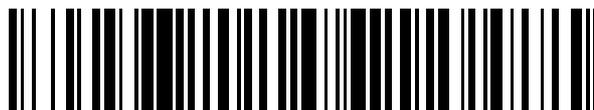


19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 532 886**

51 Int. Cl.:

C07C 269/04 (2006.01)
C07C 263/04 (2006.01)
C07C 269/00 (2006.01)
B01J 23/66 (2006.01)
B01J 23/63 (2006.01)
B01J 23/83 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.03.2010 E 10750403 (7)**97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.01.2015 EP 2407449**54 Título: **Producción de carbamatos en un recipiente usando catalizadores sólidos**

30 Prioridad:

10.03.2009 ES 200900738

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

01.04.2015

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
 CIENTÍFICAS (CSIC) (50.0%)
 C/ Serrano, 117
 28006 Madrid, ES y
 UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE VALENCIA
 (UPV) (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CORMA CANÓS, AVELINO;
 GARCÍA GÓMEZ, HERMENEGILDO y
 JUÁREZ MARÍN, RAQUEL**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier**Observaciones :**

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 532 886 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

Producción de carbamatos en un recipiente usando catalizadores sólidos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a un método de producción de carbamatos mediante reacción de compuestos nitro con carbonatos orgánicos en presencia de hidrógeno y catalizadores heterogéneos.

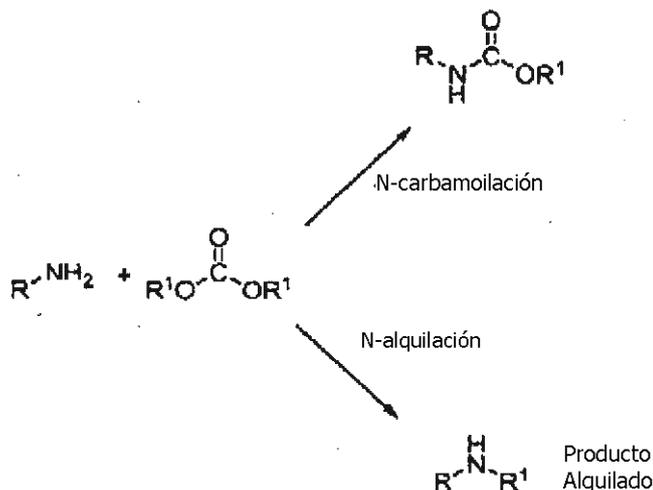
10 **Estado de la técnica**

Los carbamatos orgánicos son compuestos ampliamente utilizados en muchas aplicaciones incluidas preparaciones farmacéuticas y producción de agrocompuestos (pesticidas y herbicidas). De particular relevancia es el uso de carbamatos como precursores en la síntesis de isocianatos que pueden ser empleados como monómeros en la síntesis de poliuretanos.

Uno de los procesos industriales para la síntesis de poliuretanos se basa en la obtención de isocianatos por medio de reacción de aminas con fosgeno. La toxicidad del fosgeno determina que sea sumamente conveniente buscar alternativas a este reactivo para la preparación de isocianatos. En ese sentido, una de las posibles vías alternativas para sintetizar isocianatos a partir de aminas consiste en emplear carbamatos como intermedios. La preparación de carbamatos se puede llevar a cabo por medio de reacción de carbonatos orgánicos con aminas (P2008021 01) sin necesidad de utilizar fosgeno.

En particular, la solicitud de patente WO 2007/015852 A1 (Dow Global Technologies Inc.) describe la preparación de carbamatos a partir de aminas o ureas y carbamatos orgánicos tales como éster cíclico de dialquí-, diaril- y diarilalquil alquileno de ácido carbónico.

Sin embargo, los carbonatos de dialquilo pueden reaccionar con aminas de dos maneras diferentes. Bien formando carbamatos ó bien formando productos de N-alquilación. Esta segunda reacción actúa compitiendo con la primera y resulta indeseable cuando lo que se persigue es la síntesis de carbamatos selectiva (Esquema 1).



