuestos nitroaromáticos se representa con el término "polímero". Un "polímero" comprende los productos formados que no se pudieron analizar por el método de GC aplicado.

La preparación de los Ejemplos de Patente H a BI se realizó al preparar disoluciones separadas de un único metal como se describe en el paso (i). Después se preparó una mezcla a partir de estas disoluciones. La concentración de las disoluciones individuales y el volumen respectivo usado para preparar la mezcla se muestran en la Tabla 5. La mezcla se impregnó en diversos soportes como se describe en el paso de extracción (ii). La técnica de impregnación que se siguió fue la impregnación por humectación incipiente y se realizó un paso de secado (iia) a 80 °C después de cada paso de impregnación.

En algunos ejemplos, el soporte se preparó a partir de una mezcla de dos óxidos. En este caso, los óxidos se han mezclado físicamente usando un molino de mano. La mezcla oxidica obtenida se calcinó a 500 °C antes de la impregnación.

La cantidad de metal A depositado sobre el soporte se fijó entre el 1 y el 5% en peso de la masa del soporte. La cantidad de metal B se calculó de acuerdo con la fórmula de la suma. Después del paso de secado, los materiales compuestos de los Ejemplos de Patente H a BI recibieron un tratamiento reductor y térmico por 5 h a 500 °C (pasos iii y iv) usando un horno de mufla y atmósfera de N₂. Las masas, concentraciones y volúmenes respectivos de los soportes se pueden tomar de la Tabla 5. Los componentes que contienen metales y los disolventes se pueden tomar de la Tabla 1.

Tabla 5:

No.	Composición A _x B _y	1	2	3	4	5	6	7	8	9
H	Rh ₂ Sn	C	2,5	0	1,16	1,07	1	1	6,32	1
I	RhSb	C	2,5	0	1,16	1,11	1	1	1,29	1
J	RhPb ₂	C	2,5	0	1,16	1,32	1	1	3,04	1
O	RhSb	TiO ₂ **)	2,5	0	1,16	1,11	2	1	1,30	2
P	Rh ₂ Sn	TiO ₂ **)	2,5	0	1,16	1,07	2	1	6,32	2
Q	RhGa	TiO ₂ **)	8	0	1,15	3,38	2	2	1,94	2
R	RhIn	TiO ₂ **)	8	0	1,15	3,38	3	1	3,89	3
S	Pd ₅ Sb ₂	TiO ₂ **)	5	0	3,63	0,65	1	1	0,94	1
T	Pd ₈ Sb ₃	TiO ₂ **)	5	0	3,63	0,65	1	1	0,88	1
U	PdPb ₂	TiO ₂ **)	5	0	3,41	0,69	1	1,5	3,13	2
V	RhSb	TiO ₂ **)	21,2	0	1,16	1,78	1	1	2,05	1
W	RhSb	TiO ₂ ** + 5 % de ZnO	3,8	0,2	1	0,39	1	1	0,33	1
X	RhSb	TiO ₂ ** + 10 % de ZnO	10,5	1,17	1	1,14	1	1	1,14	1
Y	RhSb	TiO ₂ ** + 20 % de ZnO	3,2	0,8	1	0,39	1	1	0,33	1
Z	RhSb	TiO ₂ ** + 30 % de ZnO	2,8	1,2	1	0,39	1	1	0,33	1
AA	RhSb	TiO ₂ ** + 40 % de ZnO	2,4	1,6	1	0,39	1	1	0,33	1
AB	RhSb	TiO ₂ ** + 50 % de ZnO	1,75	1,75	1	0,34	1	1	0,29	1
AD	RhSb	TiO ₂ ** + 67 % de ZnO	0,85	1,65	1	0,24	1	1	0,21	1
AE	RhSb	ZnO	0	10	1	0,97	1	1	0,97	1
AF	RhSb	TiO ₂ ** + 10 % de CaO	3,51	0,39	1,13	0,33	1	1	0,38	1

