



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

丁晓墅, 邬长城, 王延吉*

河北工业大学化工学院, 天津市本质安全化工技术重点实验室, 天津 300130

* 联系人, E-mail: yjwang@hebut.edu.cn

2019-07-19 收稿, 2019-09-18 修回, 2019-09-23 接受, 2019-12-10 网络版发表

摘要 针对己二腈传统生产工艺存在的污染环境、安全隐患大及原料不可持续等问题, 提出以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新方法. 采用吉布斯自由能、原子利用率、本质安全指数三参量表征反应的热力学可行性、原子经济性及本质安全性. 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; 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集成及其进一步和甲酸制己二腈反应集成. 通过多反应集成, 可以明显减小“三参量差”值, 接近理想化学反应. 理性设计的合成生物基己二腈新方法具有绿色和安全特征, 建立的反应三参量综合评价体系具有通用性.

关键词 生物基己二腈, 合成方法, 热力学, 原子利用率, 本质安全, 评价方法

己二腈是生产己二胺的重要原料. 己二胺主要用于聚己二酰己二胺(尼龙66)和1,6-己二异氰酸酯(hexamethylene diisocyanate, HDI)的生产. 尼龙66广泛应用于化纤和工程塑料行业. HDI是一种合成高档聚氨酯的重要原材料, 被广泛应用于高质量的汽车和工业涂料制备.

目前, 己二腈的工业生产技术主要包括己二酸氨化脱水法、丙烯腈电解二聚法、丁二烯氢氰化法3种^[1-3]. 己二酸氨化脱水法对设备要求低, 但存在反应温度高(300~350°C)、副反应多及环境污染严重等问题. 由于市场竞争力差, 此方法正在被其他方法所取代. 丙烯腈电解二聚法的优势在于反应历程只有一步, 但存在对操作条件要求高、采用毒性和腐蚀性均较强的丙烯腈、污染严重及生产成本高等问题. 丁二烯氢氰化法中己二腈收率高、反应路线短、能耗低, 但存在采用剧毒氢氰酸为原料、络合物催化剂制备难度高、

回收和再生困难等问题.

由此可见, 目前工业生产己二腈工艺中, 存在的主要问题为使用剧毒原料而带来巨大安全隐患、污染严重且破坏生态环境等. 另外, 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, 生物质作为可再生资源而备受瞩目. 5-羟甲基糠醛(5-hydroxymethylfurfural, HMF)作为生物质资源的十大平台化合物之一, 由六碳糖催化转化获得, 是连接生物质原料和下游高附加值产品的重要分子^[4,5]. 如能利用5-羟甲基糠醛为原料生产己二腈, 不仅可解决石油资源日益匮乏带来的问题, 而且有助于解决现有生产方法存在的安全隐患和环境污染问题. 我们开辟了一条利用具有可持续性的替代化石资源制备己二腈的新途径, 如图1所示.

目前, 化学工业正在从早期的单一技术经济指标向以技术经济、环境友好及过程安全等三重指标并重

引用格式: 丁晓墅, 邬长城, 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

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, doi: [10.1360/TB-2019-0311](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0311)

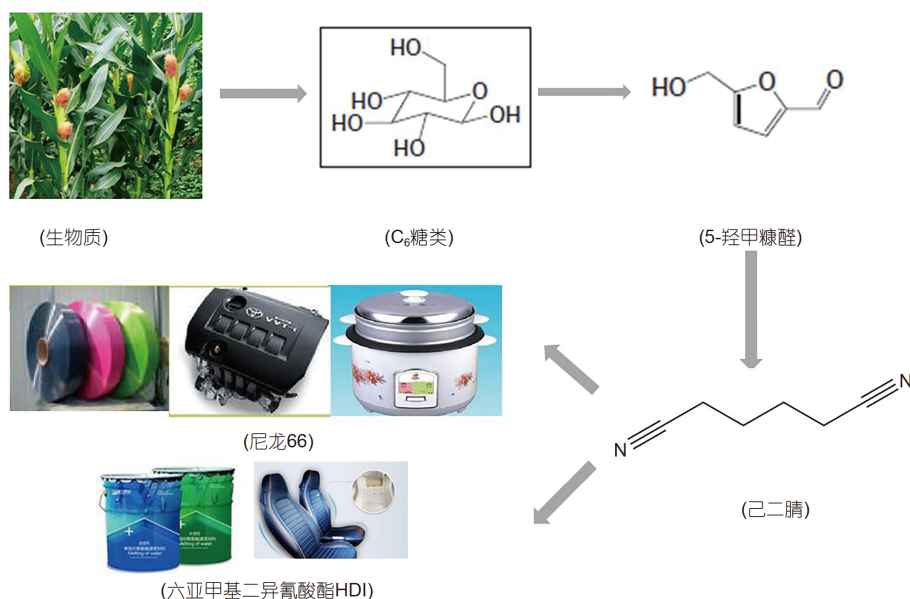


图1 以来源于生物质的5-羟甲基糠醛为原料合成己二腈

Figure 1 The synthesis of adiponitrile via 5-hydroxymethylfurfural from biomass resources as raw material