Esquema 1

35 El carbonato orgánico más ampliamente utilizado y que ha sido objeto de una mayor atención debido a su accesibilidad es carbonato de dimetilo, aunque otros carbonatos de dialquilo y carbonatos alicíclicos pueden actuar de forma análoga a carbonato de dimetilo y pueden actuar en presencia de aminas como agentes alquilantes o carbamoilantes. Otros carbonatos orgánicos que pueden emplearse son carbonatos aromáticos tales como carbonato de difenilo o carbonatos con grupos alquilos polifluorados.

Otra posibilidad de obtención de carbamatos sería su obtención directamente a partir de compuestos nitro a través de reducción del compuesto nitro y su posterior carbamoilación.

45 La reacción de formación de carbamatos a partir de compuesto nitro se ha estudiado ampliamente y se presenta en la bibliografía. La mayoría de los experimentos descritos se refieren a la obtención de carbamatos orgánicos mediante la carbonilación reductiva de compuestos nitroaromáticos utilizando complejos de paladio y CO como

agente carbonilante (IT1318396; *Michela Gasperini et al. Adv. Synthesis Catalist* 2005, 347, 105-120; *Petra Wehman et al. Organometallics* 1994, 13, 4856-4869). Existen otras referencias que describen la reacción de nitroaromáticos para dar carbamatos: Ragaini, F., Cenini, S. & Querci, C. in Belg. FIELD Full Journal Title: 22 pp. ((Eni S.p.A., Italy; Enichem S.p.A.). Be, 2002); Dahlhaus, J. & Hoehn, A. en Ger. Offen. FIELD Full Journal Title: 7 pp. ((BASF A.-G., Alemania). De, 1997); Yamada, M., Murakami, K., Nishimura, Y., Nakajima, F. & Matsuo, N. en Sol. Pat. Eur. FIELD Full Journal Title: 10 pp. ((Babcock-Hitachi K. K., Japón). Ep, 1990); Drent, E. & Van Leeuwen, P. W. N. M. en Sol. Pat. Eur. FIELD Full Journal Title: 23 pp. ((Shell Internationale Research Maatschappij B. V., Neth.). Ep, 1983); Stapersma, J. & Steernberg, K. en Sol. Pat. Eur. FIELD Full Journal Title: 7 pp. ((Shell Internationale Research Maatschappij B. V., Neth.). Ep, 1988).

Así se ha descrito que los compuestos nitroaromáticos reaccionan con 3 equivalentes de monóxido de carbono en medio alcohólico para formar carbamatos.



Esquema 1. Reducción de nitrobenzeno con monóxido de carbono en presencia de metanol para formar N-fenilcarbamato.

Los métodos propuestos en la citada técnica para producir carbamatos por reacción de compuestos nitro y CO presentan una serie de desventajas. En primer lugar, el uso de catalizadores metálicos solubles (normalmente Pd) para la citada reacción requiere procesos costosos para recuperar el catalizador y para obtener carbamatos con la pureza que exige su posterior utilización industrial. Además, estos catalizadores generalmente pierden su actividad en el transcurso de la reacción, y en caso de ser recuperados, no se pueden reciclar al proceso, lo que supone un coste relativamente elevado de catalizador y la formación de residuos metálicos indeseables desde el punto de vista ambiental. Además, algunos procesos producen una cantidad excesiva de N-Alquilación y/o bajo rendimiento de carbamatoilación, requiriendo además, temperaturas elevadas y/o tiempos de reacción relativamente largos.

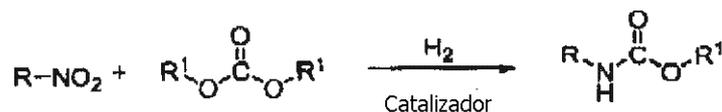
Otro inconveniente es que el proceso genera dos equivalentes de dióxido de carbono por cada equivalente de carbamato formado. En este contexto, aquellas series de procesos donde no se genera CO₂ (CO₂ neutro) son los más interesantes desde el punto de vista ambiental. Por ello, cuando los productos de partida consumen directa o indirectamente (en el caso de los carbonatos orgánicos) el dióxido de carbono resultan más atractivos que los que parten de monóxido de carbono, el cual se obtiene por la gasificación de carbón o hidrocarburos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a un método de "un recipiente" de preparación de carbamatos en un reactor individual, **caracterizado por que** comprende, la reacción entre al menos:

- un compuesto nitro,
- un carbonato orgánico de fórmula (OR)(OR')C=O,
- un gas seleccionado entre hidrógeno gas, una mezcla de gases que contiene hidrógeno y compuestos precursores de hidrógeno,
- un catalizador que comprende al menos un óxido metálico, seleccionado preferentemente entre CeO₂, ZrO₂, La₂O₃, TiO₂, Y₂O₃ y sus combinaciones, más preferentemente CeO₂.

