



Green synthesis of m-xylylene dicarbamate using urea as carbonylation reagent

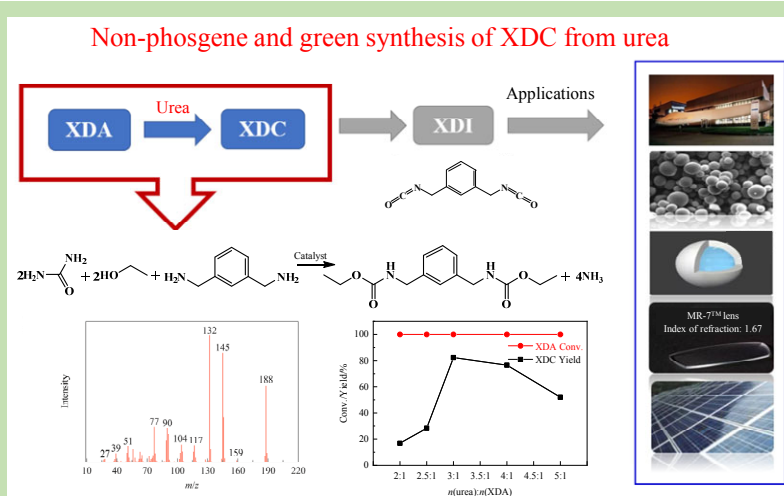
Xiaoyu HUANG^{1,2}, Junya CAO¹, Fenggang HAN^{1,2}, Ligu Wang^{2,4*}, Yan CAO², Peng HE²,
Shuang XU², Jiaqiang CHEN², Fan YI^{1,2}, Huiquan LI^{2,3}

1. School of Chemical and Environmental Engineering, China University of Mining and Technology (Beijing), Beijing 100083, China
2. CAS Key Laboratory of Green Process and Engineering, National Engineering Laboratory for Hydrometallurgical Cleaner Production Technology, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China
3. School of Chemical Engineering, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
4. Dalian National Laboratory for Clean Energy, Dalian, Liaoning 116023, China

Abstract: M-xylylene diisocyanate (XDI) is an important special isocyanate that draws more and more attention in recent years. The introduction of the $-\text{CH}_2-$ group between the benzene ring and isocyanate group, which makes it resistant to yellowing, can be applied in the fields of high value-added polyurethanes, such as high-grade coatings, medical polyurethane, high-grade optical polyurethane, and so on. M-xylylene dicarbamate (XDC) is the key intermediate for the synthesis of XDI via the non-

phosgene thermal decomposition route. In this work, a novel methodology for the synthesis of XDC via carbonylation of m-xylenediamine (XDA) using urea as carbonylation reagent over TiO_2 catalyst was proposed. The standard XDC sample was first synthesized by the reverse reaction between XDI and ethanol, and then, the qualitative analysis of the standard XDC sample was characterized by FT-IR and ^1H -NMR to confirm its structure. The standard curve of XDC was then successfully established in liquid chromatography with a correlation coefficient of more than 0.999. The qualitative analysis of the target product was carried out by GC-MS, and the reaction path was primarily speculated. Furthermore, the effects of different catalysts, reaction temperature, reaction time, the molar ratio of raw materials, and catalyst dosage on the yield of XDC were studied. The results showed that using TiO_2 as the catalyst, under the optimized conditions, the reaction temperature of 205°C , the reaction time of 6 h, $n(\text{urea}):n(\text{XDA})$ of 3:1, the amount of catalyst was 15wt% XDA, the conversion of XDA was 100%, and the yield of XDC could reach to as high as 82.4%. Therefore, this process not only provides a feasible route for green, effective, and economic production of XDC, but also provides a theoretical basis for the non-phosgene synthesis of special isocyanate XDI.

Key words: m-xylylene dicarbamate; m-xylylene diisocyanate; urea; TiO_2 ; non-phosgene



收稿: 2020-03-13, 修回: 2020-06-16, 网络发表: 2020-07-22, Received: 2020-03-13, Revised: 2020-06-16, Published online: 2020-07-22
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(编号: 21576272); 中国科学院洁净能源先导科技专项资助(编号: XDA 21030600)
作者简介: 黄小雨(1993-), 女, 陕西省西安市人, 硕士研究生, 无机化学专业, E-mail: hxyysr@163.com; 王利国, 通讯联系人, E-mail: lgwang@ipe.ac.cn.

引用格式: 黄小雨, 曹俊雅, 韩风刚, 等. 尿素羰化法绿色合成间苯二甲基二氨基甲酸酯. 过程工程学报, 2021, 21(5): 587-593.
Huang X Y, Cao J Y, Han F G, et al. Green synthesis of m-xylylene dicarbamate using urea as carbonylation reagent (in Chinese).
Chin. J. Process Eng., 2021, 21(5): 587-593, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220087.