的目标发展^[6]。我们认为,一个新反应路线的提出应综合考虑3个因素,即每个化学反应的热力学可行性、原子经济性及本质安全性,并由此构建三参量综合评价体系模型,理论分析并确定适宜的反应物和反应路径。

1 合成生物基己二腈新方法

我们制备出了一类绿色、安全的离子液体型羟胺盐,解决了传统羟胺盐存在的污染环境 and 安全隐患大的问题^[7-9],并成功地将其用于苯胺、苯酚、己内酰胺等的绿色合成过程^[10,11]。此外,我们发现离子液体型羟胺盐在与苯甲醛、呋喃二甲醛反应合成苯甲腈、呋喃二甲腈的过程中表现出优异的性能^[12-14]。

为此,本文针对现有的己二腈工业生产和处于研究中的合成方法存在的问题,围绕绿色、安全、可持续的理念,提出以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新方法,如图2所示。该方法包括5-羟甲基糠醛与氮载体反应合成呋喃二甲腈(I)、呋喃二甲腈进一步与氢载体反应制己二腈(II)以及甲酸铵和5-羟甲基糠醛一步合成己二腈(III)3个反应过程。

对于5-羟甲基糠醛和氮载体合成呋喃二甲腈反应(I),氮载体包括离子液体型羟胺、氨及甲酸铵、氯化铵、碳酸铵等。对于呋喃二甲腈与氢载体合成己二腈反应(II),氢载体包括氢气、甲酸、甲醇、乙醇等。甲

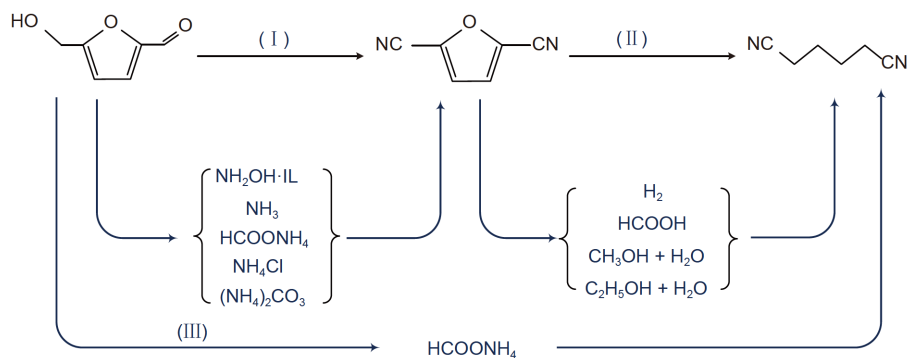


图2 以5-羟甲基糠醛为原料合成生物基己二腈的新方法

Figure 2 The new routes of adiponitrile synthesized from 5-hydroxymethylfurfural

酸铵和5-羟甲基糠醛可以一步合成己二腈(Ⅲ)。具体化学反应式如图3所示。

2 合成己二腈各反应热力学可行性分析

采用Aspen Plus软件计算反应热力学。通过分子结构估算非在库物质的物性数据,由平衡反应器(REquil)模块计算吉布斯自由能。

2.1 5-羟甲基糠醛和氮载体合成呋喃二甲腈反应

针对5-羟甲基糠醛与离子液体型羟胺盐(I-1)、氨(I-2)、甲酸铵(I-3)、氯化铵(I-4)和碳酸铵(I-5)合成呋喃二甲腈反应,计算了各个反应的吉布斯自由能与反应温度的关系,如图4所示。可以看出,在298.15~

1000 K范围内,以离子液体型羟胺盐(I-1)、甲酸铵(I-3)和碳酸铵(I-5)为氮源的合成呋喃二甲腈反应的吉布斯自由能均小于0,说明这3个反应在热力学上可自发进行。而氨(I-2)和氯化铵(I-4)在反应温度分别高于880, 717 K时,反应才可自发进行。

吉布斯自由能随温度变化曲线的斜率大小反映了各化学反应吉布斯自由能对温度的敏感性。氯化铵(I-4)的斜率最大,其次是甲酸铵(I-3),而其余3条曲线斜率基本一致,说明温度对平衡反应I-4的影响最为显著,其次是反应I-3,影响最小的为反应I-1, I-2, I-5。根据各反应吉布斯自由能的数值,可以推断出各反应在热力学上发生的难易程度。吉布斯自由能大小顺序为氯化铵(I-4)>氨(I-2)>离子液体型羟胺盐