Dicho método puede tener el esquema de reacción siguiente:



Los procesos en un reactor individual (*un recipiente*) son una estrategia destinada a mejorar los procesos que aumentan la eficiencia de las reacciones donde un reactante se somete a sucesivas reacciones químicas en un reactor individual. Estas reacciones se están estudiando ampliamente debido a sus numerosas ventajas tales como eliminación de los procesos de separación y purificación de intermedios con el consiguiente aumento de producción y disminución de inversión y formación de residuos.

Según una realización preferida del procedimiento de la invención, el catalizador comprende además de uno de los óxidos metálicos anteriormente descritos, al menos un elemento de los grupos 8, 9, 10, 11 y sus combinaciones, preferentemente Fe, Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Rh, Ir y sus combinaciones. Preferentemente, dicho elemento es Au.

- Los óxidos metálicos, se pueden emplear como soporte. El tamaño de partícula del soporte puede estar comprendido entre varios nanómetros hasta varias micras. El óxido puede ser estequiométrico o la proporción entre el metal y el oxígeno puede diferir de la que cabría esperar en base a las valencias de los elementos. Como ya se ha comentado, estos óxidos metálicos exhiben una actividad catalítica intrínseca que favorece la reacción de N-carbamoilación entre las aminas formadas *in situ* en la hidrogenación de los compuestos nitro y carbonatos orgánicos. También se ha comprobado que la eficiencia catalítica inherente a los óxidos metálicos en términos de velocidad de reacción se puede mejorar en algunos casos con la deposición de nanopartículas de un elemento según las condiciones de reacción.
- El tamaño de partícula preferido del óxido metálico que comprende el catalizador anteriormente mencionado está entre 1 y 50 nm.
- Según una realización preferente, el elemento o elementos que se pueden añadir al óxido metálico o cualquiera de sus combinaciones puede estar en un porcentaje preferentemente entre un 0,01 y un 10% en peso con respecto al catalizador, más preferentemente entre un 0,1 y un 6%. Además, dicho elemento puede tener un tamaño de partícula seleccionado entre 1 y 20 nm, más preferentemente entre 2 y 10 nm.
- Según una realización preferida el catalizador comprende además un metal alcalino o alcalinotérreo. Preferentemente, este metal puede ser Na.
- Según una realización particular, el método se lleva a cabo preferentemente a una temperatura entre 20 y 250 °C, más preferentemente entre 90 y 160°C y a una presión preferentemente entre 1 y 20 bares, más preferentemente entre 2 y 10 bares.
- En la presente invención, se ha encontrado que, óxidos metálicos nanoparticulados que contienen uno o más elementos son capaces de catalizar selectivamente la reacción entre un compuesto nitro y un carbonato orgánico en presencia de un gas reductor como por ejemplo H₂.
- En los casos donde el catalizador comprende al menos un segundo elemento, el tamaño de las nanopartículas de dicho elemento es importante para la actividad catalítica, ya que la actividad del catalizador disminuye en gran medida cuando las partículas que contienen el elemento o elementos de los grupos 8, 9, 10 y 11 superan un tamaño de 20 nm. Un tamaño de partícula más adecuado según el procedimiento de la presente invención estaría entre 1 y 20 nm, preferiblemente entre 2 y 10 nm.
- Se ha observado en el presente estudio que, por ejemplo, el óxido de cerio de tamaño de partícula nanométrico (>20 nm) exhibe una actividad catalítica para promover la carbamoilación de las aminas que se pueden generar *in situ* por reducción de los compuestos nitro.
- Para llevar a cabo la reacción de carbamoilación de compuesto nitro en un solo proceso por acoplamiento de dos reacciones se pueden emplear, por ejemplo, temperaturas entre 20 y 200°C, y presión suficiente como para mantener los reactivos en fase líquida.
- Así una realización preferida de la presente invención consiste en un 0,1- 2% en peso de Au con un tamaño de cristal entre 2 y 5 nm sobre óxido de cerio.
- Los carbonatos utilizados según el procedimiento de la presente invención pueden ser, al menos un carbonato orgánico de fórmula (OR)(OR')C=O, donde R y R' pueden estar seleccionados entre grupos alquilo sustituidos entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos arilos sustituidos y grupos arilos no sustituidos.
- De acuerdo con una realización preferida R y R' son idénticos y son grupos alquilo simples como metilo o etilo. Preferentemente, el carbonato puede estar seleccionado entre carbonato de dimetilo y carbonato de dietilo.
- Entre los carbonatos cíclicos tienen especial importancia los derivados del etilenglicol, propilenglicol y glicerina.
- Según una realización preferida, R y R' pueden ser grupos alquilo fluorados. Según esta realización preferida, el carbonato orgánico puede estar seleccionado entre carbonato de bis(2-fluoroetilo), carbonato de bis(3-fluoropropilo), carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo), carbonato de bis(1,3-difluoro-2-propilo), carbonato de bis(1,1,1-trifluoro-2-propilo), carbonato de bis(2,2,3,3-tetrafluoro propilo), carbonato de bis(2,2,3,3,3-pentafluoropropilo), carbonato de bis(1-fluoro-2-butilo), carbonato de bis(2-fluoro-1-butilo), carbonato de bis(1-fluoro-2-metil-2-propilo), carbonato de bis(2-fluoro-2-metil-1-propilo), carbonato de bis(1H,1H,2H,2H-perfluoro-1-hexilo), carbonato de bis(perfluorooctilo), carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo), preferentemente carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo).
- Además, el procedimiento de la presente invención, comprende entre otros, un compuesto nitro de fórmula