尿素碳化法绿色合成间苯二亚甲基二氨基甲酸酯

黄小雨^{1,2}, 曹俊雅¹, 韩风刚^{1,2}, 王利国^{2,4*}, 曹妍², 贺鹏²
徐爽², 陈家强², 仪凡^{1,2}, 李会泉^{2,3}

1. 中国矿业大学(北京)化学与环境工程学院, 北京 100083

2. 中国科学院过程工程研究所绿色过程与工程重点实验室, 湿法冶金清洁生产技术国家工程实验室, 北京 100190

3. 中国科学院大学化工学院, 北京 100049

4. 中国科学院洁净能源创新研究院, 辽宁 大连 116023

摘要: 间苯二亚甲基二氨基甲酸酯(XDC)是非光气绿色合成特种异氰酸酯间苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)的关键中间体。本工作以 TiO_2 作为催化剂, 以尿素、间苯二甲胺(XDA)和乙醇为原料绿色高效合成 XDC。通过气质联用, 分析了 XDC 合成的主副反应, 推测了主反应路径, 并优化了反应工艺条件。结果表明, 以 TiO_2 作为催化剂时, 催化剂用量为 0.2 g, 即约为 15wt% XDA, 乙醇用量为 0.2 mol, $n(\text{urea}):n(\text{XDA})=3:1$, 反应温度为 205℃, 反应时间为 6 h 时, XDA 转化率为 100%, XDC 收率可达 82.4%。本研究提供了 XDC 绿色高效的合成方法。

关键词: 间苯二亚甲基二氨基甲酸酯; 间苯二亚甲基二异氰酸酯; 尿素; TiO_2 ; 非光气

中图分类号: TQ245.24

文献标识码: A

文章编号: 1009-606X(2021)05-0587-07

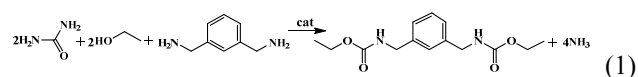
1 前言

异氰酸酯是具有异氰酸根($-\text{N}=\text{C}=\text{O}$)官能团的特殊化学品, 是生产聚氨酯产品的重要原料^[1-3]。间苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)属于脂肪族二异氰酸酯, XDI 由于在苯环与异氰酸酯基之间引入了亚甲基, 阻止了苯环大分子共轭效应对 $-\text{NCO}$ 基的影响, 使 XDI 的异氰酸酯基团本身更稳定, 因而性质接近于脂肪族异氰酸酯。与己二异氰酸酯(HDI)、异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)及对苯二异氰酸酯(PPDI)相比, XDI 具有更优的加成反应性, 其黏合性能优异, 在耐光、保色性和耐热性等方面性能优异, 主要应用于耐黄变涂料、户外密封剂、聚氨酯皮革和胶黏剂、高档聚氨酯弹性体^[4-8]等领域; 同时由于 XDI 具有更高的反射指数和气体阻隔性, 还可以应用于高档聚氨酯眼镜片领域和 XDI 型聚合物光化学材料等高端领域^[9]。

目前, XDI 的工业生产工艺是间苯二甲胺(XDA)光气成盐法^[10]。光气法在生产中使用剧毒的光气, 且在生产过程中产生较多氯化氢副产物, 对设备的耐高温、控温、抗腐蚀性等要求较高, 安全风险大。因此, 发展新型 XDI 绿色合成路线是重要趋势。绿色合成异氰酸酯近年来越来越受到重视。在绿色合成异氰酸酯的方法中, 氨基甲酸酯的热分解法成为非光气合成异氰酸酯的研究热点之一^[11,12]。该方法分为两个过程, 首先是氨基

甲酸酯中间体的合成, 然后氨基甲酸酯热分解得到异氰酸酯, 其中, 氨基甲酸酯中间体的合成是热解法制备异氰酸酯的关键。在氨基甲酸酯的合成方法中, 目前已报道的主要有氨基氧化羰基化法^[13]、硝基还原羰基化法^[14]、碳酸二甲酯的胺解法^[15]和尿素法^[16,17]等。

在众多合成氨基甲酸酯中间体的方法中, 尿素法因具有原料来源广泛、价格低廉、反应条件相对温和等优点, 被认为是绿色生产氨基甲酸酯的可行路线。Ikariya 等^[18]研究了芳香族二氨基甲酸酯的合成, 以芳香族二胺、尿素和乙醇为原料, 在无催化剂的条件下, 苯二氨基甲酸乙酯的产率为 93.0%; 张名凯等^[19]研究了己二氨基甲酸丁酯(HDC)的合成, 以 1,6-己二胺(HDA)和尿素为原料, 以乙酸铅为催化剂, 最终 HDC 产率为 98.0%; Gerd 等^[20]以异佛尔酮二胺、丁醇和尿素为原料, 成功合成异佛尔酮二氨基甲酸丁酯(IPDC)。目前关于尿素法合成 XDC 的报道甚少, 尿素法合成 XDC, 副产物氨气可以循环至原料尿素制备环节, 符合循环经济与可持续发展要求, 符合绿色化学的要求。