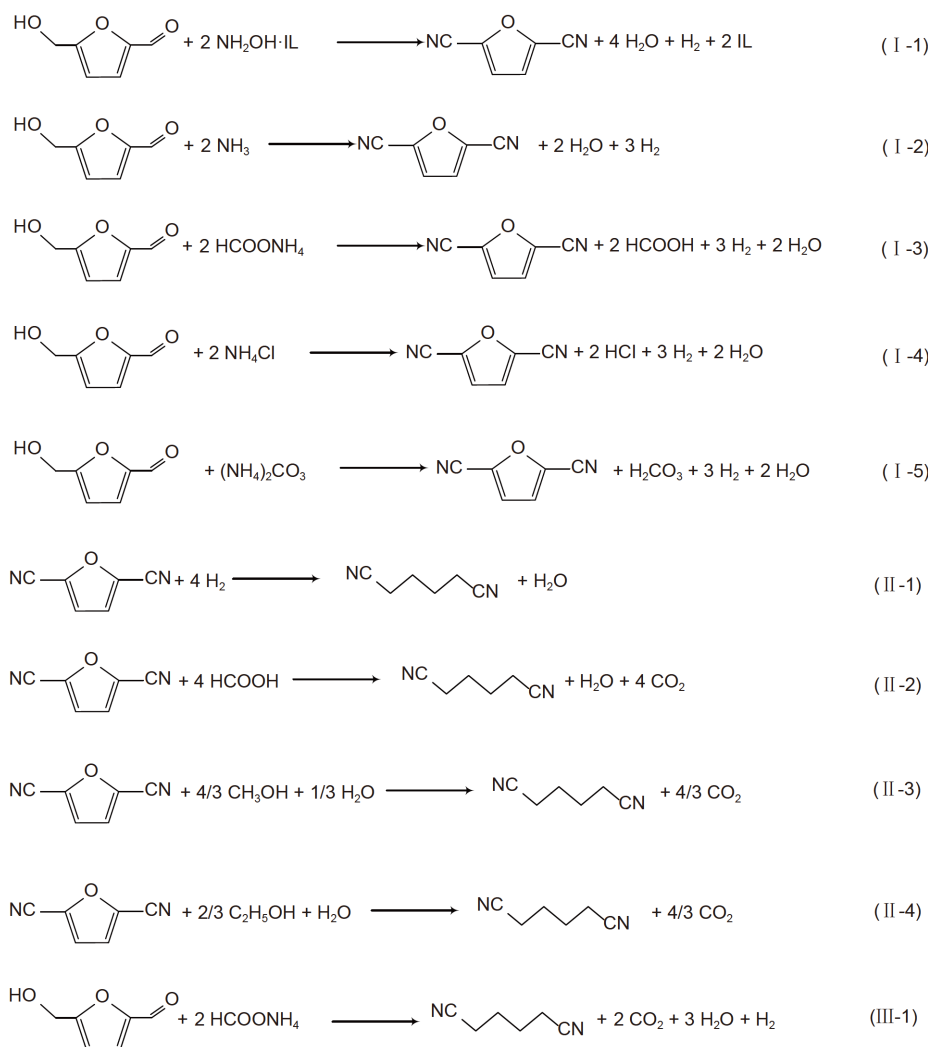


图3 5-羟甲基糠醛与氮载体、呋喃二甲腈与氢载体及甲酸铵与5-羟甲基糠醛一步法合成生物基己二腈的反应

Figure 3 The reactions of 5-hydroxymethylfurfural with various nitrogen carriers, furandicarbonitrile with various hydrogen carriers and 5-hydroxymethylfurfural with ammonium formate to synthesize adiponitrile

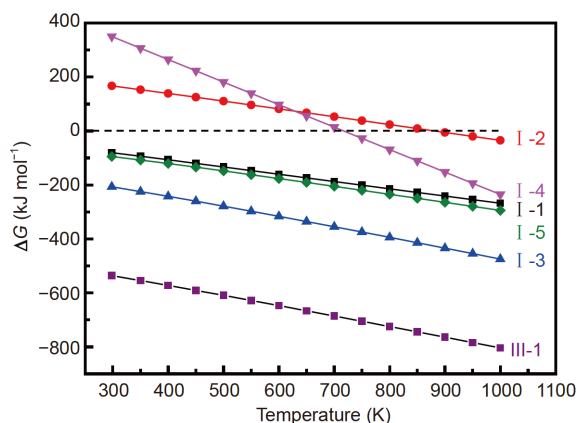


图4 5-羟甲基糠醛与氮载体合成呋喃二甲腈反应的吉布斯自由能。I-1: 离子液体型羟胺; I-2: 氨; I-3: 甲酸铵; I-4: 氯化铵; I-5: 碳酸铵; III-1: 甲酸铵

Figure 4 The Gibbs free energies of the reactions of furandicarbonitrile synthesized from 5-hydroxymethylfurfural with various nitrogen carriers. I-1: Hydroxylamine ionic liquid salts; I-2: Ammonia; I-3: Ammonium formate; I-4: Ammonium chloride; I-5: Ammonium carbonate; III-1: Ammonium formate

(I-1)>碳酸铵(I-5)>甲酸铵(I-3), 故甲酸铵为氮源的反应在热力学上最易发生, 其次是碳酸铵和离子液体型羟胺为氮源的反应。

2.2 呋喃二甲腈与氢载体合成己二腈反应

针对呋喃二甲腈加氢制己二腈反应, 计算了以氢气(II-1)、甲酸(II-2)、甲醇(II-3)及乙醇(II-4)等氢载体为反应物时的吉布斯自由能及其与反应温度的关系(图5)。氢气(II-1)、甲酸(II-2)、甲醇(II-3)和乙醇(II-4)为氢载体时的吉布斯自由能在298~1000 K范围内均小于0, 说明4个反应均可自发进行。氢气和甲酸为氢载体的反应吉布斯自由能随反应温度的变化更为敏感。