No.	Composición A _x B _y	1	2	3	4	5	6	7	8	9
AG	RhSb	TiO ₂ ^{*)} + 10 % de CaO	6,08	0,68	1,13	0,58	1	1	0,65	1
AH	RhSb	TiO ₂ ^{*)} + 10 % de MgO	3,89	0,43	1,13	0,37	1	1	0,42	1
AI	RhSb	TiO ₂ ^{*)} + 10 % de MgO	5,04	0,56	1,13	0,48	1	1	0,54	1
AJ	RhSb	TiO ₂ ^{*)} + 10 % de V ₂ O ₅	5,54	0,62	1,13	0,53	1	1	0,6	1
AK	RhSb	Mn ₂ O ₃	0	12,2	1,13	1,05	1	1	1,19	1
AL	RhSb	Mn ₂ O ₃ + 10 % de CaO	5,49	0,61	1,13	0,52	1	1	0,59	1
AM	RhSb	Mn ₂ O ₃ + 45 % de Fe ₂ O ₃	7, 55	6,17	1,13	1,19	1	1	1,35	1
AN	RhSb	Mn ₂ O ₃ + 35 % de Fe ₂ O ₃	8,99	4,84	1,13	1,19	1	1	1,34	1
AO	RhSb	Mn ₂ O ₃ + 25 % de Fe ₂ O ₃	10,4	3,48	1,13	1,19	1	1	1,35	1
AP	RhSb	Mn ₂ O ₃ + 10 % de MgO	5,03	0,56	1,13	0,48	1	1	0,54	1
AQ	RhSb	Mn ₂ O ₃ + 30 % de PbO	12,3	5,28	1,13	1,51	1	1	1,71	1
AR	RhSb	Mn ₂ O ₃ + 10 % de ZnO	6,44	0,72	1,13	0,61	1	1	0,69	1
AS	RhSb	MoO ₃	7,54	0	1,13	0,65	2	1	0,73	2
AT	RhSb	MoO ₃ + 10 % de CaO	5,49	0,61	1,13	0,52	1	1	0,59	1
AU	RhSb	MoO ₃ + 10 % de MgO	6,80	0,76	1,13	0,65	1	1	0,73	1
AV	RhSb	MoO ₃ + 10 % de ZnO	7,25	0,81	1,13	0,69	1	1	0,78	1
AW	RhSb	C	3,52	0	1,16	0,29	1	1	0,34	1
AX	RhSb	Elorit	2	0	1,15	0,89	1	1	1,03	1
AY	RhSb	Bi ₂ O ₃	18,2	0	1,13	1,56	2	1	1,77	2
AZ	RhSb	CaO	10,0	0	1	0,97	1	1	0,97	1
BA	RhSb	Co ₂ O ₃	14,6	0	1,13	1,26	2	1	1,42	2
BB	RhSb	Cr ₂ O ₃	8,58	0	1,13	0,74	1	1	0,83	1
BC	RhSb	Fe ₂ O ₃	7,17	0	1,13	0,62	1	1	0,69	1
BD	RhSb	Fe ₃ O ₄	7,39	0	1,13	0,63	1	1	0,71	1
BE	RhSb	V ₂ O ₅	5,7	0	1,13	0,49	2	1	0,55	2
BF	RhSb	WO ₃	12,6	0	1,13	1,09	1	1	1,23	1
BG	RhSb	ZrO ₂	1	0	1,13	0,09	1	1	0,1	1
BH	RhSb	ZrO ₂	1	0	1,13	0,09	1	1	0,1	1
BI	RhSb	ZrWO _x	5,79	0	1,13	0,5	1	1	0,56	1

1: Material de soporte. ^{*)} área superficial específica: > 5 m². ^{**) Rutilo. 2: Cantidad de material de soporte I [g]. 3: Cantidad de material de soporte II [g]. 4: Concentración de la disolución que contiene el metal A [mol/L]. 5: Volumen total de disolución que contiene metal A usado para la impregnación [mL]. 6: Número de pasos de extracción para la disolución que contiene metal A. 7: Concentración de la disolución que contiene el metal B [mol/L]. 8: Volumen total de disolución que contiene metal B usado para la impregnación [mL]. 9: Número de pasos de extracción para la disolución que contiene metal B.}

Tabla 6: Resumen de los parámetros experimentales.