donde R está seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, arilo sustituido o no sustituido con 6 a 15 átomos de carbono, arilalquilo sustituido o no sustituido con 7 a 15 átomos de carbono, alqueno sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, alquinilo sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido con 3 a 20 átomos de carbono, cicloalqueno sustituido o no sustituido con 4 a 20 átomos de carbono y cicloalquinilo sustituido o no sustituido con 5 a 20 átomos de carbono; y n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

Según una realización preferida, el compuesto es un compuesto nitroaromático que está seleccionado entre el grupo que consiste en nitrobenceno, nitrotolueno, 2,4-dinitrotolueno, 1,3-dinitrobenceno, bis(nitrofenil)metano.

Según otra realización preferida el compuesto nitro puede estar seleccionado entre heterociclos nitrogenados de cinco y seis miembros con grupos nitro.

Según otra realización preferida el compuesto nitro es un compuesto alifático donde la cadena alifática contiene entre 1 y 20 carbonos. Más preferentemente, el compuesto nitro alifático está seleccionado entre nitrometano, nitroetano, nitroeteno, 1,4-dinitrobutano, 1,6-dinitrohexano, 1,8-dinitrooctano, 1,10-dinitrodecano y 1,12-dinitrododecano.

El método de la presente invención permite obtener carbamatos alifáticos y aromáticos de compuesto nitro con un alto rendimiento y elevada pureza mientras que el carácter heterogéneo del catalizador sólido facilita su separación, recuperación y reutilización. Los carbamatos obtenidos según el procedimiento de la presente invención pueden además, transformarse en su correspondiente isocianato, por ejemplo por medio de tratamiento térmico o mediante reacción en medio básico o con el empleo de catalizadores.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o etapas. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención resultarán evidentes en parte a partir de la descripción y en parte a partir de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitantes de la presente invención.

Ejemplos

A continuación se describen ejemplos no limitantes de la presente invención.

Ejemplo 1. Formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno.

En un matraz de vidrio reforzado de 5 ml capaz de cerrar herméticamente a presión se introduce carbonato de dimetilo (2 ml), 2,4-dinitrotolueno (150 mg), catalizador de Au/CeO₂ (100 mg, 1 % en peso de oro respecto a cerio) y se cierra el reactor. Tras purgar con N₂ durante 5 minutos, el reactor se carga con gas hidrógeno a una presión de 15 bares. El reactor se sumerge en un baño de silicona precalentado a 150 °C y la mezcla se agita magnéticamente durante 23 h. Transcurrido este tiempo, el reactor se lleva a presión atmosférica y se abre. El catalizador se filtra y la fase líquida se analiza por medio de cromatografía de gases. Se observa la desaparición del 2,4-dinitrotolueno y la formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno con un 63 % de rendimiento. Se detectan cantidades menores (20%) de mezclas orto y para del derivado de 2,4-diaminotolueno mono carbamoilado.