本工作以 TiO_2 为催化剂, 以尿素、XDA 和乙醇为原料合成 XDC, 其中, 尿素为羰基化剂, 具体反应方程式如式(1)所示。研究了反应路径, 优化了反应的工艺条件, 为非光气生产特种异氰酸酯 XDI 提供了技术支撑。

2 实验

2.1 实验试剂与仪器

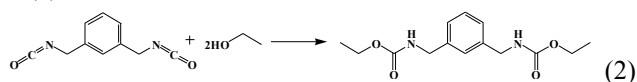
间苯二甲胺(XDA)和间苯二亚甲基二异氰酸酯(XDI)购于东京化成工业株式会社; 尿素和乙醇均为分析纯, 购于国药集团化学试剂有限公司; TiO_2 (上海麦克林生化科技有限公司)。

GC-MS QP2010 ultra 气质联用仪(日本岛津公司), Tensor27 傅里叶红外光谱(FT-IR, 德国 Bruker 公司), Agilent-1200 高效液相色谱(美国安捷伦科技有限公司), AVANCE III 型 600 MHz 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司), 6300 热重-差热分析仪(TG-DTA, 日本精工)。

2.2 实验过程与分析方法

2.2.1 XDC 标样的制备

取 XDI 和乙醇按 1:10 的质量比混合置于烧杯中, 并将烧杯置于磁力搅拌器上, 室温下搅拌 24 h, 过滤得到白色固体, 用无水乙醇洗涤 3~5 次, 干燥后即得到 XDC 标样。利用 XDI 制备 XDC 标样的反应方程式如式(2)所示:



2.2.2 尿素法合成 XDC

取 0.04 mol 尿素、0.2 mol 乙醇、0.2 g 催化剂和 0.01 mol XDA, 依次加入到带磁力搅拌的 100 mL 的不锈钢高压反应釜中。由于 XDA 接触空气后, 极易变质, 需快速加入并密封高压反应釜。使用高纯氮气对反应釜中的空气进行置换, 充压至 3 MPa, 置换三次。将其放入转速为 500 r/min 的加热套中, 反应温度为 205 °C, 反应 2~7 h。反应结束后将反应釜冷却至室温, 用乙醇对反应釜中的合成物进行洗涤, 将其全部取出, 称重。经离心, 取液相部分进行液相色谱定量分析。

2.2.3 分析方法

XDA 及 XDC 定量分析用 Agilent 公司的高效液相色谱仪。色谱柱为 Extend-C18, 柱温为 30 °C, 流动相为 $v(\text{甲醇}):v(\text{水})=55:45$, 流速为 0.3 mL/min, 紫外检测波长为 220 nm。XDC 收率及 XDA 转化率的计算公式如式(3)和(4)所示。

$$\text{Yield. (XDC) (\%)} = \frac{n(\text{XDC})}{n_0(\text{XDC})} \times 100\% \quad (3)$$

$$\text{Conv. (XDA) (\%)} = \frac{n_0(\text{XDA}) - n(\text{XDA})}{n_0(\text{XDA})} \times 100\% \quad (4)$$

其中, $n(\text{XDC})$ 为反应所合成的目标产物 XDC 的物质的

量(mol), $n_0(\text{XDC})$ 为反应前所加入的 XDC 的物质的量(mol), $n_0(\text{XDA})$ 为反应前所加入的 XDA 的物质的量(mol), $n(\text{XDA})$ 为液相色谱中检测到的 XDA 物质的量(mol)。

3 结果与讨论

3.1 标样 XDC 表征结果

对制备的 XDC 标样进行 FT-IR 和 ^1H -NMR 分析, 结果如图 1 和图 2 所示。

XDC 标样的 FT-IR 表征结果如图 1 所示, 图中 3313 cm^{-1} 处吸收峰为仲胺 N-H 的伸缩振动; 2981 和 2935 cm^{-1} 处的吸收峰为反对称甲基伸缩振动、反对称亚甲基的伸缩振动; 1690 cm^{-1} 处的吸收峰为 C=O 的对称伸缩振动; 1537 cm^{-1} 的吸收峰为 C-N-H 处 N-H 对称弯曲振动; 1260 cm^{-1} 处吸收峰为 C-O-C 伸缩振动; 1137 cm^{-1} 与 1047 cm^{-1} 处可能是 C-H 伸缩振动峰; 780~670 cm^{-1} 为酰胺的面内弯曲振动峰^[21]。FT-IR 表征结果表明反合成标样与 XDC 结构相符。