#	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a
a	NB	1	160	10 (100)	100	0	4	2000
b	NB	1	120	10 (100)	100	0	4	2000
c	NB	1	80	10 (100)	100	0	4	2000
d	2,4-DNT	1	60	10 (100)	100	0	4	2000
e	2,4-DNT	1	80	10 (100)	100	0	4	2000
f	2,4-DNT	1	100	10 (100)	100	0	4	2000
g	2,4-DNT	1	120	10 (100)	100	0	4	2000

#	1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a
h	2,4-DNT	1	80	10 (100)	100	0	1	2000
i	2,4-DNT	1	80	10 (100)	100	0	4	500
j	2,4-DNT	1	80	10 (100)	100	0	1	500
k	2,4-DNT	1	120	10 (100)	100	0	1	2000
l	2,4-DNT	1	120	10 (100)	100	0	4	500
m	2,4-DNT	1	120	10 (100)	100	0	1	500
n	2,4-DNT	1	130	10 (100)	100	0	4	2000
o	2,4-DNT	1	140	10 (100)	100	0	4	2000
p	2,4-DNT	1	120	10 (100)	100	0	1	2750
q	2,4-DNT	1	120	10 (100)	100	0	1	3500
r	2,4-DNT	1	140	10 (100)	100	0	3	2000
s	2,4-DNT	1	140	10 (100)	100	0	2	2000
t	2,4-DNT	1	140	10 (100)	100	0	1	2000
v	2,4-DNT y 2,6-DNT	3	140	5 (50)	100	0	1	2000

1a: Reservas de alimentación. NB) Nitrobenzeno. 2,4-DNT) 2,4-Dinitrotolueno. 2,4-DNT y 2,6-DNT) Mezcla de 20 % en peso de 2,6-DNT y 80 % en peso de 2,4-DNT. 2a: Concentración de alimentación [% en peso]. 3a: Temperatura [°C]. 4a: Presión total [MPa ([bar])]. 5a: Concentración de CO [% vol]. 6a: Concentración de N₂ [% vol]. 7a: LHSV (Velocidad espacial horaria del líquido) [h⁻¹]. 8a: GHSV (Velocidad espacial horaria del gas) [h⁻¹].

Tabla 7: Resultados de pruebas catalíticas en lecho de goteo con nitrobenzeno: PI = Fenilisocianato; AZO = Azobenceno; AZY = Azoxibenceno; NSB = Nitrosobenceno; DCD = Difenilcarbodiámid; POL = Polímero; X = Conversión total.

No.	#	PI [%]	AZO [%]	AZY [%]	NSB [%]	DCD [%]	POL [%]
I	a	32,01	1,71	0,00	0	1,09	65,20
J	a	1,67	1,69	18,78	0	0,03	58,53
O	a	49,07	2,31	0,00	0	4,10	44,53
H	b	7,54	0,30	0,48	0	0,01	10,43
O	b	72,20	2,32	1,73	0	1,02	18,96
H	c	0,79	0,03	0,09	0	0	2,77
O	c	9,93	0,73	0,51	0	0	5,31

- 5 Los resultados muestran que se pueden producir isocianatos a partir de compuestos nitroaromáticos en un proceso continuo.

Tabla 8: Resultados de las pruebas catalíticas en lecho de goteo con DNT: TDI = 2,4-Toluenodiisocianato; TNI = Toluenonitrosocianatos, AZOC = Compuestos azoicos; AZYC = Compuestos azoxídicos; NSC = Compuestos nitrosos; AC = Compuestos amínicos; POL = Polímero.

