

Dimcarb 的制备及应用研究

李 炜*, 吴春辉, 林龙龙, 石 勇

(江苏快达农化股份有限公司, 江苏南通 226400)

摘要:针对现有二甲胺取代脲类除草剂合成工艺中存在的安全风险高、反应效率低、资源利用率不足等问题,开发了一种安全高效的二甲胺取代脲合成新方法。以二甲胺、二氧化碳作原料制得二甲胺-CO₂络合物(Dimcarb),再与取代异氰酸酯溶液共进料,连续制备二甲胺取代脲。结果表明,在 SK-5 静态混合反应器中,取代异氰酸酯与 Dimcarb 的摩尔比为 1:0.52、反应温度为 60℃、停留时间 3.1 min 时,二甲胺取代脲的收率均达 96% 以上,产物纯度均达 98% 以上。该方法显著提升了反应效率,有效减少了副产物,具有安全高效、近零排放等优势,适合工业化生产。

关键词:除草剂;异氰酸酯;二甲胺;二氧化碳;络合物

中图分类号:O6332

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)S2-0367-03

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.S2.063

Research on preparation and application of Dimcarb

LI Wei*, WU Chun-hui, LIN Long-long, SHI Yong

(Jiangsu Kuaida Agrochemical Co., Ltd., Nantong 226400, China)

Abstract: In view of high risk, low reaction efficiency and insufficient resource utilization problems in current synthetic process for dimethylamine-substituted urea herbicides, a novel, safe and efficient method is developed for the synthesis of dimethylamine-substituted urea. Dimethylamine-CO₂ complex (Dimcarb) is prepared from dimethylamine and carbon dioxide, and then feeds together with substituted isocyanate solution to prepare dimethylamine-substituted urea continuously. Experimental results show that the yield of dimethylamine-substituted urea exceeds 96%, and the purity exceeds 98% when the molar ratio of substituted isocyanate to Dimcarb is 1:0.52, the reaction temperature is 60℃, the residence time is 3.1 min, and the reaction takes place in a SK-5 type static mixing reactor. This method improves the reaction efficiency significantly, reduces the by-products effectively, and demonstrates the advantages such as safe, high efficiency, and near-zero emission, which is suitable for industrial production.

Key words: herbicides; isocyanate; dimethylamine; carbon dioxide; complex

二氧化碳是主要温室气体之一,也是安全、可再生的丰富碳资源。将 CO₂ 资源化利用,不仅能改善人类长期依赖化石资源的困境,也是实现“碳达峰、碳中和”战略的关键路径。近年来,二甲胺-CO₂ 络合物(Dimcarb,图 1)的研究为 CO₂ 化学转化提供了新思路^[1-4]。该络合物通过 Lewis 酸碱作用形成稳定的 N—C—O 键,具有室温下稳定、接近中性等优点。Radeaglia 等^[5]通过观察 Dimcarb 在不同温度条件下的 NMR 信号变化,揭示了其结构动态行为。结果表明,Dimcarb 在室温下即可表现出快速的动态结构变化,具有良好的溶解性和反应活性。

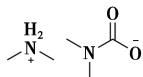


图 1 Dimcarb 的结构式

二甲胺取代脲类除草剂,如敌草隆、绿麦隆、异丙隆、氟草隆的工业化制备普遍采用异氰酸酯法^[6-10]。例如,敌草隆的制备工艺是将 3,4-二氯苯

基异氰酸酯溶液与二甲胺气体或二甲胺水溶液进行加成反应,合成路线如图 2 所示。采用二甲胺气体作原料时,体系存在气液混合不均匀、利用率较低的问题,收率一般在 85%~90%。二甲胺过量时,反应体系在强碱性环境下易产生副反应,过程控制难度高。此外,液态二甲胺储罐属于重大危险源,生产企业风险管控压力较大。而采用二甲胺水溶液时,易导致异氰酸酯水解,生成 N,N'-双取代脲副产物,且副产大量强碱性的高氨氮废水,处理成本高昂^[11-12]。这种采用二甲胺气体或二甲胺水溶液制备二甲胺取代脲类除草剂的方法,工业化生产制备效率低,不具备本质安全的特性^[13-14]。