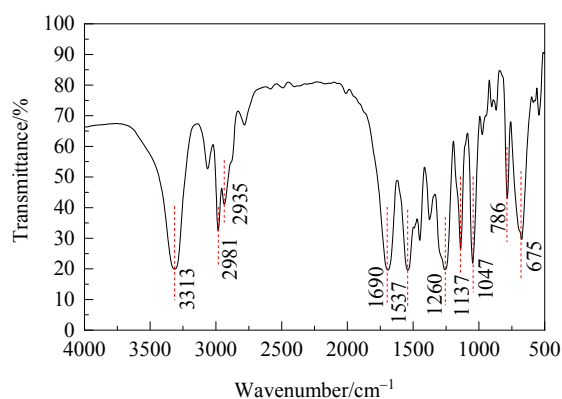


图1 间苯二亚甲基二氨基甲酸酯红外光谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of XDC

XDC 标样的 ^1H -NMR 表征结果如图 2 所示, 在 ^1H -NMR 谱图中, 对信号峰进行归属, 化学位移 $\delta=7.26$ 归属为以 CDCl_3 为溶剂的溶剂峰; 化学位移 $\delta=7.3$ 归属为 XDC 苯环上间位的氢(H, Ar-H); 化学位移 $\delta=7.2$ 归属为 XDC 苯环上除间位氢外的其余氢(3H, Ar-H); 化学位移 $\delta=4.97$ 归属为 XDC 骨架中氨基上的氢(2H, N-H); 化学位移 $\delta=4.35$ 归属为 XDC 上与苯环相连接的亚甲基上的氢(4H, Ar- CH_2 -); 化学位移 $\delta=4.15$ 归属为 XDC 上与酯键相连接的亚甲基上的氢(4H, - $\text{COO}-\text{CH}_2$ -); 化学位移 $\delta=1.26$ 归属为 XDC 骨架中甲基上的氢(6H, - CH_3)。 ^1H -NMR 表征结果表明反合成标样与 XDC 结构相符。

FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 表征结果表明, 所合成的标样 XDC 结构与 XDC 分子结构相符, 证明所合成的标样产品为 XDC。在高效液相色谱中建立的 XDC 标线, 其相关系数大于 0.999, 符合液相色谱定量分析条件。

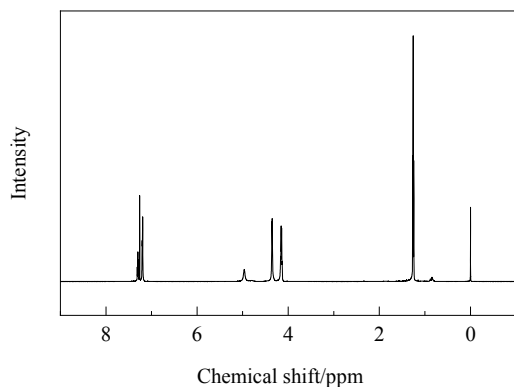


图 2 间苯二甲甲基二氨基甲酸酯核磁共振氢谱图
Fig.2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of XDC

3.2 标样 XDC 热重分析

标样 XDC 的 TG-DTG 曲线如图 3 所示。由图中 TG 和 DTG 曲线可知, 当温度为 210°C 时, XDC 开始分解, 300°C 时分解基本结束。且在温度为 274°C 时, XDC 试样达到最大失重速率。因此, XDC 的热解温度范围为 $210\sim 300^\circ\text{C}$, 合成 XDC 的温度不适宜高于 210°C 。

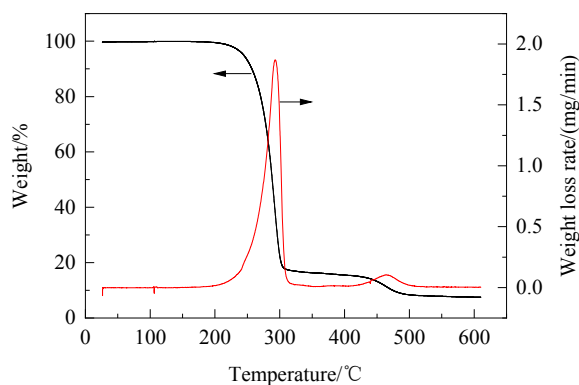


图 3 间苯二甲甲基二氨基甲酸酯 TG-DTG 曲线
Fig.3 TG-DTG curves of XDC

3.3 主副产物的定性分析

在尿素法合成 XDC 过程中, 为明确反应的主副产物及反应历程, 采用气质联用仪对产物合成液进行分析, 分别得到了主副产物的二级质谱图。主产物 XDC 的二级质谱图如图 4 所示, 值得注意的是, 图 4 二级质谱图数据并不符合 XDC 的分子结构, 但却与 XDI 分子结

构完全符合。由 3.2 节 XDC 的热重分析图可知, XDC 在 210°C 时即可发生热解反应生成 XDI, 而气质联用仪检测温度最高达 300°C 。因此, 可认为合成液中的 XDC 在检测过程中被完全热解成 XDI, 质谱中只检测到了 XDI。由此推出, 产物中有主产物 XDC 生成。