同样地, 根据各反应吉布斯自由能的数值, 可以推断出各反应在热力学上发生的难易程度。吉布斯自由能大小顺序为氢气(II-1)>乙醇(II-4)>甲醇(II-3)>甲酸(II-2), 故甲酸(II-2)为氢载体的反应在热力学上最易发生, 其次是甲醇和乙醇为氢载体的反应。

2.3 5-羟甲基糠醛和甲酸铵一步合成己二腈反应

甲酸铵既是氢载体又是氮载体, 具备合成己二腈所需的氢和氮元素, 为5-羟甲基糠醛一步法合成己二腈的工艺提供了可能。该反应吉布斯自由能随温度的变化见图4。在考察的反应温度范围内(298.15~1000 K), 反应的吉布斯自由能均小于0, 说明该反应可自发进行。

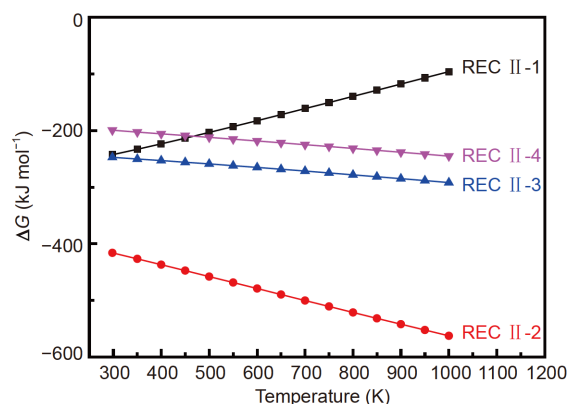


图5 呋喃二甲腈与氢载体制己二腈反应的吉布斯自由能。II-1: 氢气; II-2: 甲酸; II-3: 甲醇+水; II-4: 乙醇+水

Figure 5 The Gibbs free energies of the reactions of adiponitrile synthesized from furandicarbonitrile with various hydrogen carriers. II-1: Hydrogen; II-2: Formic acid; II-3: Methanol + H₂O; II-4: Ethanol + H₂O

3 合成己二腈各反应的原子经济性分析

原子利用率通常被用来衡量化学过程中的原子经济性。原子利用率越大, 反应的原子经济性越高。对于5-羟甲基糠醛和氮载体合成呋喃二甲腈的反应, 分别计算了离子液体型羟胺盐、氨、甲酸铵、氯化铵及碳酸铵为氮源的各反应的原子利用率(表1)。原子利用率高低排序为氨(I-2)>羟胺盐(I-1)>碳酸铵(I-5)>氯化铵(I-4)>甲酸铵(I-3)。对于呋喃二甲腈和氢载体合成己二腈反应, 原子利用率排序为乙醇(II-4)>甲醇(II-3)>甲酸(II-2)>氢气(II-1)。

表1 合成生物基己二腈各反应的原子利用率

Table 1 Atomic utilization rate for the reactions of the synthesis of adiponitrile

反应	原子利用率(%)
合成呋喃二甲腈反应	
5-羟甲基糠醛+羟胺(I-1)	61.5
5-羟甲基糠醛+氨(I-2)	73.8
5-羟甲基糠醛+甲酸铵(I-3)	46.8
5-羟甲基糠醛+氯化铵(I-4)	50.4
5-羟甲基糠醛+碳酸铵(I-5)	53.2
呋喃二甲腈加氢反应	
呋喃二甲腈+氢气(II-1)	85.7
呋喃二甲腈+甲酸(II-2)	35.8
呋喃二甲腈+甲醇(II-3)	64.8
呋喃二甲腈+乙醇(II-4)	64.8
5-羟甲基糠醛与甲酸铵一步合成己二腈反应(III-1)	42.9

二腈反应,分别计算了氢气、甲酸、甲醇及乙醇为氢载体的反应原子利用率(表1)。不同氢载体的反应原子利用率高低排序为氢气(Ⅱ-1)>甲醇(Ⅱ-3)=乙醇(Ⅱ-4)>甲酸(Ⅱ-2)。

从各反应的原子利用率可知,氨、羟胺盐为原料合成呋喃二甲腈反应的原子利用率高于甲酸铵、氯化铵及碳酸铵等铵盐;直接采用氢气的呋喃二甲腈加氢反应的原子利用率明显高于甲酸、甲醇及乙醇等氢载体;5-羟甲基糠醛与甲酸铵一步合成己二腈反应简化了反应步骤,原子利用率为42.9%。