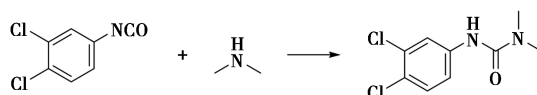


图 2 敌草隆的合成路线

本研究旨在为基于 Dimcarb 合成技术的上述问题提供新的解决方案。以 Dimcarb 替代二甲胺气体

收稿日期:2025-02-26;修回日期:2025-07-11

作者简介:李炜(1988-),男,博士,高级工程师,研究方向为生物化工与新材料研究,通讯联系人,liwe.19880715@163.com。

续表

序号	温度/℃	$m(\text{M1}) : m(\text{Dimcarb})$	含量/%	收率/%
9	40	1:0.52	97.54	95.52
10	50	1:0.52	98.25	96.45
11	60	1:0.52	98.76	96.70
12	65	1:0.52	98.23	90.18

因 Dimcarb 的分解温度为 60℃ 左右,模型试验最高考察温度设为 65℃。由于 Dimcarb 的活性较高,当温度超过 30℃ 时,反应均获得 90% 以上的收率。在 20~60℃ 区间内,随着温度升高,敌草隆纯度与收率均有效提升,表明 Dimcarb 的加成受热力学控制。当温度远低于 Dimcarb 的分解温度时,Dimcarb 表现出一定的稳定性,M1 不能反应完全,导致收率偏低。温度为 65℃ 时,由于 Dimcarb 分解速率过快,造成反应收率下降明显。因此,60℃ 为最佳反应温度。当 Dimcarb 的当量过量 4% 时,原料 M1 即可反应完全,M1 与 Dimcarb 的摩尔比确定为 1:0.52。

2.2 Dimcarb 连续式制备敌草隆

在图 4 所示的装置中,将尾气管道出口接入尾气处理系统,控制反应器温度为 60℃,通过进料管分别向反应器持续输入质量浓度 10% 的 M1 甲苯溶液与 Dimcarb,通过瞬时流量控制 M1 与 Dimcarb 的摩尔比为 1:0.52,进行连续加成反应。通过控制不同 Dimcarb 进料速率,考察物料停留时间对敌草隆纯度与收率的影响,结果如表 3 所示。

表 3 物料停留时间对敌草隆纯度和收率的影响

序号	Dimcarb 进料速率/ ($\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)	停留时间/ min	含量/ %	收率/ %
1	30	5.2	98.84	96.34
2	35	4.5	98.17	97.12
3	40	4.0	98.56	96.78
4	45	3.5	98.29	96.56
5	50	3.1	98.13	97.05
6	55	2.8	97.88	96.18
7	60	2.6	97.65	95.66

当 Dimcarb 进料速率为 30~50 mL/min 时,即物料停留时间在 3~6 min 区间内,敌草隆纯度均达到 98% 以上,收率均达到 96% 以上,表明 Dimcarb 与异氰酸酯加成具有快反应的特征,适合连续化制备,且反应效果与间歇式反应效果基本一致。但

Dimcarb 进料速率超过 50 mL/min 时,可能反应过于剧烈,CO₂ 的释放速率变快,导致气液分布不均匀,产物敌草隆的纯度略有下降。因此,为了在保证产物纯度的同时提高反应效率,Dimcarb 进料速率确定为 50 mL/min,停留时间为 3.1 min。

2.3 Dimcarb 与不同取代异氰酸酯的连续加成

由于 Dimcarb 具有高活性、高稳定性的特点,在上述最优条件下,筛选了不同取代异氰酸酯,包括 3-氯-4-甲基苯基异氰酸酯(M2)、4-异丙基苯基异氰酸酯(M3)、3-三氟甲基苯基异氰酸酯(M4),考察 Dimcarb 在取代脲合成领域的普适性,结果如表 4 所示。

表 4 Dimcarb 与不同底物的反应效果

序号	异氰酸酯	停留时间/min	含量/%	收率/%
1	M2	3.1	98.43	96.64
2	M3	3.1	98.25	96.52
3	M4	3.1	98.16	96.29