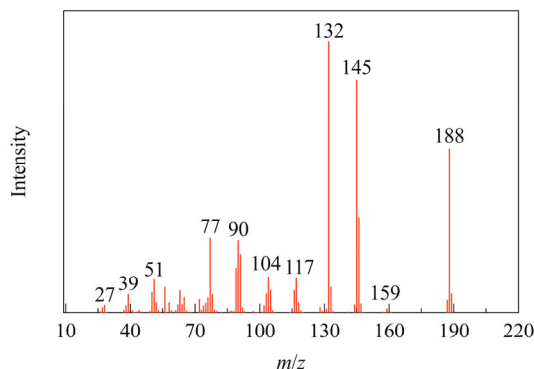
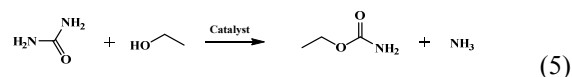


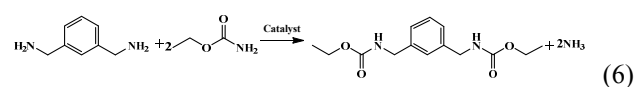
图 4 产物 XDI 的二级质谱图
Fig.4 Second mass spectrum of product XDI

在一级质谱中, 除了 XDI 之外, 还有两种主要的物质。图 5 是这两种物质的二级质谱图。经过比对碎片峰, 确认两种物质分别为氨基甲酸乙酯(EC)[图 5(a)]和 N-乙基-氨基甲酸酯[图 5(b)]。其中, EC 被认为是尿素与乙醇反应的产物, 而 N-乙基-氨基甲酸酯则是 EC 乙基化反应的副产物, 因此初步推测该反应的主要反应历程为: 尿素与乙醇先反应生成 EC, EC 再与 XDA 反应生成 XDC。具体方程式如下所示:

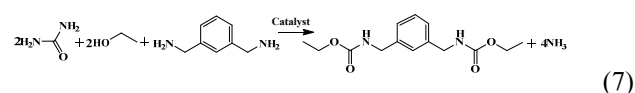
第一步反应方程式:



第二步反应方程式:



总反应方程式:



3.4 各因素对收率的影响分析

3.4.1 不同催化剂对尿素法合成 XDC 的影响

在 XDA 0.01 mol、尿素 0.04 mol、乙醇 0.2 mol、催化剂用量 0.2 g、反应温度为 205°C 、反应时间为 5 h 的条件下, 考察不同催化剂对尿素法合成 XDC 收率的

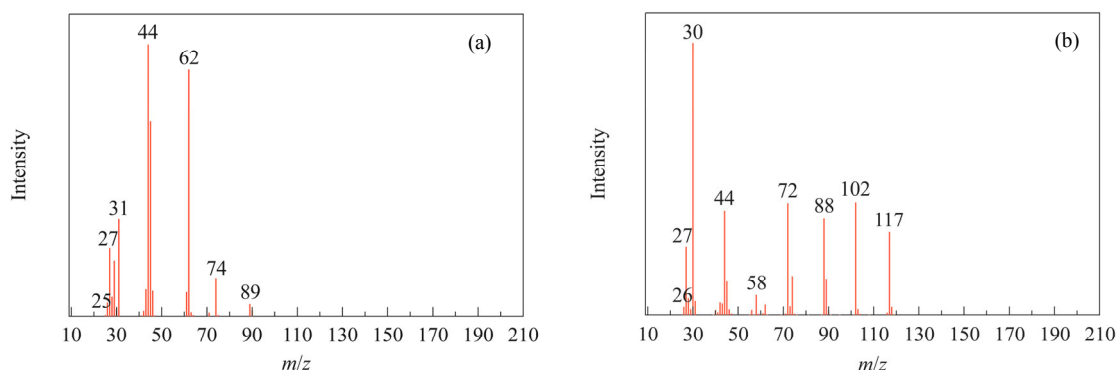


图 5 副产物的二级质谱图
Fig.5 Second mass spectrum of the byproduct

影响, 结果如表 1 所示, 首先, 该反应在没有催化剂参与的情况下虽然也可以发生, 但是反应效率极低, XDC 的收率只有 11.1%。但 XDA 却很容易转化, 转化率为 100%。当加入催化剂后, 反应效率有了很大提高, 但是 CeO_2 , ZnO 和 MgO 等金属氧化物催化效果有限, XDC 的收率都在 50.0% 以下; 当使用 TiO_2 时, XDC 收率有很大提高, 达到 71.5%, 归因于 TiO_2 具有适宜的 Lewis 酸性^[22]。另外, TiO_2 作为应用广泛的催化剂, 具有廉价易得、抗腐蚀、无二次污染等优点^[23], 可选作本实验的适宜催化剂。

表 1 不同催化剂对 XDC 收率的影响
Table 1 Effect of different catalysts on yield of XDC

Catalyst	XDC yield/%
None	11.1
Al_2O_3	39.1
Fe_2O_3	42.3
CeO_2	43.1
ZnO	44.5
MgO	46.4
TiO_2	71.5

Note: Reaction condition: 0.04 mol urea, 0.2 mol ethanol, 0.2 g catalyst, 0.01 mol XDA, at 205 °C for 5 h.