4 合成己二腈各反应的本质安全性分析

2002年,Palaniappan等人^[15]开发出了一种工艺路线的本质安全和环境友好特性的I-safe指数方法,并对该方法进行了实证研究^[16],具有较好的应用效果。该方法以物质特性为中心,并考虑了基本的反应工艺条件,且由于该方法需要的工艺信息较少,特别适合在化学品工艺的初期开发阶段进行反应工艺路线的筛选。对己二腈反应路线的本质安全性分析,选择I-safe指数方法中的OSI指数作为筛选指标。

在OSI指数的计算过程中,各个次级指数的取值方法详见网址(<http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home>),取值越大,说明其安全性越差。取值所需要的化学品理化特性和安全性参数可以通过国际化学品安全规划署制作的国际化学品安全卡(<http://www.ilo.org/>

[dyn/icsc/showcard.home](http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.home))或其他专业技术机构获取,如英国Fisher Scientific公司的SDS查询系统(<https://www.fishersci.co.uk/gb/en/catal-og/search/sdshome.html>)。反应条件则根据前期研究摸索的实验条件和热力学计算结果所确定,其中所涉及的收率暂定以90%作为所有反应的共同基准。

参考OSI的定义,假设OSI为一个反应的总体安全指数,则通过各自的OSI指数来反映不同反应的安全性。本质安全指数OSI越小,则反应安全性越好。各反应的本质安全性指数的取值结果如表2所示。

由表2可以看出,对于5-羟甲基糠醛与氮载体合成呋喃二甲腈的反应体系,各反应的本质安全指数OSI大小排序为氯化铵(Ⅰ-4)=甲酸铵(Ⅰ-3)>氨(Ⅰ-2)碳酸铵(Ⅰ-5)>离子液体型羟胺盐(Ⅰ-1),说明氮载体为离子液体型羟胺盐的反应最为安全。对于呋喃二甲腈与氢载体合成己二腈反应体系,OSI大小排序为氢气(Ⅱ-1)>甲醇(Ⅱ-3)=乙醇(Ⅱ-4)>甲酸(Ⅱ-2),说明氢载体为甲酸的反应最为安全。另外,对于同时作为氮载体和氢载体的甲酸铵与5-羟甲基糠醛合成己二腈的一步反应,本质安全性指数OSI大于两步法(离子液体型羟胺、甲酸),说明两步法具有更高的本质安全性。

5 化学反应多元评价指标体系——“反应三参量评价法”

如前所述,对化学反应的热力学可行性、原子经

表2 反应的本质安全性指数表

Table 2 The intrinsic safety indices of the reactions

指数	反应Ⅰ-1	反应Ⅰ-2	反应Ⅰ-3	反应Ⅰ-4	反应Ⅰ-5	反应Ⅱ-1	反应Ⅱ-2	反应Ⅱ-3	反应Ⅱ-4	反应Ⅲ-1
Rt	1	3	3	3	3	2	1	2	2	3
Rp	0	0	0	0	0	3	0	2	2	2
Ry	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Rh	0	0	1	0	1	3	2	2	2	3
IRI	2	4	5	4	5	9	4	7	7	9
max(Nr)	0	0	0	1	0	1	1	1	1	1
max(Nf)	4	4	4	4	4	4	1	3	3	4
max(Nt)	1	3	4	4	1	4	4	4	4	4
max(Ne)	4	4	4	4	4	4	2	2	2	4
ICI	9	11	12	13	9	13	8	10	10	13
OSI	11	15	17	17	14	22	12	17	17	22
OCI	max(ICI)=max(9,8)=9									13
ORI	Σ(IRI)=2+4=6									9
OSI	15									22

济性及本质安全性等单一指标分别进行了计算和分析。但是,单一指标存在片面性,难以全面反映化学反应的性质。因此,需要建立能综合反映热力学可行性、原子经济性及本质安全性的指标体系。我们提出了反应“三参量综合评价体系”,三参量分别为反映热力学可行性的吉布斯自由能 ΔG^0 、反映原子经济性的原子利用率 AU 及反映本质安全性的本质安全指数 OSP 。

三参量($x_{\Delta G_i^0}, y_{AU_i}, z_{OSP_i}$)的数学形式中, $x_{\Delta G_i^0}$ 为反应 i 的吉布斯自由能与所有反应中的最小吉布斯自由能(热力学最为有利的反应)的绝对值之比, $x_{\Delta G_i^0} = \Delta G_i^0 / |\min(\Delta G_i^0)|$; y_{AU_i} 为反应 i 的原子利用率; z_{OSP_i} 为反应 i 的本质安全指数与所有反应中的最大本质安全指数(最不安全的反应)之比, $z_{OSP_i} = OSP_i' / \max(OSP_i')$ 。由此,可得到理想化学反应的三参量值(-1, 1, 0), 即 $x_{\Delta G_i^0} = -1$, 反应在热力学上最容易进行; $y_{AU_i} = 1$, 原子利用率为100%; $z_{OSP_i} = 0$, 没有安全隐患。