Ejemplo 2. Formación del carbamato de O-metil N-fenilo.

En un matraz de vidrio reforzado de 5 ml capaz de cerrar herméticamente a presión se introduce carbonato de dimetilo (2 ml), nitrobenceno (125 mg), catalizador de Au/CeO₂ (100 mg, 1 % en peso de oro respecto a cerio) y se cierra el reactor. Tras purgar con N₂ durante 5 minutos, el reactor se carga con gas hidrógeno a una presión de 15 bares. El reactor se sumerge en un baño de silicona precalentado a 150 °C y la mezcla se agita magnéticamente durante 23 h. Transcurrido este tiempo, el reactor se lleva a presión atmosférica y se abre. El catalizador se filtra y la fase líquida se analiza por cromatografía de gases. Se observa la formación de carbamato de O-metil N-fenilo con un 50 % de rendimiento. Se observa la presencia de anilina (20%), mientras que no se detecta la presencia del nitrobenceno de partida.

Ejemplo 3. Formación del 1,6-bis(metoxicarbonilamino)hexano.

En un reactor de vidrio reforzado de 5 ml de capacidad se introducen 2 ml de carbonato de dimetilo y se añaden 150 mg de 1,6-dinitrohexano y 100 mg de Au/CeO₂ (1 % en peso de oro respecto a cerio). El reactor se cierra y se purga con N₂ para eliminar el oxígeno de la disolución. A continuación se carga el reactor a 15 bares de hidrógeno y se sumerge en un baño de silicona precalentado a 90 °C. La suspensión se agita magnéticamente durante 8 h. Transcurrido este tiempo, el reactor se descarga a presión atmosférica, se abre y se filtra la mezcla. Un análisis por cromatografía de gases revela la presencia de 1,6-bis(metoxicarbonilamino)hexano con un 85 % de rendimiento.

Ejemplo 4. Formación del 1,3-bis(metoxicarbonilamino)tolueno.

En un matraz de vidrio reforzado de 5 ml capaz de cerrar herméticamente a presión, se introduce carbonato de dimetilo (2 ml), meta-dinitrobenzoceno (150 mg), catalizador de Au/CeO₂ (100 mg, 1 % en peso de oro respecto a titanio). Se añade un agitador magnético y se procede a cerrar el reactor. Tras purgar con N₂ durante 5 minutos, el reactor se carga con gas hidrógeno a una presión de 15 bares. El reactor se sumerge en un baño de silicona precalentado a 150 °C y la mezcla se agita magnéticamente durante 23 h. Transcurrido este tiempo, el reactor se lleva a presión atmosférica y se abre. El catalizador se filtra y la fase líquida se analiza por cromatografía de gases. Se observa la formación del 1,3- bis(metoxicarbonilamino)benzoceno con un 60 % de rendimiento. Se detectan cantidades menores (20%) de 1,3-diaminobenzoceno mono carbamoilado.

Ejemplo 5. Formación del 2,4-bis(etoxicarbonilamino)tolueno.

Se procede de forma análoga al protocolo indicado en el Ejemplo 1, pero empleando la misma cantidad de carbonato de dietilo en lugar de carbonato de dimetilo. Tras llevar a cabo la reacción a 160 °C durante 24 h, el análisis del crudo de reacción revela la presencia de 2,4-bis(etoxicarbonilamino)tolueno con un 50 % de rendimiento. Se detectan cantidades menores (15%) de mezclas orto y para del derivado de 2,4-diaminotolueno mono carbamoilado.

Ejemplo 6. Reutilización del catalizador de Au/CeO₂.

Se procede como se indica en el Ejemplo 1. Transcurrida la reacción y tras separar la fase líquida, el catalizador sólido se recoge a partir del filtro de nailon, se lava con metanol, se deja secar y se usa en una reacción empleando las mismas cantidades de reactivo y condiciones procedimentales que se indican en el Ejemplo 1. Transcurridas 12 h, la mezcla de reacción se filtra y se analiza por cromatografía de gases obteniéndose los mismos resultados, es decir 2,4- bis(metoxicarbonilamino)tolueno en un 63 %, que se han indicado en el Ejemplo 1.

