



非石油原料合成己二腈研究进展

陈颖^{1,2}, 周宏伟^{1*}, 俞磊^{2*}

1. 嘉兴学院生物与化学工程学院, 嘉兴 314001;

2. 扬州大学化学化工学院, 扬州 225002

* 联系人, E-mail: zhouhw@zju.edu.cn; yulei@yzu.edu.cn

2023-06-22 收稿, 2023-08-21 修回, 2023-09-20 接受, 2023-09-22 网络版发表

国家自然科学基金(22071082)和中国科协“2022十大产业技术”问题项目资助

摘要 己二腈是一种重要的有机化工中间体. 己二腈加氢后可制备己二胺, 主要用于生产尼龙-66, 故而市场应用前景巨大. 传统的己二腈合成方法需要使用大量的石油原料, 具有很多的发展制约. 因此, 近年来, 以非石油原料合成制备己二腈的研究备受关注. 本文对目前已发表的关于非石油原料合成己二腈的研究成果进行了总结, 包括基于生物质、煤基和其他可再生资源的合成方法以及使用酶催化、电催化、化学催化等不同的合成策略. 本文还结合现有的路线汇总了当前有望被开发的反应路径, 并探讨了未来可能的研究方向和应用前景. 需要强调的是, 开发具有自主知识产权的己二腈合成工艺对于我国尼龙-66产业的发展至关重要, 如何有效地开发新型己二腈合成技术将是未来面临的重大挑战. 本文对非石油原料合成己二腈的研究进行了展望, 为相关产业的路线设计和开发提供参考.

关键词 己二腈, 尼龙-66, 生物质, 煤, 可再生资源

己二腈是一种重要的有机化工中间体. 己二腈加氢后可制备己二胺, 主要用于生产尼龙-66^[1-9]. 尼龙-66是一种强度高、耐温、耐热、电绝缘性能好的聚酰胺材料, 被广泛应用于纺织、新能源汽车、轨道交通、工业设备等领域^[1-4]. 目前, 全球每年约90%的己二腈都用于生产尼龙-66^[5,6]. 尼龙-66强劲的市场需求, 导致其上游原料己二腈一直处于供不应求的状态. 以中国市场为例, 受尼龙-66需求增长拉动, 国内己二腈市场消费量逐年攀升^[7-9]. 根据隆众咨询统计数显示, 国内己二腈表观消费量由2010年的6.2万吨增长至2020年的28.8万吨, 其年复合增长率高达16.6%.

2018年之前, 国内没有企业能生产己二腈, 全部依赖进口. 其订货周期长、运输困难、原料价格严重受控于国外生产厂商限制, 从而严重制约了国内尼龙行业的发展. 因此, 国内企业一直在推动己二腈合成国产

化, 取得了一定的进展, 但离满足市场需求还有较大差距. 此外, 目前主流的丁二烯法, 其原料主要来自于石油, 受制于国际原油行情波动. 因此, 这一领域的研究仍然有很大的发展空间.

1 己二腈的传统合成方法回顾

己二腈的传统合成方法主要有3种: 丁二烯直接氰化法、丙烯腈电解二聚法和己二酸催化氨化法(图1)^[10-19].

其中, 丁二烯直接氰化法是当下最先进的产业化方法^[10-12]. 该方法采用氰化氢与丁二烯反应, 合成己二腈(图1(a)). 该方法原料成本、反应能耗以及废弃物排放都很低. 2022年7月, 中国化学控股的天辰齐翔尼龙新材料有限公司建成国内首套丁二烯法己二腈合成装置, 并成功制备出优级产品. 但是, 该反应需要在高压

引用格式: 陈颖, 周宏伟, 俞磊. 非石油原料合成己二腈研究进展. 科学通报, 2024, 69: 370–380

Chen Y, Zhou H W, Yu L. Progress on non-petroleum-based synthesis of adiponitrile (in Chinese). Chin Sci Bull, 2024, 69: 370–380, doi: [10.1360/TB-2023-0607](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0607)

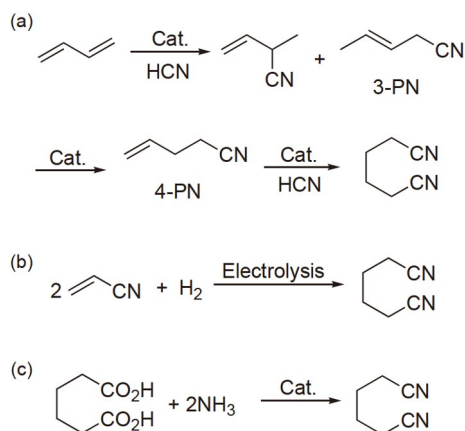


图1 传统己二腈合成路线示意图。(a) 丁二烯直接氰化法; (b) 丙烯腈电解二聚法; (c) 己二酸催化氨化法

Figure 1 Traditional adiponitrile synthesis route. (a) Direct butadiene cyanation; (b) electrolytic dimerization of acrylonitrile; (c) catalytic amination of adipic acid

条件下进行, 这增加了反应系统的设计难度和运行成本。同时, 配套控制压力的反应釜等设备也增加了工艺的复杂性。此外, 反应过程需要使用昂贵的镍络合物催化剂和过量的配位基, 这不仅提高了生产成本, 催化剂的回收利用也比较困难。整个生产过程包括丁二烯氰化、异构化、反-3-戊烯腈(3-PN)氰化、己二腈提纯、催化剂回收等多个工段, 较为复杂。值得一提的是, 氰化氢具有高度的剧毒性, 一旦发生泄漏将造成严重的安全事故。因此, 整个系统需要采用先进的检漏技术和保护措施, 这也大大提高了建设和运行成本。综上不难看出, 丁二烯直接氰化法工艺流程较为复杂, 设备和安全要求较高, 催化剂系统也存在一定的难点。倘若想进一步优化该工艺, 简化操作流程、降低设备要求是该方法工业化应用面临的主要挑战。

丙烯腈电解二聚法由美国孟山都公司于20世纪60年代开发成功^[13~16]。该方法的最初原料是丙烯, 通过氨氧化进而转化为丙烯腈, 再通过电解-还原最终合成己二腈(图1(b))。改进后的无隔膜电解法具有产品品质高、能耗低、收率高等优点, 但由于目前原料丙烯腈市场价格较贵, 导致采用该原料合成己二腈的生产成本过高, 很难具有竞争力和盈利空间。而且丙烯腈电解合成己二腈的过程复杂, 容易发生副反应, 产率较低。丙烯腈分子中包含双键和腈基, 都具有较高的活性, 电解合成时选择性较差。另外, 丙烯腈合成工艺设备要求较高, 反应条件苛刻, 安全隐患大。反应需要在高温、强碱性条件下进行, 对设备的抗腐蚀性要求很高。同