3.4.2 反应温度对尿素法合成 XDC 的影响

在 XDA 0.01 mol、尿素 0.04 mol、乙醇 0.2 mol、 TiO_2 催化剂 0.2 g、反应时间为 5 h 的条件下, 考察反应温度对尿素法合成 XDC 收率的影响, 结果如图 6 所示。在催化条件下, 随反应温度由 180 °C 升至 205 °C, XDA 很容易转化, 转化率为 100%。XDC 的收率由 13.9% 升至最高值 71.5%。当温度继续升高至 220 °C 时, XDC 收率则降至 42.9%。说明当温度低于 205 °C 时, 随温度升高, 间苯二甲胺和羰化剂反应速率逐渐加快, 同时尿素溶解度增加, 更加有利于原料的充分接触。因此 XDC 收

率上升很快, 反应温度过高, 会导致反应中 N-乙基化反应严重^[24]。因此, 在此条件下, XDC 合成的反应适宜温度为 205 °C。

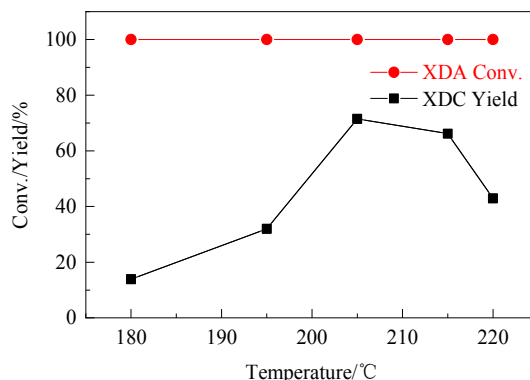


图 6 反应温度对 XDC 收率的影响
Fig.6 Effect of reaction temperature on yield of XDC

3.4.3 反应时间对尿素法合成 XDC 的影响

在 XDA 0.01 mol、尿素 0.04 mol、乙醇 0.2 mol、 TiO_2 催化剂 0.2 g、反应温度为 205 °C 的条件下, 考察不同反应时间对尿素法合成 XDC 收率的影响, 结果如图 7 所示。随反应时间从 2 h 延长到 6 h, XDA 很容易转化, 转化率为 100%, XDC 收率也随之升高, 并在反应时间为 6 h 时收率达最高值 76.6%; 当反应时间继续延长至 7 h, XDC 收率降至 70.2%。原因可能是反应时间超过 6 h 后, XDC 可能发生部分聚合反应, 副产物逐渐增多, 因此, XDC 合成适宜的反应时间为 6 h。

3.4.4 反应物原料比对尿素法合成 XDC 的影响

在乙醇 0.2 mol、 TiO_2 催化剂 0.2 g、反应温度为 205 °C, 反应时间为 6 h 的条件下, 考察原料配比 $n(\text{urea}):n(\text{XDA})$ 对尿素法合成 XDC 收率的影响, 结果如图 8 所示, 当 $n(\text{urea}):n(\text{XDA})$ 的比例由 2:1 增至 3:1

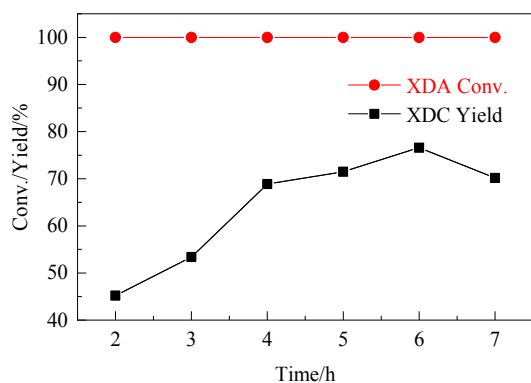
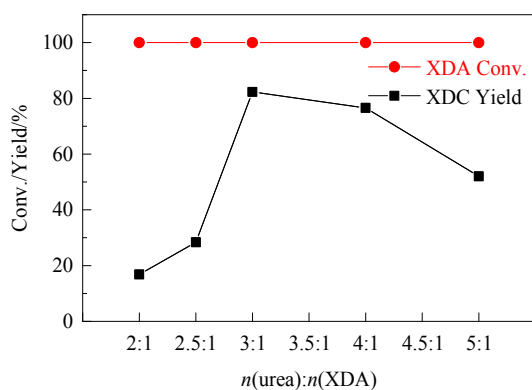


图 7 反应时间对 XDC 收率的影响

Fig.7 Effect of reaction time on yield of XDC

时, XDA 转化率为 100%, XDC 的收率迅速由 16.8% 增至 82.4%。这是因为碳化剂增多, 更有利于原料的充分接触。尿素在 160℃ 即会分解, 在此反应温度 205℃ 下, 尿素自身会分解, 所以尿素需保持一定过量的比例, 才能促进目标产物的合成。但当 $n(\text{urea}):n(\text{XDA})$ 超过 3:1 时, XDC 的收率开始减小, 推测原因为尿素量太多, 反应生成脲类物质增多^[25], 醇解需要更多时间, 因此会造成收率较低。且尿素过量, 会使单位体积内 XDA 的数量降低, 由此推测, 降低反应物 XDA 与催化剂有效作用的几率, 导致目标产物 XDC 收率的降低。因此, $n(\text{urea}):n(\text{XDA})=3:1$ 为该反应适宜的反应比例。