在理想化学反应三参量值的基础上, 定义化学反应三参量与理想化学反应三参量值的差 ΔR_i , 简称为“三参量差”, $\Delta R_i = \left[(x_{\Delta G_i^0} + 1)^2 + (y_{AU_i} - 1)^2 + z_{OSP_i}^2 \right]^{1/2}$ ($i=1, 2, \dots, R$)。即采用与理想反应的接近程度表征反应的综合性能, 并以此为判据, 为化学反应选择提供依据。 $\Delta R_i=0$ 时, 代表理想化学反应; ΔR_i 值越小, 说明越接近理想化学反应。在所研究的反应体系中, 选择 ΔR_i 值最小的反应, 从而确定反应物和反应路径。

5.1 氮载体和氢载体反应物的确定

化学反应三参量与理想化学反应三参量值的差 ΔR_i 计算结果如表3所示。在5-羟甲基糠醛与5种氮载体合成呋喃二甲腈的反应体系中, 离子液体型羟胺盐为氮载体的 ΔR_{I-1} 最小, 说明其合成呋喃二甲腈路线的综合性质最为有利; 在呋喃二甲腈和4种氢载体反应制备己二腈的反应体系中, 甲酸为氢载体的 ΔR_{II-2} 最小, 说明其合成己二腈最为有利; 5-羟甲基糠醛和甲酸铵一步合成己二腈反应路线的 ΔR_{III-1} 值也较小, 说明其具有一定优势。综上所述, 5-羟甲基糠醛合成呋喃二甲腈的适宜氮载体为离子液体型羟胺盐, 呋喃二甲腈合成己二腈的适宜氢载体为甲酸。

5.2 反应路径的确定

采用什么样的路径对5-羟甲基糠醛合成己二腈最为有利? 我们在确定氮载体离子液体型羟胺盐和氢载体甲酸的基础上, 理论设计了由如下反应构成的路径(图6)。

采用前述方法, 确定图6中各反应的标准吉布斯自由能、原子利用率及本质安全指数, 结果如表4所示。并在此基础上计算了化学反应三参量与理想化学反应三参量值的差 ΔR_i 。其中, 括号内为组成集成反应的反应路径, 数字为多步反应的三参数差均值。

多步反应的“三参量差”均值大小顺序基本与反应步数呈正相关, 即反应步骤越多, 均值越大。通过多反应集成, 减少反应步骤, 可以明显减小“三参量差”值。

表3 确定氮载体和氢载体反应物的“三参量差”计算结果

Table 3 The results using reaction's "three-parameter difference" to certify the nitrogen carrier and hydrogen carrier

反应	ΔG_{298}^0 (kJ mol ⁻¹)	AU	OSP	ΔR
R _{I-1} (NH ₄ OH·IL)	-80.5	0.615	11	1.06
R _{I-2} (NH ₃)	167	0.738	15	1.50
R _{I-3} (HCOONH ₄)	-207	0.468	17	1.12
R _{I-4} (NH ₄ Cl)	350	0.504	17	1.89
R _{I-5} ((NH ₄) ₂ CO ₃)	-94.7	0.532	14	1.14
R _{II-1} (H ₂)	-243	0.857	22	1.15
R _{II-2} (HCOOH)	-416	0.358	12	0.87
R _{II-3} (CH ₃ OH)	-247	0.648	17	1.01
R _{II-4} (C ₂ H ₅ OH)	-199	0.648	17	1.07
R _{III-1} (HCOONH ₄)	-536	0.429	22	1.15

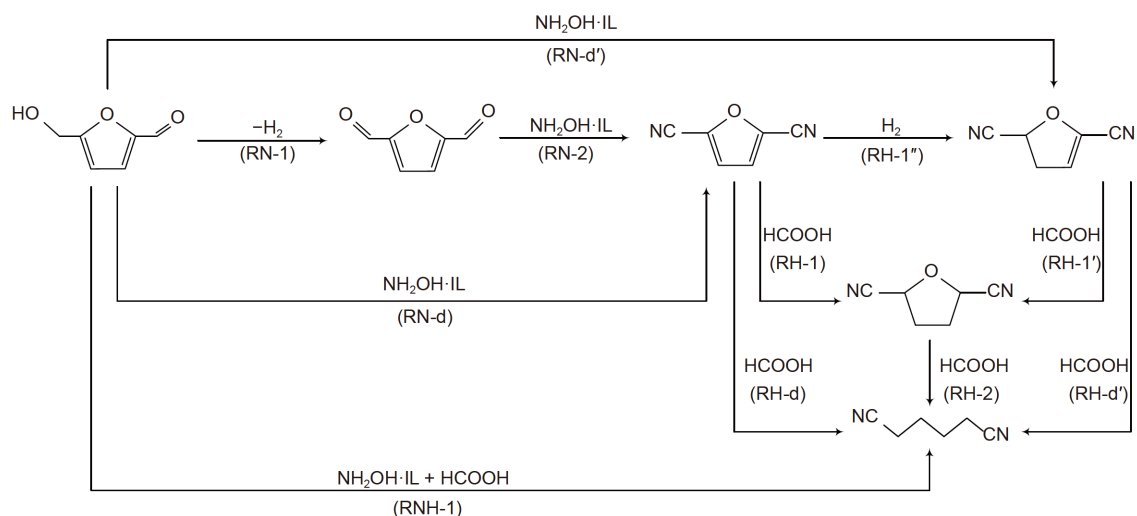


图 6 5-羟甲基糠醛、离子液体型羟胺和甲酸为原料合成生物基己二腈的可能反应路径

Figure 6 The possible route to synthesize bio-base adiponitrile from 5-hydroxymethylfurfural, hydroxylamine ionic liquid salts and formic acid