时反应存在着热失控、漏电等安全风险。此外, 产品提纯困难, 存在较多杂质。反应可能生成多种中间体和副产物, 提高了对产品提纯工艺的要求。2015年山东润兴的10万吨装置在试车时就发生了爆炸事故, 项目恢复可能性较小。总之, 丙烯腈合成己二腈工艺复杂、效率不高、安全性较差, 这些因素导致了该方法的生产成本高昂, 很难实现规模化工业应用。随着丙烯腈价格居高不下, 该工艺逐渐退出了市场。

己二酸催化氨化法由法国罗纳普朗公司于20世纪60年代末开发成功(图2(c))^[17~19]。该方法由于使用了生产尼龙-66的另一主要原料己二酸, 工艺路线长、成本高, 并非理想的工艺路线。而且该合成路线包含多步反应, 需要先将己二酸和氨发生反应生成腈酸铵, 然后再通过环化反应得到己内酰胺, 最后经水解打开环形得到目标产物己二腈。这条合成途径环节过多、操作步骤冗长, 大大降低了效率。另外, 反应条件也存在一定问题: 酰胺化反应需要高温高压, 增大了设备要求; 环化反应需要在强酸条件下进行, 增加了腐蚀难题。反应条件的苛刻也导致了产率偏低的问题。同时, 多步反应也产生了大量中间体产物, 如何有效回收利用这些中间体也是一个难题; 大量副产物的生成也增加了产品提纯难度。辽阳石化曾经采用己二酸工艺建成了2.1万吨/年的己二腈合成装置, 为其尼龙生产装置配套, 但由于其工艺落后, 已于2002年停产。总的来说, 己二酸氨化合成己二腈工艺路线效率低下、操作复杂、设备要求苛刻, 这导致合成出的己二腈产品成本过高, 很难实现经济效益。因此, 这种工艺路线已经很难应用到现代化的己二腈生产中。

传统的己二腈合成方法都存在着一些问题^[20~22]。即便是目前最先进的丁二烯直接氰化法, 国外垄断企业经过多年的优化消缺运行, 技术不断升级, 能耗更低、生产成本也更低, 从而使得国内企业仅通过沿着原有路线进行改进很难赶上国外竞争对手。因此, 只有开发更加简洁、绿色、安全的己二腈全新合成路线, 才有机会实现技术上的弯道超车, 发挥后发优势, 超越国外竞争对手, 从而突破束缚我国尼龙-66行业发展的瓶颈。

2 非石油原料合成己二腈的相关研究

目前工业生产己二腈的原料丁二烯、丙烯腈及己二酸等均来源于石油等化石资源。随着化石资源的日益枯竭, 探究可再生资源在己二腈工业生产中的研究

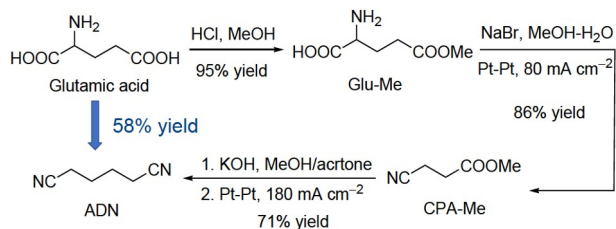


图2 (网络版彩色)以谷氨酸为原料合成己二腈

Figure 2 (Color online) Synthesis of adiponitrile from glutamic acid

逐渐受到关注。基于国内对于己二腈合成路径的开发需求, 本文对目前已报道的利用非石油原料进行己二腈合成的研究进行了总结。根据所使用原料来源不同, 可大致分为生物质原料、煤基原料以及其他新资源如二氧化碳、天然气、废弃尼龙等。

2.1 基于生物质原料合成己二腈

生物质材料来源于有机体及其衍生物, 主要由碳、氢、氧3种元素组成, 具有可再生和可生物降解的重要特征, 是一种重要的可持续生产替代原料^[23~28]。以生物质原料合成己二腈具有巨大的应用潜力。例如, 可以从纤维素、木材、农作物残留物等生物质原料中提取纤维素、葡萄糖等含有羟基的化合物, 通过脱水、脱氧、氰化等反应得到可用于己二腈合成的中间体^[29~32]。此外, 生物质原料也具有丰富的氨基酸、蛋白质等含氮化合物, 可以在己二腈合成过程中作为氮源。对生物质材料的开发和利用是可持续发展的重要方向, 可为化学产业转型升级提供新的发展路径。

2012年, 傅尧课题组^[33]提出使用电化学方法从谷氨酸生物合成己二腈的方案(图2)。该方案先将谷氨酸原料酯化为谷氨酸5-甲酯, 然后电化学脱羧生成3-氰丙酸甲酯, 最后通过Kolbe电解偶联3-氰丙酸甲酯合成得到己二腈产物, 整个过程的总收率为58%。该方案采用电化学合成法将谷氨酸原料转化为己二腈, 具有环保、可再生等优点。同时, 谷氨酸作为一种廉价的生物质原料产量充足^[34,35]。然而, 贵金属铂电极的使用和电化学转化效率低的局限性在短期内限制了该方案的规模化开发, 想要通过该路线实现工业化应用还需要进一步对当前的工艺流程进行优化改进。

5-羟甲基糠醛(HMF)由六碳糖类催化转化获得, 是连接生物质原料和下游高附加值产品的重要分子^[36~41]。2011年, Buntara等人^[36]设计了一种5-羟甲基糠醛催化转化为己内酰胺的方案(图3(a))。该过程首先由

5-羟甲基糠醛在钨碳催化下加氢生成2,5-二羟甲基四氢呋喃。然后以Rh-Re/SiO₂为催化剂, 用2,5-二羟甲基四氢呋喃氢化20 h制备得到1,6-己二醇, 接着在二氯(*p*-甲基异丙苯)钌(II)二聚体[{Ru(*cymene*)Cl₂]₂}和双二苯基膦二茂铁(DPPF)配体催化下将1,6-己二醇一锅法转化为单醛, 随后单醛自发环化成乳酯并脱氢成内酯。该过程总体转化率达95%, 该己内酯产物可以进一步通过胺化生成己内酰胺, 并通过催化氨化实现工业制备合成己二腈。整个过程的转化率与其他已报道研究相比, 产率有显著提高^[37~39]。但是从路线的整体来看步骤过于繁杂, 贵金属催化剂的使用也仍然存在成本限制。如果能够逐步开发出可回收利用的非均相催化剂进行该路径的工艺合成, 该方案将会是一个不错的选择。

2014年, Rajenahally等人^[40]在Buntara研究路线的基础上, 提出了1,6-己二醇通过非贵金属氧化物直接合成己二腈的新方案(图3(b))。该方法在150℃的碱性条件、5 bar O₂环境下, 使用钴负载氧化铁纳米催化剂催化1,6-己二醇反应48 h, 合成己二腈的产率达到了62%。该反应方法相较于通过己内酰胺等中间体的合成路线, 可以从己二醇一步实现己二腈的合成, 较大程度上缩减了工艺的流程, 可以回收的负载型非贵金属催化剂也降低了工艺催化的成本, 相较于传统的合成路线具备了工业应用优势。