La reutilización del catalizador se llevó a cabo una tercera vez y, operando en las mismas condiciones, se obtuvo un rendimiento en 2,4- bis(metoxicarbonilamino)tolueno de un 60 %.

Ejemplo 7. Formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno catalizada por nanopartículas de óxido de cerio.

El catalizador del presente ejemplo es un óxido de cerio nanoparticulado que se prepara por hidrólisis de una disolución de nitrato de cerio a pH 8 empleando una disolución acuosa de hidróxido amónico (un 20 % en peso) como base para ajustar el pH. La disolución coloidal resultante de CeO₂ se somete a diálisis hasta retirar los nitratos y posteriormente se recupera CeO₂ nanocristalino por medio de centrifugación. La reacción de n-hidrogenación/carbamoilación de 2,4-dinitrotolueno se lleva a cabo como se indica en el Ejemplo 1, pero utilizando CeO₂ (231,8 mg) como catalizador con lo que se obtuvo después de 23 h de reacción una mezcla donde la conversión de 2,4,-dinitrotolueno fue de un 53 %, estando presente el compuesto 2,4-diaminotolueno con una selectividad de un 10 % y una mezcla de los correspondientes dicarbamatos con un 90 % de selectividad global.

Ejemplo 8. Formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno catalizada por nanopartículas de oro sobre un soporte de óxido de cerio nanoparticulado impurificado con Na⁺.

El catalizador del presente ejemplo es un Au/CeO₂ (263,6 mg) que se somete a un tratamiento posterior consistente en la impregnación con bicarbonato de sodio (3,2 mg) a fin de neutralizar por impurificación los posibles centros ácidos de la superficie de óxido de cerio nanocristalino. La reacción de carbamoilación de 2,4-diaminotolueno se lleva a cabo como se indica en el Ejemplo 1, pero utilizando como catalizador Au/(Na⁺)CeO₂ (208,2 mg) con lo que se obtuvo después de 23 h de reacción una mezcla donde la conversión de 2,4,dinitrotolueno fue de un 96 %, estando presente 2,4-diaminotolueno y el correspondiente dicarbamato con una selectividad de un 37 y un 63 %, respectivamente.

Ejemplo 9. Formación del 2,4-bis(metoxicarbonilamino)tolueno catalizada por nanopartículas de oro (interior)-paladio (exterior) sobre soporte de óxido titanio en fase anatasa.

El catalizador se prepara como se describe en el estado del arte (Enache, D. 1. et al. Solvent-Free Oxidation of Primary Alcohols to Aldehydes Using Au-Pd/TiO₂ Catalysts. Science 311, 362-365 (2006).) Este catalizador está constituido por nanopartículas de oro decoradas con nanopartículas de paladio que están sobre un soporte de óxido de titanio comercial denominado P-25 (Degusa). La carga de oro es de un 0,8 % y la de paladio de un 0,5 %, ambos en peso.

Con este catalizador y operando como se describe en el Ejemplo 1 se obtiene tras 24 h de reacción una mezcla donde la conversión del 2,4- dinitrotolueno fue de un 95 % y que contiene 2,4-diaminotolueno en un 5 % junto con una mezcla de derivados mono- y dicarbamatos de la diamina aromática en un 87 %.