No	#	TDI [%]	TNI [%]	AZOC [%]	AZYC [%]	NSC [%]	AC [%]	POL [%]
O	d	0,05	11,43	2,01	2,75	0,06	1,01	1,43
O	e	0,15	16,65	1,57	2,74	0,15	0,97	1,25
O	f	0,89	33,85	1,54	3,60	0,39	1,08	3,10
O	g	3,31	55,68	0,99	2,59	0,69	1,05	1,15
O	h	0,48	25,22	1,03	1,55	0,19	1,01	1,62
O	i	0,00	4,88	0,83	0,32	0,20	0,81	2,79
O	j	0,04	6,17	0,81	0,43	0,18	0,84	6,82
O	k	35,57	48,82	0,27	0,98	0,41	0,16	10,67
O	l	2,73	48,11	0,80	2,03	0,76	1,02	1,23
O	m	4,28	48,85	0,76	1,95	0,68	0,93	1,23

No	#	TDI [%]	TNI [%]	AZOC [%]	AZYC [%]	NSC [%]	AC [%]	POL [%]
O	n	5,02	56,79	0,70	2,12	0,78	0,89	8,99
O	o	12,90	71,06	0,48	2,09	0,98	0,74	1,20
O	p	14,16	70,82	0,40	1,58	0,54	0,68	3,60
O	q	14,55	72,89	0,42	1,66	0,55	0,76	1,45
O	r	0,00	2,29	0,65	0,36	0,32	0,74	3,51
O	s	19,26	69,01	0,28	1,35	0,72	0,69	3,99
O	t	47,52	36,47	0,19	0,71	0,36	0,20	14,68
P	d	0,04	5,87	0,95	1,28	0,00	1,73	1,26
P	e	0,04	5,03	1,40	1,14	0,31	1,44	2,17
P	f	0,11	8,75	1,81	1,53	0,89	1,53	5,71
P	g	0,12	7,44	1,50	0,66	1,34	1,48	5,15
P	h	0,00	1,09	1,40	0,31	0,48	1,43	4,02
P	i	0,00	0,14	0,77	0,00	0,14	0,80	1,59
P	j	0,00	0,31	0,94	0,09	0,21	1,01	5,70
P	k	0,40	9,74	1,48	1,55	1,75	2,54	17,54
P	l	0,00	2,35	1,06	0,21	1,00	1,12	4,34
P	m	0,08	4,41	1,21	0,44	1,27	1,34	5,76
P	n	0,08	4,54	1,21	0,49	1,53	1,31	18,32
P	o	0,15	7,65	1,54	0,75	2,13	1,60	7,80
P	p	0,15	4,70	2,81	0,77	1,24	3,69	11,38
P	q	0,14	4,29	3,02	0,83	1,08	4,01	12,78
P	r	0,00	0,04	0,60	0,00	0,00	0,76	2,17
P	s	0,16	5,42	1,87	0,66	1,69	2,32	8,43
P	t	0,27	7,66	2,41	1,14	1,29	3,24	18,15

Los resultados muestran que los compuestos nitroaromáticos que contienen varios grupos nitrogenados se pueden convertir directamente en isocianatos. Dado que el número de isómeros estructurales aumenta con el número de grupos nitro, los rendimientos se presentan como rendimientos de grupo.

5

Como se ha indicado anteriormente, los productos intermedios como los compuestos nitrosos o los compuestos nitroaromáticos parcialmente carbonilados como los toluenonitrosocianatos (TNI, por sus siglas en inglés) se pueden obtener como resultado de una reacción incompleta, pero aun así se considera un resultado satisfactorio en términos de esta invención.

10

Tabla 9: Resultados de las pruebas catalíticas en lecho de goteo con DNT: TDI = 2,4+2,6-Toluenodiisocianato; TNI = (isómeros de Toluenonitrosocianato, Subproductos = Compuestos azoicos, Compuestos azoxídicos, Compuestos nitrosos, Compuestos aminicos, Polímero.