2020年, 丁晓墅等人^[41]提出了以5-羟甲基糠醛为原料, 通过呋喃二甲腈合成与转化反应制备生物基己二腈的方案(图4)。该工作从理论角度出发, 采用吉布斯自由能、原子利用率、本质安全指数分别表征反应的热力学可行性、原子经济性和本质安全性, 构建化学反应的三参量综合评价体系。通过“三参量差”判据计算, 得到该反应体系适宜的氮载体为离子液体型羟胺盐, 氢载体为甲酸, 最佳反应路径为5-羟甲基糠醛和离子液体型羟胺盐制呋喃二甲腈反应, 并进一步和甲酸反应制得己二腈(图4)。目前该工作从理论研究的角度提供了己二腈合成的路径指导, 方案的实际工业效果需要通过进一步的具体探究进行验证。

此外, 生物质还可以通过糠醛的脱羧反应制备呋喃, 进而生产丁二醇、丁二醛、丁二烯等, 这也是一种不使用石油原料制备C₄化合物的可行途径^[42~45]。该类路线使用农副产品(如玉米芯)作为原料, 从而生产戊聚糖。在酸性条件下, 戊聚糖可被水解为戊糖, 进一步脱水环化可制得糠醛。因此, 该途径同样通过农业可再生资源制备己二腈, 符合可持续发展的理念。但是, 以上

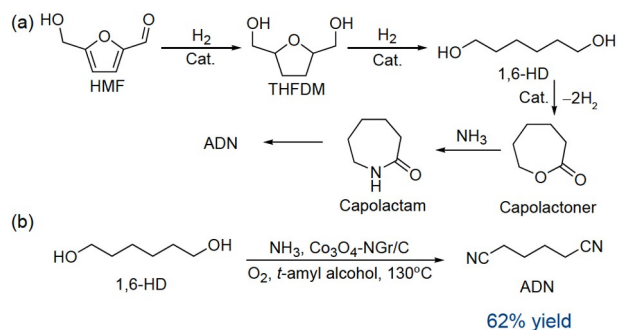


图3 (网络版彩色)由1,6-己二醇合成己二腈。(a)以5-羟甲基糠醛为原料合成己二腈;(b)以1,6-己二醇直接合成己二腈

Figure 3 (Color online) Synthesis of adiponitrile via 1,6-hexanediol: (a) Synthesis of adiponitrile from 5-hydroxymethylfurfural; (b) direct synthesis of adiponitrile from 1,6-hexanediol

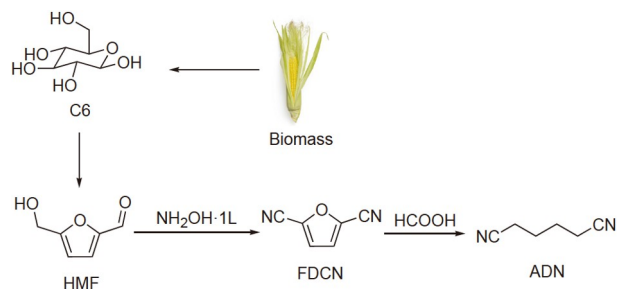


图4 (网络版彩色)以5-羟甲基糠醛为原料通过呋喃二甲腈合成己二腈

Figure 4 (Color online) Synthesis of adiponitrile from 5-hydroxymethylfurfural via furan-2,5-dicarbonitrile

流程中农副产品的采集和加工以及副产品的处理等环节会明显提高此类工艺路线的成本,从而降低合成利润。因此,如果不能将其与其他高附加值产品耦合生产,此类路线的经济效益将受到影响,难以推广应用。

2.2 基于煤基原料合成己二腈

煤化工可以生成苯的衍生物,并得到一系列具有较高工业价值的含碳化合物,从而制备己二腈。2023年张月成课题组^[46]开发设计了一种以煤化工生成物ε-己内酯合成己二腈的新方法(图5)。该方法选用了一种Al₂O₃-MgO复合负载双金属催化剂,该催化剂可有效地催化6-羟基己腈(6-HHN)氨基化制备己二腈,6-HHN的转化率达到63.1%,己二腈的选择性为51.5%,单次制得己二腈的产率为32.5%。该方案起始原料苯主要源自煤的提取,苯可以通过选择性加氢制得环己烯,进一步环己烯水化制得环己醇,然后环己醇脱氢制得环己酮,再由环己酮经过Baeyer-Villiger氧化制得反应的原料ε-己内酯。虽然该过程在工艺上具有一定的研究基础,但目前

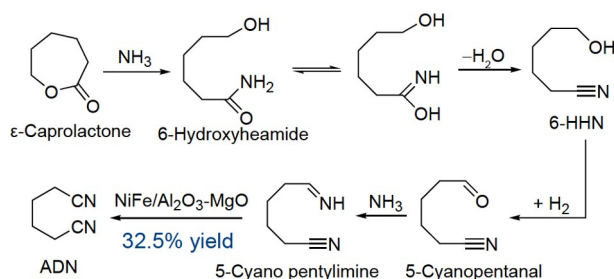


图5 (网络版彩色)以煤基原料通过ε-己内酯合成己二腈

Figure 5 (Color online) Synthesis of adiponitrile from coal-based feedstock via ε-caprolactone

反应的产率和选择性都不是很高,因此在实际生产中依然存在效率低的问题。

目前来看,丁二烯直接氰化法仍然是最成熟且已经实现产业化的己二腈合成技术。该方法所使用的原料丁二烯,目前主要由石油合成,是由乙烯裂解装置副产的混合C₄馏分中分离而得。实际上,也能够以煤为原料来合成丁二烯及其C₄衍生物。以煤为原料可以制备电石,进一步水解可以合成乙炔^[47-50]。乙炔作为一种活泼的C₂源,可以通过与一氧化碳、甲醛等C₁合成子的反应,合成各种C₄化合物,如丁炔二醇、丁炔二醛、丁二醇、丁二烯等。这些C₄化合物可以进一步反应,合成己二腈。北京道思克矿山装备技术有限公司完成了500吨/年己二腈中试装置的设计与建设,装置稳定运行168 h,工艺条件与运行结果均达到设计要求。目前万吨级的己二腈及下游高端新材料装置即将在宁东基地开建,建成后将填补宁东基地尼龙产业的空白。