在同等条件下,各组产物纯度均达到 98% 以上,收率达到 96% 以上,表明传质效果理想,总体差异较小,Dimcarb 适用于二甲胺类取代脲的合成。

3 结论

Dimcarb 在二甲胺取代脲合成中展现出良好的普适性。实验表明,在 SK-5 静态混合反应器中,二甲胺取代脲的收率稳定超过 96%,产物纯度达 98% 以上。与传统工艺相比,该方法通过连续化合路径显著提升了反应效率,副产 CO₂ 可循环回用于 Dimcarb 的制备,实现近零排放。该方法兼具安全高效、绿色环保及工业化可行性,为二甲胺取代脲类除草剂的规模化生产提供了创新解决方案。

参考文献

- [1] Mannisto J K, Pavlavic L, Tiainen T, *et al.* Mechanistic insights into carbamate formation from CO₂ and amines; The role of guanidine-CO₂ adducts[J]. *Catalysis Science & Technology*, 2021, 11(20): 6877-6886.
- [2] Kreher U P, Rosamilia A E, Raston C, *et al.* Self-associated, distillable ionic media[J]. *Molecules*, 2004, 9(6): 387-393.
- [3] Bhatt A I, Bond A M, MacFarlane D R, *et al.* A critical assessment of electrochemistry in a distillable room temperature ionic liquid, DIMCARB[J]. *Green Chemistry*, 2006, 8(2): 161-171.
- [4] Bodis J, Lovasz T, Patrut A, *et al.* Syntheses and characterization of *N,N*-dialkyl-carbamic acids suitable for the isotopic enrichment of ¹³CO₂[J]. *DRC Sustainable Future: Journal of Environment, Agriculture, and Energy*, 2021, 2(1): 11-18.

(下转第 374 页)

固,经水浸沥后 Cd 浸出浓度仅为 0.075 mg/L,低于 Cd²⁺标准限值,且 Cd 浸出率极低仅为 0.0004%,进一步证实 TC-Cd 具有出色的水稳定性,因此后续处理螯合物时可采取填埋方法作为末端处理方式。

表 2 TC-Cd 螯合物在水中的 TCLP 测试

螯合物	螯合物中 Cd 含量/%	Cd ²⁺ 浸出浓度/(mg·L ⁻¹)	Cd ²⁺ 标准限值/(mg·L ⁻¹)	Cd 浸出率/%
TC-Cd	17.75	0.075	<0.1	0.0004

3 结论

(1)对 TC-348 和 TC-Cd 进行结构分析,揭示 TC-348 通过—P(=S)—S—活性基团 S 电子供体与 Cd²⁺形成 sp³ 杂化螯合结构,实现湿法磷酸中镉的高效脱除。

(2)共存金属离子在磷酸介质中的竞争脱除顺序为:Cu²⁺>Cd²⁺>Zn²⁺>Fe³⁺,因此在实际脱镉工艺中,TC-348 用量需考虑 Cu²⁺的干扰。

(3)TC-Cd 在中低浓度磷酸中稳定性高,仅在 85%(质量分数)磷酸中,Cd 会有少量浸出,但经 FT-IR 分析螯合物结构仍能保持稳定。

(4)TC-Cd 经 TCLP 测试,Cd²⁺浸出量为 0.075 mg/L 低于标准限值,且 Cd 浸出率仅有 0.0004%,证实其水稳定性较高,后续可采取填埋方式进行处置。