表 4 确定反应路径的“三参差”计算结果^{a)}

Table 4 The results of using reaction's “three-parameter difference” to certify the reaction routes

反应	ΔG_{298}^0 (kJ mol ⁻¹)	AU	OSI	ΔR
RN-1	126	0.984	12	1.35
RN-2	-206	0.621	6	0.77
RN-d (RN-1→RN-2, 1.06)	-80.5	0.615	11	1.06
RN-d' (RN-1→RN-2→RH-1'', 1.10)	-109	0.625	6	0.92
RH-1	-143	0.581	12	1.01
RH-1'	-71.4	0.735	11	1.03
RH-1''	-56.1	1.00	17	1.18
RH-2	-273	0.505	14	0.94
RH-d(RH-1→RH-2, 0.97)	-416	0.358	12	0.87
RH-d'(RH-1'→RH-2, 0.99)	-345	0.418	12	0.87
RNH-1 (RN-1→RN-2→RH-1''→RH-1'→RH-2, 1.06) (RN-1→RN-2→RH-1→RH-2, 1.06) (RN-1→RN-2→RH-1''→RH-d', 1.04) (RN-1→RN-2→RH-d, 1.00) (RN-d→RH-1→RH-2, 1.01) (RN-d'→RH-1'→RH-2, 0.97) (RN-d'→RH-d', 0.90) (RN-d→RH-d, 0.97)	-453	0.327	12	0.88

a) 括号内为组成集成反应的反应路径, 数字为多步反应的三参数差均值

使之更接近理想化学反应。亦即说明多步反应一步化不仅简化了反应步骤, 而且能解决热力学限制, 从源头上去除安全隐患及提高原子经济性等。

从反应路径看, 由5-羟甲基糠醛和离子液体型羟胺盐制二氢呋喃二甲腈(RN-d')及其进一步和甲酸反应制己二腈(RH-d')的三参数差均值最小。因此, 该合成己二

腈路径最为合适。而RN-d'和RH-d'是由相关反应构成的集成体系, 故关于这些反应的研究是实现反应集成的基础。

6 结论

采用吉布斯自由能、原子利用率和本质安全指数

这3个参量表征化学反应的热力学可行性、原子经济性及本质安全性,并构建具有通用性的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;反应路径为5-羟甲基糠醛和离子液体型羟胺盐制二氢呋喃二甲腈反应集成及其进一步和甲酸制己二腈反应集成.

参考文献

- 1 Zhu Y F, Gao L, Wen L Y, et al. A review of adiponitrile industrial production processes and associated atom economies (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1488–1501 [朱云峰, 郜亮, 温朗友, 等. 己二腈工业合成工艺的研究进展及原子经济量化分析. 科学通报, 2015, 60: 1488–1501]
- 2 Shi G L, Wang W Q, Duan J H, et al. Research progress of adiponitrile production technology (in Chinese). *Chem Ind Eng Prog*, 2016, 35: 2861–2868 [石广雷, 王文强, 段继海, 等. 己二腈生产技术的进展. 化工进展, 2016, 35: 2861–2868]
- 3 Feng S P, Cheng D G, Chen F Q, et al. Apparent kinetics of adipic acid ammoniation to adiponitrile (in Chinese). *J Chem Ind Eng*, 2015, 66: 3057–3063 [冯赛平, 程党国, 陈丰秋, 等. 己二酸氨化制己二腈的宏观动力学. 化工学报, 2015, 66: 3057–3063]
- 4 Bicker M, Hirth J, Vogel H. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub- and supercritical acetone. *Green Chem*, 2003, 5: 280–284
- 5 Bozell J J, Petersen G R. Technology development for the production of biobased products from biorefinery carbohydrates—The US Department of Energy’s “Top 10” revisited. *Green Chem*, 2010, 12: 539–554
- 6 Wang Y J, Li Z H, Wang S F, et al. Intrinsic Safety Catalytic Process (in Chinese). Beijing: Chemical Industry Press, 2018 [王延吉, 李志会, 王淑芳, 等. 本质安全催化工程. 北京: 化学工业出版社, 2018]
- 7 Wang Y J, Zhang D S, Xu Y Y, et al. A novel method to synthesize hydroxylamine. PRC Patent, CN103395757A, 2013-11-20
- 8 Wang Y J, Li Z H, Zhang D S, et al. A hydroxylamine ionic liquid salt and its preparing method. PRC Patent, CN103539742A, 2014-01-29
- 9 Li Z H, Yang Q S, Qi X D, et al. A novel hydroxylamine ionic liquid salt resulting from the stabilization of NH_2OH by a SO_3H -functionalized ionic liquid. *Chem Commun*, 2015, 51: 1930–1932
- 10 Li Z H, Yang Q S, Gao L Y, et al. Reactivity of hydroxylamine ionic liquid salts in the direct synthesis of caprolactam from cyclohexanone under mild conditions. *RSC Adv*, 2016, 6: 83619–83625
- 11 Li Z H, Qi X D, Gao L Y, et al. Application of hydroxylamine ionic liquid salts in hydroxylation of benzene to phenol with ammonium molybdate-copper chloride-ionic liquid system. *Chem Lett*, 2017, 46: 289–292
- 12 Wang Y J, Wang T T, Li Z H, et al. An environmentally friendly synthesis of benzonitrile. PRC Patent, CN108164433A, 2018-06-15
- 13 Wang Y J, Wang T T, Li Z H, et al. A one-step synthesis of benzonitrile from benzaldehyde and hydroxylamine ionic liquid salts, PRC Patent, CN107162932A, 2017-09-15
- 14 Li Z H, Wang T T, Qi X D, et al. Green synthesis of benzonitrile using ionic liquid with multiple roles as the recycling agent. *RSC Adv*, 2019, 9: 17631–17638
- 15 Palaniappan C, Srinivasan R, Halim I. A material-centric methodology for developing inherently safer environmentally benign processes. *Comput Chem Eng*, 2002, 26: 757–774
- 16 Palaniappan C, Srinivasan R, Tan R. Selection of inherently safer process routes: A case study. *Chem Eng Process*, 2004, 43: 647–653