研发的两步法制己二腈新工艺以国内产能巨大的甲醇或电石尾气为原料,依次通过甲酰胺制备单元、氢氰酸制备单元得到氢氰酸,氢氰酸再和丁二烯经一次氰化、二次氰化,产物中80%~90%是己二腈,同时副产10%~15%的2-甲基戊二腈(MGN)。该反应路线在技术上很成熟,但由电石制备乙炔的过程,会产生大量含钙固废。在环境保护要求严格的今天,如何将这些含钙材料资源化利用,以减少固废排放,是有待解决的瓶颈问题。

C₆合成路线的最初原料是苯。苯既可以由石油合成,也可以由煤合成。目前,由石油合成苯效率较高,且不需要经过脱硫过程,即可产出高质量的苯。以煤为原料合成苯,可以作为一个技术补充^[51-54]。由于无论是以石油为原料,还是以煤为原料来合成苯,其成本都是可以接受的,且下游路线合成己二腈的工艺是相同的。因此,如遇资源行情波动,C₆合成路线无需进行大的

技术调整, 仅从源头切换原料来源即可直接应用, 从而抗风险能力更强. 近几年, 也有报道陆续开发了一些己二腈合成新工艺^[55-57], 主要聚焦于C6路线, 即以环己烷、环己烯、环己醇、环己酮等为原料来合成己二腈.

在上述方法中, 以官能化的C6化合物(如环己烯、环己醇、环己酮等)为原料合成己二腈, 效率更高. 从有机合成的角度来看, C6原料的官能化能够提高这些分子的反应活性, 并实现C6环反应位点的定位, 从而可以明显提高反应的原料转化率与产物选择性. 因此, 如果想要通过非石油原料合成己二腈, 从以上路线进行方案设计将会更有可能实现产业化应用, 即便如此, 方法从设计到落地实施仍然存在着技术层面的巨大挑战.

2.3 利用其他新资源合成己二腈

己二腈还可以由其他新资源来合成. 例如, 2018年Betke等人^[58]从逆向合成的角度总结了当前最为理想的以二氧化碳为碳源的己二腈合成路径(图6). 其流程可以被概括为: 先利用太阳能和电化学混合还原二氧化碳和水制备生成合成气, 再经酶发酵生成己醇(图6, 步骤1)^[59]. 然后利用单加氧酶对己醇进行选择性羟基化制备己二醇, 进一步通过酶催化将己二醇转化为己二醛^[60](图6, 步骤2和3). 所需的羟胺可以由生物固氮以及随后的胺氧化酶进行选择性氧化来获得(图6, 步骤4和5). 通过肟甲基化将己二醛与羟胺结合实现二腈的合成(图6, 步骤6), 该步骤产率为85%. 最后使用醛腈脱氢酶(Oxds)合成最终的产物己二腈(图6, 步骤7), 此步骤的分离产率可以达到65%, 并且能够实现50 g/L的放大反应, 具有非常优秀的工艺应用前景.

天然气作为重要的能源和化工原料, 同样也是一种可被广泛获取的资源^[61]. 2021年, Haque等人^[62]提出了一种从天然气出发, 经甲醇中间体, 生产1,3-丁二烯并合成己二腈的新工艺路线(图7). 首先, 天然气在自热重整反应器中转化为合成气, 然后合成气催化转化得到甲醇. 接着, 甲醇再通过甲醇制烯烃合成器(MTO)转化为轻烃类产物, 主要产物为乙烯. 之后, 乙烯通过二聚反应转化为1,3-丁二烯. 得到的1,3-丁二烯通过精馏和纯化后可被用于制备己二腈. 整个工艺过程进行了热积分优化, 连接成一个集成工艺, 可以大大降低能耗. 尽管工艺过程较为复杂, 初始投资较大, 但运行成本较低, 经济分析结果证明其经济上是可行的. 该工艺展示了一种从天然气出发制备己二腈的新思路, 为该

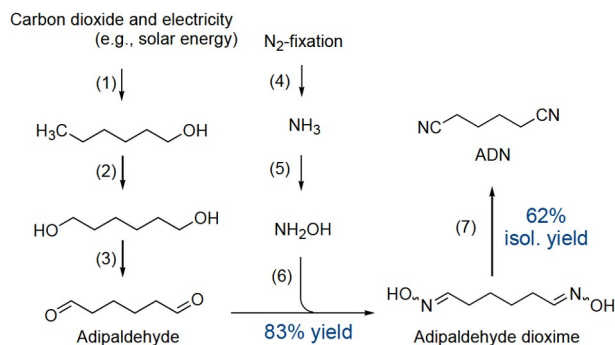


图6 (网络版彩色)以二氧化碳等可再生能源通过肟合成己二腈
Figure 6 (Color online) Synthesis of adiponitrile from carbon dioxide and other renewable energy sources via oxime

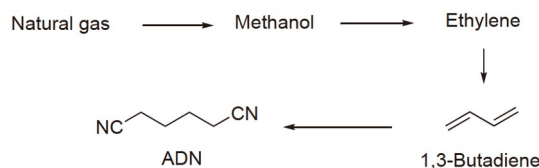


图7 以天然气能源通过1,3-丁二烯合成己二腈
Figure 7 Synthesis of adiponitrile from natural gas energy sources via 1,3-butadiene

行业提供了一个备选方案, 但在实施时工艺流程及催化方案还需要进一步优化. 与二氧化碳还原生产己二腈的路线相比, 该工艺利用了丰富的天然气资源, 但从可持续性角度来看, 二氧化碳还原工艺则更具优势.

除了已有的天然资源, 一些废弃的尼龙材料如茶包、渔网等也可用于分解成为制备己二腈的合成原料(图8)^[63,64]. Kim等人^[63]在2020年的研究指出, 将茶包废弃物在400~700°C条件下进行热解反应, 可有效回收具有高价值的己内酰胺, 分解温度在500°C时收率最高, 为59.2%. 2023年, Yang等人^[64]的研究同样利用了热催化转化技术处理废弃纺织物, 可以选择性地回收己内酰胺. 该方法使用了 γ -Al₂O₃负载金属催化剂(Ni、Cu、Fe或Co), 在反应温度为500°C以及CO₂的介导下, 己内酰胺的收率可达73.3%. 如果以废弃物中尼龙的净含量为参照, 己内酰胺收率可达95.3%. 此外, Eimontas等人^[65]在2023年的研究中也提到利用ZSM-5和Y型沸石催化剂, 研究了渔网废物的催化热解行为. 在700°C条件下, Y型沸石催化剂获得的己内酰胺收率最高, 为96%. 目前来看, 回收使用的热解技术是一种颇具前景的废弃物资源化利用技术, 可将尼龙废物转化为高价值能源产品, 实现资源化利用. 该技术的科学基础较为坚实, 其工艺流程简单高效、反应原料资源充足、产