REIVINDICACIONES

1. Método "de un recipiente" de preparación de carbamatos en un solo reactor, **caracterizado por que** comprende, la reacción entre al menos:
- 5
- un compuesto nitro,
 - un carbonato orgánico de fórmula (OR)(OR')C=O, donde R y R' están seleccionados entre grupos alquilo sustituidos entre 1 y 20 átomos de carbono, grupos arilo sustituidos y grupos arilo no sustituidos, o R y R' son idénticos y están seleccionados entre metilo y etilo,
 - 10 - un gas seleccionado entre hidrógeno gas, una mezcla de gases que contiene hidrógeno y compuestos precursores de hidrógeno.
 - un catalizador que comprende al menos un óxido metálico.
2. Método según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el óxido metálico está seleccionado entre CeO₂, ZrO₂, La₂O₃, TiO₂, e Y₂O₃ y sus combinaciones.
3. Método según la reivindicación 2, **caracterizado por que** el óxido metálico es CeO₂.
4. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el tamaño de partícula del óxido metálico que comprende el catalizador está entre 1 y 50 nm.
5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador comprende además al menos un elemento de los grupos 8, 9, 10, 11 y sus combinaciones.
6. Método según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el elemento está seleccionado entre Fe, Au, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Rh, Ir y sus combinaciones.
7. Método según la reivindicación 6, **caracterizado por que** el elemento es oro.
8. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, **caracterizado por que** el elemento se encuentra en un porcentaje entre un 0,01 y un 10% en peso.
9. Método según la reivindicación 8, **caracterizado por que** el elemento se encuentra en un porcentaje entre un 0,1 y un 6% en peso.
10. Método según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado por que** el elemento tiene un tamaño de partícula entre 1 y 20 nm.
11. Método según la reivindicación 10, **caracterizado por que** el elemento tiene un tamaño de partícula entre 2 y 10 nm.
12. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se lleva a cabo a una temperatura entre 20 y 250 °C.
13. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** se lleva a cabo a una presión entre 1 y 20 bares.
14. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** el catalizador comprende, además, un metal alcalino o alcalinotérreo.
15. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, **caracterizado por que** el carbonato es carbonato de dimetilo.
16. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, **caracterizado por que** el carbonato es carbonato de dietilo.
17. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, **caracterizado por que** el carbonato está seleccionado entre carbonatos derivados de etilenglicol, propilenglicol o glicerina.
18. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-14, **caracterizado por que** R y R' son grupos alquilo fluorados.
19. Método según la reivindicación 18, **caracterizado por que** el carbonato está seleccionado entre carbonato de bis(2-fluoroetilo), carbonato de bis(3-fluoropropilo), carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo), carbonato de bis(1,3-difluoro-2-propilo), carbonato de bis(1,1,1-trifluoro-2-propilo), carbonato de bis(2,2,3,3-tetrafluoro propilo), carbonato de bis(2,2,3,3,3-pentafluoropropilo), carbonato de bis(1-fluoro-2-butilo), carbonato de bis(2-fluoro-1-butilo), carbonato

de bis(1-fluoro-2-metil-2-propilo), carbonato de bis(2-fluoro-2-metil-1-propilo), carbonato de bis(1H,11H,2H,2H-perfluoro-1-hexilo), carbonato de bis(perfluorooctilo), carbonato de bis(1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propilo).

20. Método según la reivindicación 19, **caracterizado por que** el carbonato es carbonato de bis(2,2,2-trifluoroetilo).

5 21. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el compuesto nitro es de fórmula



10 donde R está seleccionado entre el grupo que consiste en alquilo sustituido o no sustituido con 1 a 20 átomos de carbono, arilo sustituido o no sustituido con 6 a 15 átomos de carbono, arilalquilo sustituido o no sustituido con 7 a 15 átomos de carbono, alquenilo sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, alquinilo sustituido o no sustituido con 2 a 20 átomos de carbono, cicloalquilo sustituido o no sustituido con 3 a 20 átomos de carbono, cicloalquenilo sustituido o no sustituido con 4 a 20 átomos de carbono y cicloalquinilo sustituido o no sustituido con 5
15 a 20 átomos de carbono; y n es 1, 2, 3, 4, 5 o 6.

22. Método según la reivindicación 21, **caracterizado por que** el compuesto nitro es un compuesto nitroaromático.

20 23. Método según la reivindicación 22, **caracterizado por que** el compuesto nitro está seleccionado entre nitrobenceno, nitrotolueno, 2,4-dinitrotolueno, 1,3-dinitrobenceno, bis(nitrofenil)metano.

24. Método según la reivindicación 21, **caracterizado por que** el compuesto nitro es un compuesto alifático donde la cadena alifática contiene entre 1 y 20 carbonos.

25 25. Método según la reivindicación 24 donde el compuesto nitro alifático está seleccionado de nitrometano, nitroetano, nitroeteno, 1,4-dinitrobutano, 1,6-dinitrohexano, 1,8-dinitrooctano, 1,10-dinitrodecano y 1,12-dinitrododecano.

30 26. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que** comprende además transformar los carbamatos obtenidos en el correspondiente isocianato.