参考文献

- [1] 曾美云,刘金,邵鑫,等.磷矿石化学成分分析标准物质研制[J].岩矿测试,2017,36(6):633-640.
- [2] 杨文娟,何宾宾,朱贵华,等.磷矿制湿法磷酸技术综述[J].磷肥与复肥,2022,37(8):26-28.
- [3] 赵瑞祥.从湿法磷酸中去除重金属镉的工业技术综述[J].化肥设计,2020,58(5):13-18.
- [4] 肖光辉,卢红玲,彭新德.土壤镉污染对农作物的危害研究进展[J].湖南农业科学,2015,(9):83-86.
- [5] Ennaassia E, Kacemi K E, Kossir A, et al. Study of the removal of Cd(II) from phosphoric acid solutions by precipitation of CdS with Na₂S[J]. Hydrometallurgy, 2002, 4(2):101-109.
- [6] Mellah A, Benachour D. The solvent extraction of zinc and cadmium from phosphoric acid solution by di-2-ethyl hexyl phosphoric acid in kerosene diluent[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2006, 45(8):684-690.
- [7] Hinojosa R L, Saucedo M I, Navarro M, et al. Extraction of cadmium from phosphoric acid using resins impregnated with organophosphorus extractants[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(5):1422-1433.
- [8] Monser L, Amor M B, Ksibi M. Purification of wet phosphoric acid using modified activated carbon[J]. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 1999, 38(3):267-271.
- [9] 谭聪,刘妮,王双飞,等.重金属捕集剂 DTC-SC 处理含 Cu²⁺、Cd²⁺和 Mn²⁺废水研究[J].水处理技术,2015,41(9):46-48.
- [10] 刘泽,何厚华,陆瑶瑶,等.重金属捕集剂 KS-101 脱除冶炼废水中镉的研究[J].南方金属,2016,(1):6-9.
- [11] 冯修,马楠楠,职宏涛,等.重金属捕集剂 UDTC 对低浓度镉废水的处理研究[J].广西师范大学学报(自然科学版),2018,36(3):63-67. ■
- [5] Radeaglia R, Andersch J, Schroth W. On the dynamic structure behaviour of the dimethylamine-carbon dioxide complex (dimcarb) [J]. Naturforsch, 1989, 44:181-186.
- [6] Adeppa K, Rupainwar D C, Misra K, et al. Improved method for the preparation of 1,1-dimethyl-3-arylureas using chlorocarbonylsulfonyl chloride [J]. Synthetic Communications, 2012, 42(5):714-721.
- [7] Chen G E, Liu Y J, Xu Z L, et al. Fabrication and characterization of a novel nanofiltration membrane by the interfacial polymerization of 1,4-diaminocyclohexane (DCH) and trimesoyl chloride (TMC) [J]. RSC Advances, 2015, 5(51):40742-40752.
- [8] Fischer A, Mallat T, Baiker A. Synthesis of 1,4-diaminocyclohexane in supercritical ammonia [J]. Journal of Catalysis, 1999, 182(2):289-291.
- [9] Brandner J J, Anurjew E, Bohn L, et al. Concepts and realization of microstructure heat exchangers for enhanced heat transfer [J]. Experimental Thermal and Fluid Science, 2006, 30(8):801-809.
- [10] Tang Y M, Li L, Ma K, et al. Transparent and organosoluble cardo polyimides with different trans/cis ratios of 1,4-diaminocyclohexane via aromatic nucleophilic substitution polymerization [J]. Polymer International, 2018, 67(5):598-605.
- [11] Stark A, Kressirer S, Sellin M, et al. Microwave-assisted kolbeschmitt synthesis using ionic liquids or dimcarb as reactive solvents [J]. Chemical Engineering & Technology, 2009, 32(11):1730-1738.
- [12] Zhang J, Bhatt A I, Bond A M, et al. Voltammetric studies of polyoxometalate microparticles in contact with the reactive distillable ionic liquid dimcarb [J]. Electrochemistry Communications, 2005, 7(12):1283-1290.
- [13] Kreher U, Raston C L, Strauss C R, et al. N,N'-Dimethylammonium N',N'-dimethylcarbamate [J]. Acta Crystallographica Section E, 2002, 58:948-949.
- [14] Maschmeier C P, Krahnstover J, Matschiner H, et al. Electrochemical study of a dimethylamine-CO₂ addition compound-A new electrolyte [J]. Electrochimica Acta, 1990, 35(4):769-770.
- [15] Fournier J, Bruneau C, Dixneuf P H, et al. Ruthenium-catalyzed synthesis of symmetrical N,N'-dialkylureas directly from carbon dioxide and amines [J]. Journal of Organic Chemistry, 1991, 56(14):4456-4458. ■

(上接第 369 页)