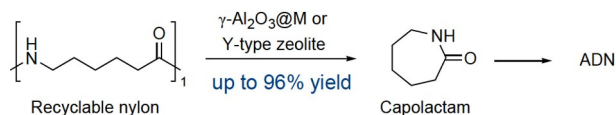


图8 (网络版彩色)以废弃有机资源合成己二腈

Figure 8 (Color online) Synthesis of adiponitrile from waste organic resources

物价值较高,具备很强的工业化应用前景和可行性。该技术若要实现规模化工业应用,还需系统性地优化反应条件、选择合适的催化剂等。如果这些关键科学技术问题能够得到妥善解决,这项技术很可能会取得重大进展,并最终实现规模化工业化生产,为相关行业的可持续发展做出重要贡献。

使用二氧化碳等可再生资源进行己二腈合成的方案无疑是未来研究的热点之一^[66-68]。从目前的研究来看,利用这些可再生能源进行己二腈合成已经有了一些进展,但在进行工艺转化时仍存在着巨大的挑战。尽管利用二氧化碳或天然气合成己二腈具有一定的优点,但目前的催化技术还大多处于探究阶段,依然存在不少限制,例如反应速率较慢、催化剂稳定性低等问题。这是一个长期的系统工程,需要跨学科合作和政产学研用各方通力协作。只有这样,才能逐步完善新工艺,实现规模化应用,使资源的有效利用真正造福社会。因此,未来需要进一步优化反应条件并降低催化剂等方面的限制,以提高该方法的经济性和可行性。

3 总结与展望

己二腈属于大化工产品,市场需求量极大,供不应求。然而,与制药工业相比,生产己二腈的利润率并不高,需通过大规模合成来获得充足的利润。正因如此,己二腈合成新工艺需满足原子经济性高、步骤简短、反应条件温和,才可能获得足够的竞争优势,以取代现

有的成熟技术。

实际上,己二腈合成方法很多,即便是丁二烯合成法,以非石油原料合成其C4源的方法也有很多。只不过,目前这些方法因为种种原因,不适合大规模应用。进行基础研究,解决其中所涉及的科学问题,是产生实用的新合成工艺的前提。最近,在基础研究领域,一些与合成己二腈相关的单元反应被不断报道,例如环己烯氧化^[69-71]、烯烃氧化裂解^[72-75]、氨氧化反应^[76-78]、醛肟脱水、脱脞^[79-82]等。这些新合成方法,有望应用于己二腈合成中。此外,最近20年以来,新材料、新催化剂的研究迅猛发展,取得了一系列新成果。例如,纳米材料催化剂可以极大地提高催化效率^[83-86],光催化反应的发展使得利用可见光推动反应成为可能^[87-90];发光材料的发展提高了光能利用率,降低了因热效应而导致的能量损耗^[91-93];串联反应则明显提高了合成效率等^[94-96]。这些研究成果在发表时未必是用于合成己二腈的,但在开发己二腈合成新工艺时,却可以大胆地借鉴这些成果,并加以改进和优化,将相关技术应用于己二腈合成反应中。

此外,对非石油原料合成己二腈的研究进行关注,并不是说以石油为最初原料的合成方法就是落后的、要淘汰的。恰恰相反,仅从实用性角度来看,以石油为原料合成己二腈仍是目前最高效的方法。提出非石油原料合成己二腈这一问题,其目的是居安思危,为应对原油行情波动所带来的危机提供预备的方案。虽然很多方案从目前来看并不实用,但随着基础研究与产业发展迅猛,一旦在某个关键节点取得了突破,有可能会改变产业格局发生变化,从而使得一些从前不实用的方案的可行性大为提高。保持多个技术路线同时发展,可以使我们的方法手段更为灵活,也能够更有效地应对资源供应方面所出现的各种突发情况。

致谢 感谢欧洲科学院徐强院士、清华大学徐柏庆教授、南京大学范以宁教授、中化控股江苏扬农化工集团有限公司丁克鸿博士和徐林博士、浙江大学崔孙良教授和丁寒锋教授、陕西煤业化工技术研究院程惠亭研究员、深圳大学苏陈良教授、台州学院王治明教授、南开大学何卫民教授、扬州大学张明教授和吴德峰教授给予的宝贵建议。感谢中国化学会邓春梅博士、鞠华俊博士在项目执行过程中提供的帮助。感谢江苏旅游职业学院英语教师钱蓉蓉、孔晶两位女士对本文英文摘要部分进行语法上的修正与润色。

参考文献

- 1 Gao J, Wu Y, Li J, et al. A review of the recent developments in flame-retardant nylon composites. *Compos Part C*, 2022, 9: 100297
- 2 Guo X, Liu L, Feng H, et al. Flame retardancy of nylon 6 fibers: A review. *Polymers*, 2023, 15: 2161