图 8 原料配比 $n(\text{urea}):n(\text{XDA})$ 对 XDC 收率的影响Fig.8 Effect of $n(\text{urea}):n(\text{XDA})$ on yield of XDC

3.4.5 催化剂用量对尿素法合成 XDC 的影响

在乙醇 0.2 mol、XDA 0.01 mol、尿素 0.03 mol、反应温度为 205℃、反应时间为 6 h 的条件下, 以 TiO_2 为催化剂, 考察催化剂用量对尿素醇解法合成 XDC 收率的影响, 结果如图 9 所示。催化剂用量为 0.068 g 时, 即约为 5wt% XDA 时, 转化率为 100%, XDC 收率仅为

42.6%; 随催化剂用量为以 5wt% 单位增加时, XDC 收率逐渐增大, 当催化剂用量上升至为 0.2 g, 即约为 15wt% XDA 时, XDC 收率增至 82.4%, 但当添加的催化剂用量继续上升时, XDC 收率开始减小。可能的原因是, 当催化剂用量增多时, 主反应速率变大的同时, 也加速了本反应体系副反应的发生。当催化剂用量增加至 0.34 g, 即约为 25wt% XDA 时, XDC 收率减至 33.4%。因此, 根据实验分析, 本实验合成 XDC 适宜催化剂用量为 0.2 g, 即约为 15wt% XDA。

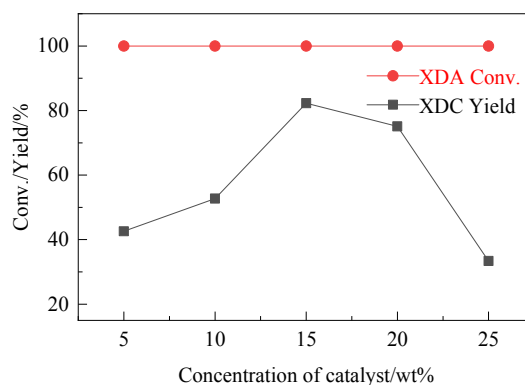


图 9 催化剂用量对 XDC 收率的影响

Fig.9 Effect of catalyst dosage on yield of XDC

4 结 论

以 XDA、尿素和乙醇为原料, 绿色合成特种异氰酸酯 XDI 的热解前驱体 XDC, 通过气质联用对产物 XDC 进行了定性分析, 对反应中生成的副产物做了初步探讨; 利用 FT-IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 等对 XDC 标样进行表征, 谱图结果验证标样结构为 XDC; 并利用 XDC 标样成功在液相色谱中建立标线, 对 XDC 进行准确定量分析。得到以下结论:

(1) 本实验的适宜反应条件: 当以 TiO_2 作为催化剂时, 催化剂用量为 0.2 g, 即约为 15wt% XDA, 乙醇用量为 0.2 mol, $n(\text{urea}):n(\text{XDA})=3:1$, 反应温度为 205℃, 反应时间为 6 h 时, XDA 转化率为 100%, XDC 收率可达 82.4%。

(2) 尿素作为碳化剂合成 XDC, 反应条件相对温和, 且该工艺原料来源广泛, 价格便宜, 是绿色生产 XDC 的可行路线, 也为非光气绿色生产特种异氰酸酯 XDI 提供了技术支撑。