Summary for “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”

New reaction route for bio-based adiponitrile production: Towards the rational design of the reactants and reaction pathways

Xiaoshu Ding, Changcheng Wu & Yanji Wang^{*}

Tianjin Key Laboratory of Inherent Safety Chemical Process, School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China

^{*} Corresponding author, E-mail: yjwang@hebut.edu.cn

Adiponitrile is a key precursor to synthesize hexamethylenediamine that is specifically used for the production of nylon 66 and hexamethylene diisocyanate (HDI). Both nylon 66 and HDI are dispensable to chemical industries: Nylon 66 is widely used for chemical fibers and engineering plastics, towards clothing, electrical appliances, automobiles, and military industry; while HDI is important for the synthesis of high-grade polyurethane for automotive and coatings industries. In addition, HDI is also used as a curing agent for rocket propellant, highlighting the significance of adiponitrile production.

Current production of adiponitrile mainly involves ammoniation-dehydration of adipic acid, electrolytic dimerization of acrylonitrile, or hydrocyanation of 1,3-butadiene. All of these involve high energy consumption processes that utilize highly toxic raw materials with unavoidable side reactions, leading to great concerns on cost, safety, environment and sustainability. Therefore, it is urgent to develop a novel, safe and green method for the synthesis of adiponitrile. On the other hand, it is of equal importance for modern chemical industry to evaluate if a synthetic route is not only economic but also environmentally benign, safe, and sustainable.

Herein, a novel synthetic strategy is designed for adiponitrile preparation using biomass resource of 5-hydroxymethylfurfural through a conversion reaction of intermediate furandicarbonitrile. This strategy can avoid the safety risks and pollution issues in the present adiponitrile production industry. More importantly, it is a green and sustainable process to produce adiponitrile, especially considering the increasing shortage of petroleum resources. More specifically, when the furandicarbonitrile was synthesized from 5-hydroxymethylfurfural and nitrogen carrier compounds, hydroxylamine ionic liquid salts was the best served nitrogen carrier compounds, followed by ammonium carbonate, ammonium formate, ammonia and ammonium chloride. If the adiponitrile was synthesized from furandicarbonitrile and hydrogen carrier compounds, formic acid was the best-served hydrogen carrier compounds, followed by methanol, ethanol and hydrogen. The another one-step reaction route using 5-hydroxymethylfurfural and ammonium formate as raw materials was dominant.

Besides, a “three-parameter evaluation system” is proposed for the first time and established, where Gibbs free energy, atom utilization efficiency, and intrinsic safety index determine the thermodynamic feasibility, atom economy, and reliability of chemical reactions, respectively. The synthetic strategy for bio-based adiponitrile production is evaluated by the “three-parameter evaluation system” and shows significantly reduced “three-parameter difference” value and is close to the ideal chemical reactions, when using hydroxylamine ionic liquid salts as the nitrogen carrier, formic acid as the hydrogen carrier, and integrating multi-reactions of 5-hydroxymethylfurfural and hydroxylamine ionic liquid salts and its further reaction with formic acid to produce adiponitrile.

Such a novel synthesis of bio-based adiponitrile from 5-hydroxymethyl furfural, hydroxylamine ionic liquid salts and formic acid is green and safe, while the established “three-parameter evaluation system” is versatile and paves a new route towards validating efficient chemical productions.

bio-based adiponitrile, synthetic route, thermodynamics, atomic utilization, intrinsic safety, evaluation method

doi: [10.1360/TB-2019-0311](https://doi.org/10.1360/TB-2019-0311)