No	#	TDI	TNI	Subproductos
Q	v	0,00	0,08	7,02
R	v	0,06	2,04	17,47
S	v	0,00	1,57	11,66
T	v	0,00	2,24	5,15
U	v	0,00	0,12	5,17
V	v	7,00	41,03	20,4
W	v	8,48	42,88	44,37
X	v	33,81	59,80	5,81
Y	v	16,91	39,11	40,35

ES 2 974 887 T3

No	#	TDI	TNI	Subproductos
Z	v	19,11	42,01	35,71
AA	v	23,51	40,92	32,51
AB	v	11,34	58,96	23,51
AD	v	19,80	47,35	29,94
AE	v	1,68	29,90	43,88
AF	v	12,38	61,52	16,15
AG	v	18,12	71,15	5,18
AH	v	10,09	60,85	13,53
AI	v	23,67	64,83	10,08
AJ	v	5,73	44,05	28,61
AK	t	4,11	45,56	23,93
AL	v	18,21	73,10	3,70
AM	v	2,34	46,49	9,53
AN	v	2,05	43,53	8,41
AO	v	2,05	44,31	8,37
AP	v	1,77	37,36	17,05
AQ	v	0,00	0,21	15,97
AR	v	13,60	57,68	17,72
AS	v	0,02	2,03	3,84
AT	v	0,00	3,36	9,63
AU	v	1,65	38,77	8,90
AV	v	0,33	16,63	11,89
AW	v	5,56	32,18	51,16
AX	v	0,19	12,07	12,19
AY	v	0,00	0,17	13,84
AZ	v	0,00	15,81	25,41
BA	v	1,98	34,08	17,09
BB	v	0,00	0,24	12,38
BC	v	1,72	35,88	15,64
BD	v	1,27	31,77	13,40
BE	v	0,00	1,91	6,57
BF	v	3,30	46,46	14,42
BG	v	0,50	16,21	30,92
BH	v	0,01	3,07	22,84
BI	v	0,00	0,00	8,61

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar un isocianato aromático por carbonilación directa de un compuesto nitroaromático al hacer reaccionar el compuesto nitroaromático con monóxido de carbono en presencia de un catalizador, caracterizado porque el catalizador contiene un material multimetálico que comprende una o más fases intermetálicas binarias de la fórmula general A_xB_y , en donde:
 - A es Rh,
 - B es uno o más elementos seleccionados de Sn, Sb y Pb,
 - x está en el rango de 0,1-10,
 - y está en el rango de 0,1-10.
2. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque el material multimetálico comprende uno o más componentes C, en donde el componente C contiene o consiste en A o B que no forman parte de una fase intermetálica A_xB_y .
3. El proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque el material multimetálico comprende uno o más componentes C, en donde el componente C contiene o consiste en uno o más elementos seleccionados de O, N, C, H, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Ga.
4. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque el material multimetálico se deposita sobre un material portador.
5. El proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque el compuesto nitroaromático se selecciona de nitrobenzono, dinitrobenzono, nitrotolueno, dinitrotolueno, trinitrotolueno, nitronaftalina, nitroantraceno, nitrodifenilo, bis(nitrofenil)metano y otros compuestos mono- y poliaromáticos que tienen uno o más grupos nitro.
6. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque se lleva a cabo de forma discontinua.
7. El proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque se lleva a cabo de forma continua.
8. Uso de un catalizador para la carbonilación directa de un compuesto nitroaromático al isocianato aromático correspondiente que contiene un material multimetálico que comprende una o más fases intermetálicas binarias de la fórmula general A_xB_y , en donde:
 - A es Rh,
 - B es uno o más elementos seleccionados de Sn, Sb y Pb,
 - x está en el rango de 0,1-10,
 - y está en el rango de 0,1-10.
9. El uso de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizado porque el material multimetálico comprende uno o más componentes C, en donde el componente C contiene o consiste en A o B que no forman parte del compuesto intermetálico A_xB_y .
10. El uso de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, caracterizado porque el material multimetálico comprende uno o más componentes C, en donde el componente C contiene o consiste en uno o más elementos seleccionados de O, N, C, H, Li, Na, K, Rb, Cs, Mg, Ca, Sr, Ba, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn y Ga.
11. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, caracterizado porque el material multimetálico comprende una o más fases cristalinas intermetálicas binarias seleccionadas de RhPb, RhPb₂, Rh₄Pb₅, Rh₂Sn, RhSn, RhSn₂, RhSn₄, Rh₂Sb, RhSb, RhSb₂ y RhSb₃.
12. El uso de acuerdo con la reivindicación 11, caracterizado porque el material multimetálico comprende una o más fases cristalinas intermetálicas binarias seleccionadas de RhPb, RhPb₂, RhSb, Rh₂Sb, RhSb₂ y Rh₂Sn.
13. El uso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, caracterizado porque el material multimetálico se deposita sobre un material portador.