- 3 Shakiba M, Rezvani Ghomi E, Khosravi F, et al. Nylon—A material introduction and overview for biomedical applications. *Polym Adv Technol*, 2021, 32: 3368–3383
- 4 Winnacker M. Polyamides and their functionalization: Recent concepts for their applications as biomaterials. *BioMater Sci*, 2017, 5: 1230–1235
- 5 Jia Z, Zhen B, Han M, et al. Liquid phase hydrogenation of adiponitrile over directly reduced Ni/SiO₂ catalyst. *Catal Commun*, 2016, 73: 80–83
- 6 Lv Y, Cui H, Liu P, et al. Functionalized multi-walled carbon nanotubes supported Ni-based catalysts for adiponitrile selective hydrogenation to 6-aminohexanenitrile and 1,6-hexanediamine: Switching selectivity with [Bmim]OH. *J Catal*, 2019, 372: 330–351
- 7 Duch M W, Allgeier A M. Deactivation of nitrile hydrogenation catalysts: New mechanistic insight from a nylon recycle process. *Appl Catal A-Gen*, 2007, 318: 190–198
- 8 Seidel R W, Goddard R, Nöthling N, et al. Adiponitrile at 100 K. *Acta Crystlogr C Struct Chem*, 2017, 73: 937–940
- 9 Zhang C, Luo J, Zhou Y, et al. Metal oxide sub-nanoclusters decorated Ni catalyst for selective hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine. *J Catal*, 2020, 381: 14–25
- 10 Bini L, Müller C, Vogt D. Ligand development in the Ni-catalyzed hydrocyanation of alkenes. *Chem Commun*, 2010, 46: 8325–8334
- 11 Bini L, Müller C, Vogt D. Mechanistic studies on hydrocyanation reactions. *ChemCatChem*, 2010, 2: 590–608
- 12 Morrow N L. The industrial production and use of 1,3-butadiene. *Environ Health Perspect*, 1990, 86: 7–8
- 13 Blanco D E, Dookhith A Z, Modestino M A. Enhancing selectivity and efficiency in the electrochemical synthesis of adiponitrile. *React Chem Eng*, 2019, 4: 8–16
- 14 Yu L, Wang J, Cao H E, et al. A review on catalyzed dimerization of acrylonitrile (in Chinese). *Chin J Org Chem*, 2014, 34: 1986–1991 [俞磊, 王俊, 曹洪恩, 等. 丙烯腈催化二聚反应的研究进展. 有机化学, 2014, 34: 1986–1991]
- 15 Suwanvaipattana P, Limtrakul S, Vatanatham T, et al. Modeling of electro-organic synthesis to facilitate cleaner chemical manufacturing: Adiponitrile production. *J Clean Prod*, 2017, 142: 1296–1308
- 16 Qi J, An Z, Chen X, et al. Paired electrolysis of acrylonitrile and 5-hydroxymethylfurfural for simultaneous generation of adiponitrile and 2,5-furandicarboxylic acid. *Catalysts*, 2022, 12: 694
- 17 Zhang H, Su X, Dong K. Recent progress in transition-metal-catalyzed hydrocyanation of nonpolar alkenes and alkynes. *Org Biomol Chem*, 2020, 18: 391–399
- 18 Bart J C J, Cavallaro S. Transiting from adipic acid to bioadipic acid. 1. Petroleum-based processes. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 1–46
- 19 Yan W, Zhang G, Wang J, et al. Recent progress in adipic acid synthesis over heterogeneous catalysts. *Front Chem*, 2020, 8: 185
- 20 Alini S, Bottino A, Capannelli G, et al. The catalytic hydrogenation of adiponitrile to hexamethylenediamine over a rhodium/alumina catalyst in a three phase slurry reactor. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, 206: 363–370
- 21 Liu S, Hao F, Liu P, et al. Liquid phase hydrogenation of adiponitrile over amorphous alloy nickel catalyst. *Res Chem Intermed*, 2015, 41: 5879–5887
- 22 Zhao Q, Yang W, Luo J, et al. Regulation of Ni/Al₂O₃ catalysts by metal deposition procedures for selective hydrogenation of adiponitrile. *New J Chem*, 2022, 46: 1498–1506
- 23 Hoang A T, Ong H C, Fattah I M R, et al. Progress on the lignocellulosic biomass pyrolysis for biofuel production toward environmental sustainability. *Fuel Process Technol*, 2021, 223: 106997
- 24 Koul B, Yakoob M, Shah M P. Agricultural waste management strategies for environmental sustainability. *Environ Res*, 2022, 206: 112285
- 25 Zhao L, Sun Z F, Zhang C C, et al. Advances in pretreatment of lignocellulosic biomass for bioenergy production: Challenges and perspectives. *Bioresour Technol*, 2022, 343: 126123
- 26 Mankar A R, Pandey A, Modak A, et al. Pretreatment of lignocellulosic biomass: A review on recent advances. *Bioresour Technol*, 2021, 334: 125235
- 27 Huber G W, Iborra S, Corma A. Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chem Rev*, 2006, 106: 4044–4098
- 28 Corma A, Iborra S, Vely A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem Rev*, 2007, 107: 2411–2502
- 29 Pelckmans M, Renders T, Van de Vyver S, et al. Bio-based amines through sustainable heterogeneous catalysis. *Green Chem*, 2017, 19: 5303–5331
- 30 Gao X, Li Z, Zhang D, et al. Synthesis and kinetics of 2,5-dicyanofuran in the presence of hydroxylamine ionic liquid salts. *Chin J Chem Eng*, 2023, 53: 310–316
- 31 Lee J, Lee Y, Kim S, et al. Catalytic production of hexamethylenediamine from renewable feedstocks. *Korean J Chem Eng*, 2021, 38: 1079–1086
- 32 Trujillo-Vera D A, Vélez-Salazar Y. Estudio de las diferentes rutas de síntesis renovables para la producción de Caprolactama. *Dyna*, 2018, 85: 231–237
- 33 Dai J J, Huang Y B, Fang C, et al. Electrochemical synthesis of adiponitrile from the renewable raw material glutamic acid. *ChemSusChem*, 2012,

- 5: 617–620
- 34 Wendisch V F. Metabolic engineering advances and prospects for amino acid production. *Metab Eng*, 2020, 58: 17–34
 - 35 Xue F, Zhang X, Luo H, et al. A new method for preparing raw material for biodiesel production. *Process Biochem*, 2006, 41: 1699–1702
 - 36 Buntara T, Noel S, Phua P H, et al. Caprolactam from renewable resources: Catalytic conversion of 5-hydroxymethylfurfural into caprolactone. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50: 7083–7087
 - 37 Ishii Y, Yoshida T, Yamawaki K, et al. Lactone synthesis of α,ω -diols with hydrogen peroxide catalyzed by heteropoly acids combined with cetylpyridinium chloride. *J Org Chem*, 1988, 53: 5549–5552
 - 38 Bamoharram F F, Heravi M M, Roshani M, et al. A catalytic method for synthesis of γ -butyrolactone, -caprolactone and 2-cumaranone in the presence of Preyssler's anion, $[\text{NaP}_5\text{W}_{30}\text{O}_{110}]^{14-}$, as a green and reusable catalyst. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 252: 90–95
 - 39 Thaore V, Chadwick D, Shah N. Sustainable production of chemical intermediates for nylon manufacture: A techno-economic analysis for renewable production of caprolactone. *Chem Eng Res Des*, 2018, 135: 140–152
 - 40 Rajenahally V J, Henrik J, Matthias B. Green synthesis of nitriles using non-noble metal oxides-based nanocatalysts. *Nat Commun*, 2014, 5: 4123
 - 41 Ding X S, Wu C C, Wang Y J. New reaction route for bio-based adiponitrile production: Towards the rational design of the reactants and reaction pathways (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 401–409 [丁晓璽, 鄒长城, 王延吉. 合成生物基己二腈新方法及其反应物和反应路径的理性设计. *科学通报*, 2020, 65: 401–409]
 - 42 Bojanowski J, Skrzyńska A, Albrecht A. Dearomatizative and decarboxylative reaction cascade in the aminocatalytic synthesis of 3,4-dihydrocoumarins. *Asian J Org Chem*, 2019, 8: 844–848
 - 43 Delatour T, Huertas-Pérez J F, Dubois M, et al. Thermal degradation of 2-furoic acid and furfuryl alcohol as pathways in the formation of furan and 2-methylfuran in food. *Food Chem*, 2020, 303: 125406
 - 44 Ren G, Wang G, Mei H, et al. A theoretical insight into furfural conversion catalyzed on the Ni(111) surface. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 23685–23696
 - 45 Wang Z, Scheuring M, Mabin M, et al. Renewable cyclobutane-1,3-dicarboxylic acid (CBDA) building block synthesized from furfural via photocyclization. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 8909–8917
 - 46 Gong B, Wang K, Zhang H Y, et al. Catalyst and process for the synthesis of adiponitrile via catalytic amination of 6-hydroxyhexanenitrile from ϵ -caprolactone. *Ind Eng Chem Res*, 2023, 62: 1338–1349
 - 47 Chen H, Xie K. Clean and direct production of acetylene—Coal pyrolysis in a H_2/Ar plasma jet. *Energy Sour*, 2002, 24: 575–580
 - 48 Dudzińska A. Analysis of sorption and desorption of unsaturated hydrocarbons: Ethylene, propylene and acetylene on hard coals. *Fuel*, 2019, 246: 232–243
 - 49 Huang X, Cheng D, Chen F, et al. The decomposition of aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis in hydrogen plasma: A density functional theory study. *Int J Hydrog Energy*, 2012, 37: 18040–18049
 - 50 Ma J, Su B, Wen G, et al. Pyrolysis of pulverized coal to acetylene in magnetically rotating hydrogen plasma reactor. *Fuel Process Technol*, 2017, 167: 721–729
 - 51 Andreikov E I, Titushkin V A. Research on the processing of coal tar and raw benzene at AO VUKhIN. *Coke Chem*, 2021, 64: 108–111
 - 52 Lolja S A. Extraction kinetics of montan wax with benzene and methanol. *Petro Sci Technol*, 2003, 21: 221–230
 - 53 Maloletnev A S, Smagulova N T, Kairbekov Z K, et al. Hydrogenation of the naphthalene fractions of coal tar from coal of the shubarkol deposit. *Solid Fuel Chem*, 2019, 53: 43–47
 - 54 Yan L J, Bai Y H, Kong X J, et al. Effects of alkali and alkaline earth metals on the formation of light aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2016, 122: 169–174
 - 55 Dros A B, Larue O, Reimond A, et al. Hexamethylenediamine (HMDA) from fossil- vs. bio-based routes: An economic and life cycle assessment comparative study. *Green Chem*, 2015, 17: 4760–4772
 - 56 Kumar R, Shah S, Paramita Das P, et al. An overview of caprolactam synthesis. *Catal Rev*, 2019, 61: 516–594
 - 57 Zhang Z, Fang L, Wang F, et al. Transforming inert cycloalkanes into α,ω -diamines by designed enzymatic cascade catalysis. *Angew Chem Int Edit*, 2023, 62: e202215935
 - 58 Betke T, Maier M, Gruber-Wölfler H, et al. Biocatalytic production of adiponitrile and related aliphatic linear α,ω -dinitriles. *Nat Commun*, 2018, 9: 5112
 - 59 Haas T, Krause R, Weber R, et al. Technical photosynthesis involving CO_2 electrolysis and fermentation. *Nat Catal*, 2018, 1: 32–39
 - 60 Gröger H. Hydroxy functionalization of non-activated C–H and C–C bonds: New perspectives for the synthesis of alcohols through biocatalytic processes. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53: 3067–3069
 - 61 Rodgers S, Meng F, Poulston S, et al. Renewable butadiene: A case for hybrid processing via bio- and chemo-catalysis. *J Clean Prod*, 2022, 364:

132614

- 62 Haque M E, Gupta T K, Nazier P, et al. Techno-economic analysis of an integrated process plant for the production of 1,3-butadiene from natural gas. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 11187–11201
- 63 Kim S, Lee N, Lee J. Pyrolysis for nylon 6 monomer recovery from teabag waste. *Polymers*, 2020, 12: 2695
- 64 Yang W, Jung S, Lee J, et al. Selective recovery of caprolactam from the thermo-catalytic conversion of textile waste over γ -Al₂O₃ supported metal catalysts. *Environ Pollut*, 2023, 329: 121684
- 65 Eimontas J, Striūgas N, Zakarauskas K, et al. Catalytic thermal conversion of waste fishing nets for a higher added value energy products generation and caprolactam recovery. *Fuel*, 2023, 334: 126735
- 66 Deng Y, Ma L, Mao Y. Biological production of adipic acid from renewable substrates: Current and future methods. *Biochem Eng J*, 2016, 105: 16–26
- 67 Kobayashi S. Green polymer chemistry: New methods of polymer synthesis using renewable starting materials. *Struct Chem*, 2017, 28: 461–474
- 68 Tschan M J L, Brulé E, Haquette P, et al. Synthesis of biodegradable polymers from renewable resources. *Polym Chem*, 2012, 3: 836–851
- 69 Lee D H, Kim H S. Catalytic cyclohexene oxidation in the nano channels of a copper silicate material. *Appl Catal A-Gen*, 2019, 574: 71–78
- 70 Chen C, Cao Y, Wu X, et al. Energy saving and environment-friendly element-transfer reactions with industrial application potential. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 1078–1082
- 71 Zhang X, Zuo T, Yu L. Ag/Se-catalyzed selective epoxidation of β -ionone with molecular oxygen. *ChemistrySelect*, 2022, 7: e202203514
- 72 Chen X, Mao J, Liu C, et al. An unexpected generation of magnetically separable Se/Fe₃O₄ for catalytic degradation of polyene contaminants with molecular oxygen. *Chin Chem Lett*, 2020, 31: 3205–3208
- 73 Millimaci A M, Meador R I L, Dampf S J, et al. Metal free amino-oxidation of electron rich alkenes mediated by an oxoammonium salt. *Israel J Chem*, 2021, 61: 322–326
- 74 Chen Y, Chen C, Liu Y, et al. Probing the effect of nitrate anion in CAN: An additional opportunity to reduce the catalyst loading for aerobic oxidations. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 108489
- 75 Wang T, Jing X, Chen C, et al. Organoselenium-catalyzed oxidative C=C bond cleavage: A relatively green oxidation of alkenes into carbonyl compounds with hydrogen peroxide. *J Org Chem*, 2017, 82: 9342–9349
- 76 Brazdil J F. The legacy and promise of heterogeneous selective oxidation and ammoxidation catalysis. *Catal Today*, 2021, 363: 55–59
- 77 Dong Y, Li T, You X, et al. A novel approach to synthesize dichlorobenzonitriles by selective ammoxidation. *Res Chem Intermed*, 2022, 48: 1151–1158
- 78 Trifirò F. Some history on the new ways of synthesis of nitriles. *Catal Today*, 2021, 363: 10–14
- 79 Zhang D, Huang Y, Zhang E, et al. Pd/Mn bimetallic relay catalysis for aerobic aldoxime dehydration to nitriles. *Adv Synth Catal*, 2018, 360: 784–790
- 80 Li W, Wang F, Shi Y, et al. Polyaniline-supported tungsten-catalyzed oxidative deoximation reaction with high catalyst turnover number. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 107505
- 81 Deng X, Qian R, Zhou H, et al. Organotellurium-catalyzed oxidative deoximation reactions using visible-light as the precise driving energy. *Chin Chem Lett*, 2021, 32: 1029–1032
- 82 Zheng Y, Wu A, Ke Y, et al. Recent advances on deoximation: From stoichiometric reaction to catalytic reaction. *Chin Chem Lett*, 2019, 30: 937–941
- 83 Yang H, Wu Y, Zhuang Z, et al. Factors affecting the catalytic performance of nano-catalysts. *Chin J Chem*, 2022, 40: 515–523
- 84 Zeng Z, Chen Y, Zhu X, et al. Polyaniline-supported nano metal-catalyzed coupling reactions: Opportunities and challenges. *Chin Chem Lett*, 2023, 34: 107728
- 85 Chen Y, Yu L, Zhou H. Fluorine-enhanced catalytic activity of polyaniline-supported copper nanoparticles in Buchwald-hartwig couplings of pyrimidin-2-amines. *J Phys Chem C*, 2022, 126: 17084–17092
- 86 Gandhi C P, Garg R, Eddy N O. Application of biosynthesized nano-catalyst for biodiesel synthesis and impact assessment of factors influencing the yield. *NanoSyst-Phys Chem Math*, 2021, 12: 808–817
- 87 Giamello E, Pacchioni G. Applied vs. fundamental research in heterogeneous photocatalysis: Problems and perspectives. An introduction to “physical principles of photocatalysis”. *J Phys-Condens Matter*, 2020, 32: 360301
- 88 Guo Q, Zhou C, Ma Z, et al. Fundamentals of TiO₂ photocatalysis: Concepts, mechanisms, and challenges. *Adv Mater*, 2019, 31: 1901997
- 89 Qiu X, Zhang Y, Zhu Y, et al. Applications of nanomaterials in asymmetric photocatalysis: Recent progress, challenges, and opportunities. *Adv Mater*, 2021, 33: 2001731
- 90 Wang G, Zhang Z, Zhang Y Y, et al. Editorial: Photocatalysis and electrocatalysis for energy conversion. *Front Chem*, 2023, 10: 1128243