参考文献

- [1] Lin S K. Industrial organic chemicals. starting materials and

- intermediates [J]. *Molecules*, 1999, 4(12): 371.
- [2] Fujishima A, Zhang X, Tryk D A. TiO_2 photocatalysis and related surface phenomena [J]. *Surface Science Reports*, 2008, 63(12): 515–582.
- [3] 方鸿刚. 尿素法合成甲苯-2,4-二氨基甲酸酯反应研究 [D]. 天津: 河北工业大学, 2007: 1–2.
Fang H G. Study on synthesis of toluene-2,4-dicarbamates via urea route [D]. Tianjin: Hebei University of Technology, 2007: 1–2.
- [4] 马德强, 宋锦宏, 丁建生. 有机异氰酸酯的生产及市场消费状况 [J]. *化工进展*, 2007, 26(5): 743–749.
Ma D Q, Song J H, Ding J S. Production and consumptions of organic isocyanates [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2007, 26(5): 743–749.
- [5] Babad H, Ziler A G. The chemistry of phosgene [J]. *Chemical Reviews*, 1973, 73(1): 75–91.
- [6] 李国平, 刘玉海, 赵辉. 异氰酸酯 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 58–65.
- [7] 田雨濛, 李雪敏, 李肖肖, 等. 对苯二异氰酸酯基聚氨酯弹性体交联度对其形态与摩擦性能的影响 [J]. *应用化学*, 2018, 35(9): 1148–1154.
Tian Y M, Li X M, Li X X, et al. Effect of molecular cross-linking degree on the morphology and tribological properties of 1,4-phenylene diisocyanate-based polyurethane elastomers [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2018, 35(9): 1148–1154.
- [8] 白静静, 畅贝哲, 高雄. 有机蒙脱土/对苯二异氰酸酯型热塑性聚氨酯弹性体复合材料的制备与性能研究 [J]. *化工新型材料*, 2017, 45(10): 63–65.
Bai J J, Chang B Z, Gao X. Preparation and property of OMMT/PPDI-based thermoplastic polyurethane elastomer composite [J]. *New Chemical Materials*, 2017, 45(10): 63–65.
- [9] 马德强, 尚永华, 李宝军. 脂肪族二异氰酸酯的生产状况及技术进展 [J]. *涂料工业*, 2005, 35(12): 35–40.
- [10] 丁建生, 石滨, 尚永华, 等. 基于成盐光气化反应制备苯二亚甲基二异氰酸酯的方法: CN102070491A [P]. 2011–05–25.
- [11] Dyer E, Wright G C. Thermal degradation of alkyl *n*-phenylcarbamates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 81(9): 2138–2143.
- [12] Dyer E, Newborn G E. Thermal degradation of carbamates of methylenebis-(4-phenyl isocyanate) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1958, 80(20): 5495–5498.
- [13] 高子伟, 张莹, 孙华明, 等. 氧化石墨烯催化制备 β -氨基羰基化合物的方法: CN104496831A [P]. 2015–04–08.
- [14] 杨瑛, 陆世维. 硒催化硝基苯的还原羰基化生成苯氨基甲酸酯 [J]. *催化学报*, 1999, 20(3): 224–226.
Yang Y, Lu S X. Selenium-catalyzed reductive carbonylation of PhNO_2 in alcohol media to phenyl carbamates [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 1999, 20(3): 224–226.
- [15] 康武魁, 王公应, 李石新, 等. 碳酸二甲酯胺解合成氨基甲酸酯催化剂的研究进展 [J]. *工业催化*, 2005, 13(11): 30–35.
Kang W K, Wang G Y, Li S X, et al. Latest researches in the catalysts for synthesis of carbamate by ammonolysis of dimethyl carbonate [J]. *Industrial Catalysis*, 2005, 13(11): 30–35.
- [16] 窦凌云, 赵新强, 安华良, 等. 尿素法合成氨基甲酸酯类化合物反应的研究进展 [J]. *化学通报*, 2012, 75(8): 697–701.
Dou L Y, Zhao X Q, An H L, et al. Progress on synthesis of carbamates via urea route [J]. *Chemistry*, 2012, 75(8): 697–701.
- [17] 王培学. 催化尿素羰基化制氨基甲酸酯和碳酸二烷基酯 [D]. 北京: 中国科学院大学, 2015: 2–14.
Wang P X. Catalytic synthesis carbamates and dialkyl carbonates using urea as carbonyl source [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2015: 2–14.
- [18] Ikariya T, Itagaki M, Mizoguchi M. Method of manufacturing aromatic urethane: US5130464 [P]. 1989–04–12.
- [19] 张名凯, 邓剑如, 邓海军, 等. 以尿素为羰基化剂合成六亚甲基二氨基甲酸酯的工艺研究 [J]. *化工进展*, 2005, 24(10): 1151–1154.
Zhang M K, Deng J R, Deng H J, et al. Study on synthesis of 1,6-hexamethylene diurethane using urea as carbonylation reagent [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2005, 24(10): 1151–1154.
- [20] Gerd B, Wilhelm H, Peter K, et al. Continuous multi-stage process for the preparation of (cyclo) aliphatic diisocyanates: US5360931A [P]. 1993–03–02.
- [21] 翁诗甫, 徐怡庄. 傅里叶变换红外光谱分析 [M]. 第三版. 北京: 化学工业出版社, 2016: 10–50.
- [22] Védrine J C. Importance, features and uses of metal oxide catalysts in heterogeneous catalysis [J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2019, 40(11): 1627–1636.
- [23] 郭田辉, 张守臣. 多形貌二氧化钛/石墨烯复合材料的制备及光催化性能研究 [J]. *现代化工*, 2020, 40(3): 1–9.
Guo T H, Zhang S C. Preparation of multiform titanium and dioxide/graphene composites and study on their photocatalytic properties [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(3): 1–9.
- [24] Pei Y X, Li H Q, Liu H T, et al. A non-phosgene route for synthesis of methylene diphenyl dicarbamate from methylene dianiline and methyl carbamate [J]. *Catalysis Today*, 2009, 148(3/4): 373–377.
- [25] 王毅, 王盟, 安华良, 等. 尿素法合成二苯甲烷二氨基甲酸酯反应热力学分析及实验研究 [J]. *精细石油化工*, 2016, 33(2): 71–76.
Wang Y, Wang M, An H L, et al. Thermodynamic analysis and experimental study on the synthesis of methylene diphenyl dicarbamate via urea route [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2016, 33(2): 71–76.