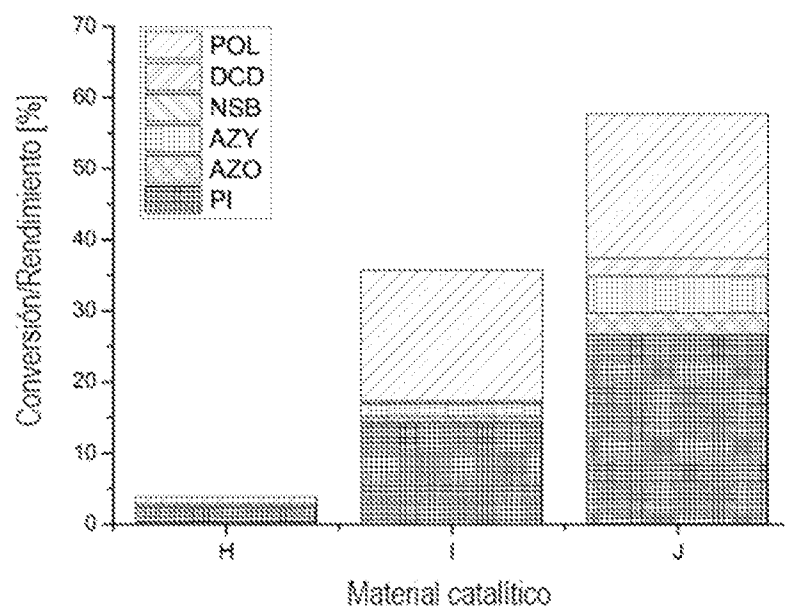


Figura 1

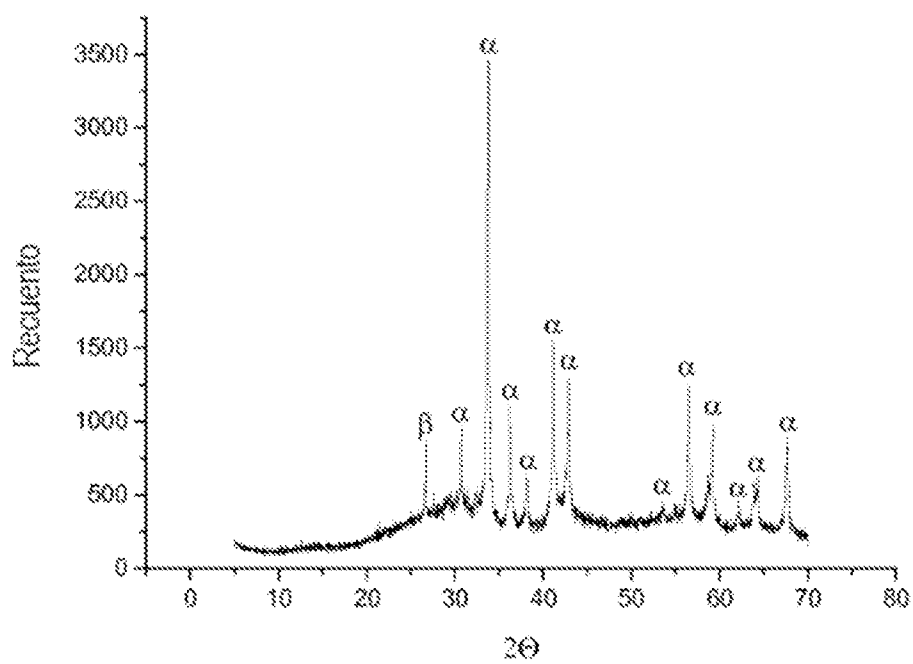


Figura 2