-
- 91 Gao P, Wang G, Zhou L. Luminescent sulfur quantum dots: Synthesis, properties and potential applications. [ChemPhotoChem](#), 2020, 4: 5235–5244
- 92 Haug W K, Moscarello E M, Wolfson E R, et al. The luminescent and photophysical properties of covalent organic frameworks. [Chem Soc Rev](#), 2020, 49: 839–864
- 93 Sharma S, Umar A, Sood S, et al. Photoluminescent C-dots: An overview on the recent development in the synthesis, physiochemical properties and potential applications. [J Alloys Compd](#), 2018, 748: 818–853
- 94 Hao M, Li Z. Visible light-initiated synergistic/cascade reactions over metal-organic frameworks. [Sol RRL](#), 2021, 5: 2000454
- 95 Li J, Yang S, Wu W, et al. Palladium-catalyzed cascade cyclization/alkynylation reactions. [Chem Asian J](#), 2019, 14: 4114–4128
- 96 Wu D, Lei X. Enzymatic cascade reactions for the efficient synthesis of natural products. [Tetrahedron](#), 2022, 127: 133099

Summary for “非石油原料合成己二腈研究进展”

Progress on non-petroleum-based synthesis of adiponitrile

Ying Chen^{1,2}, Hongwei Zhou^{1*} & Lei Yu^{2*}¹ College of Biological, Chemical Sciences and Engineering, Jiaxing University, Jiaxing 314001, China;² School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, China* Corresponding authors, E-mail: zhouhw@zju.edu.cn; yulei@yzu.edu.cn

Adiponitrile is the precursor for nylon-66 production, and its synthesis relies heavily on petroleum resources. In recent years, fluctuating oil prices and geopolitical factors have caused huge uncertainty in adiponitrile supply, severely hindering the stable development of nylon-66 industry. Hence, scientists in China have been motivated to explore alternative synthesis routes from non-petroleum resources with independent intellectual property rights. This issue has been selected as one of the top ten industrial technology issues of the China Association for Science and Technology in 2022, reflecting the urgency and significance of the research topic.

Conventional adiponitrile synthesis methods generally suffer from high energy consumption and complex processes. Even after years of optimization, the most advanced direct cyanide method for butadiene still cannot avoid the problem of waste generation. Moreover, foreign corporations have accumulated extensive experiences through long-term deficit operations, which continuously improved the technology and reduced costs. Simply following existing processes can hardly make any breakthrough. Thus, completely new synthesis strategies must be developed to achieve the technological advancements. In recent years, a variety of new techniques such as microreactor synthesis, advanced catalyst design, and coproduction technology emerged, and they have provided novel ideas for the design of the new adiponitrile synthesis routes. Thus, it is necessary to comprehensively analyze the recent progresses to identify the core scientific challenges. By conducting fundamental research to tackle these problems, it is promising to transform the advanced but immature strategies into practical processes.

This paper comprehensively reviews the latest research progresses on adiponitrile synthesis from non-petroleum feeds, systematically summarizing various synthesis strategies based on renewable resources like biomass, coal and natural gas, as well as different methods employing enzymatic, electrochemical, and chemical catalysis to produce adiponitrile. The paper not only summarizes the corresponding reaction ways of each method, but also envisions multiple new pathways worth developing based on the advantages and limitations of current routes. It further explores the future research hotspots and application prospects in the field, and provides a comprehensive review and scientific support for developing novel adiponitrile synthesis methods. (1) Adiponitrile synthesis from biomass: This section reviews the reports on the synthesis of adiponitrile intermediates from cellulose and sugar and the direct electrochemical synthesis of adiponitrile from glutamic acid. Under this strategy, 5-hydroxymethylfurfural is an important intermediate for adiponitrile synthesis via condensation and amination reactions. Biomass can also generate C4 compounds like butadiene for subsequent adiponitrile synthesis. Although the present technologies suffer from the low yields and complex processes, there are sufficient space for improvements owing to the recent advances of biotechnologies. (2) Adiponitrile synthesis from coal: This section introduces the synthesis of adiponitrile from coal-based chemicals such as ϵ -caprolactone. There are also methods to produce acetylene from coal, being followed by the subsequent conversion to C4 and C6 compounds, and the cyanation reaction. These methods are relatively mature, but the issues of low product yield and solid waste generation still need to be addressed. (3) Adiponitrile synthesis through new resources: Alternative methods for adiponitrile synthesis using novel resources such as carbon dioxide, natural gas, and organic wastes may be developed in future. Solar energy can be employed to convert carbon dioxide into synthesis gas, which then leads to adiponitrile after steps of reactions. Similarly, natural gas can be employed to produce methanol, which is then converted into 1,3-butadiene for adiponitrile production. Thermally decomposing discarded nylon materials may also lead to the precursor for adiponitrile synthesis. These are environment-benign protocols.

adiponitrile, nylon-66, biomass, coal, renewable resourcesdoi: [10.1360/TB-2023-0607](https://doi.org/10.1360/TB-2023-0607)