(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 112794948 B
(45)授权公告日 2022.08.26

(21)申请号 202011622863.4
(22)申请日 2020.12.31
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 112794948 A
(43)申请公布日 2021.05.14
(73)专利权人 浙江大学
地址 310027 浙江省杭州市西湖区玉古路20号
专利权人 浙江新和成股份有限公司
山东新和成氨基酸有限公司
浙江新和成特种材料有限公司
(72)发明人 陈志荣 吴文彬 尹红 刘亚庆 查增仕 封智超 张庭兰 黄国东
(74)专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事务所(普通合伙) 11277
专利代理师 刘新宇 李茂家
(51)Int.Cl.
C08F 230/02(2006.01)
C08J 9/00(2006.01)
B01J 31/22(2006.01)
B01J 31/18(2006.01)
C07C 253/10(2006.01)
C07C 255/07(2006.01)
C07C 255/04(2006.01)
B01J 35/10(2006.01)
C08L 43/02(2006.01)
审查员 江意

权利要求书10页 说明书43页

(54)发明名称

多孔聚合物及其制备方法、催化剂以及己二腈的制备方法

(57)摘要

本发明涉及多孔聚合物及其制备方法、催化剂以及己二腈的制备方法。本发明的多孔聚合物,其孔隙容积为0.3～2.5cm^3/g;所述多孔聚合物包括具有第一孔径的孔以及具有第二孔径的孔,所述具有第一孔径的孔与具有第二孔径的孔的孔隙容积的比例为1～10:1,优选2～8:1,所述多孔聚合物由至少一种磷配体自聚或共聚而得到,且所述多孔聚合物的磷含量为1～5mmol/g。由本发明的多孔聚合物制成的多孔聚合物-镍催化剂,耐水性显著增加,可以减少磷配体消耗,省去原料除水、反应体系控水的步骤,大大节省了工艺设备投资。并且在用于丁二烯制备己二腈时,具有高催化活性、高反应选择性以及高线性度,且易于回收并循环套用。

CN 112794948 B

1.一种含有磷配体的多孔聚合物,其特征在于,所述多孔聚合物的孔隙容积为0.3～2.5cm^3/g;

所述多孔聚合物包括具有第一孔径的孔以及具有第二孔径的孔,所述具有第一孔径的孔与具有第二孔径的孔的孔隙容积的比例为1～10:1,

所述具有第一孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径小于10nm;所述具有第二孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径大于15nm;

所述多孔聚合物由至少一种磷配体共聚而得到,且所述多孔聚合物的磷含量为1～5mmol/g;

所述含有磷配体的多孔聚合物通过以下制备方法而得到,其中,在自由基引发剂的存在下,使至少一种所述磷配体在第一有机溶剂的存在下进行预聚合,得到预聚物,至少一种所述磷配体与所述第一有机溶剂的溶解度参数之差为1.0～2.5$[MPa]^{1/2}$;向所得到的预聚物添加第二有机溶剂,使第一和第二有机溶剂的混合溶剂的溶解度参数与所述预聚物的溶解度参数之差小于0.5$[MPa]^{1/2}$,使预聚物溶胀和固化。

2.根据权利要求1所述的含有磷配体的多孔聚合物,所述多孔聚合物的孔隙容积为0.5～2.0cm^3/g;所述具有第一孔径的孔与具有第二孔径的孔的孔隙容积的比例为2～8:1;

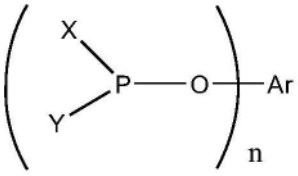
所述具有第一孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径为2～6nm;所述具有第二孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径大于20nm;

所述多孔聚合物的磷含量为1.7～3.9mmol/g。

3.根据权利要求1或2所述的含有磷配体的多孔聚合物,其中,所述多孔聚合物的BET比表面积为100～2000m^2/g。

4.根据权利要求3所述的含有磷配体的多孔聚合物,其中,所述多孔聚合物的BET比表面积为500～1700m^2/g。

5.根据权利要求1所述的含有磷配体的多孔聚合物,所述磷配体由以下通式(1)表示:



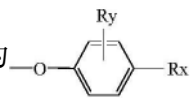
(1)

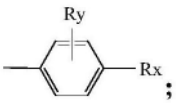
其中:n＝1～4;

Ar表示具有取代的芳环结构的基团;

X和Y相同或不同,且各自独立地表示芳氧基或含氮杂环基团,X和Y可以经由单键或亚甲基成环。

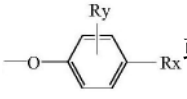
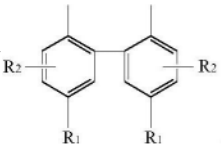
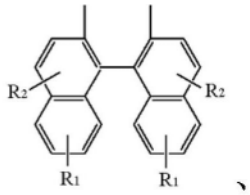
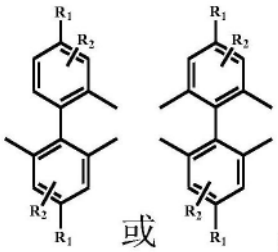
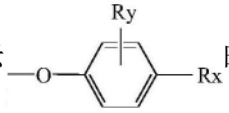
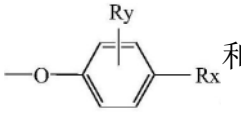
6.根据权利要求5所述的含有磷配体的多孔聚合物,通式(1)中:

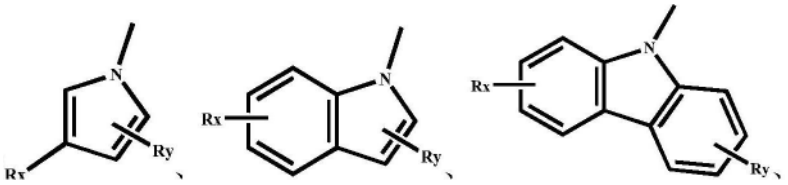
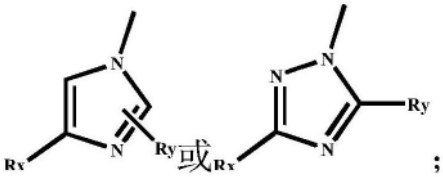
n为1时,所述磷配体为单齿磷配体,且X和Y均为 

,Ar为 

;

n为2～4时,所述磷配体为多齿磷配体,X和Y相同或不同,且各自独立地表示

 或含氮杂环基团；Ar为  、  、  条件是，当X和Y二者均表示  时，X和Y不成环；当X和Y二者均表示含氮杂环基团时，X与Y不成环或者经由单键或亚甲基成环；并且当X为  和Y为含氮杂环基团时，X与Y经由亚甲基成环；

所述含氮杂环基团为  、  ；

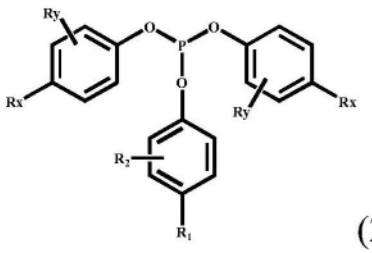
上述中，R_1选自氢原子、乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基或甲基丙烯酰基；

R_2选自氢原子、卤素原子、腈基、C_1～C_{10}的烷基、C_1～C_{10}的烷氧基、C_1～C_{10}的烷酰基、C_1～C_{10}的酯基或C_1～C_{10}的磺酸酯基；

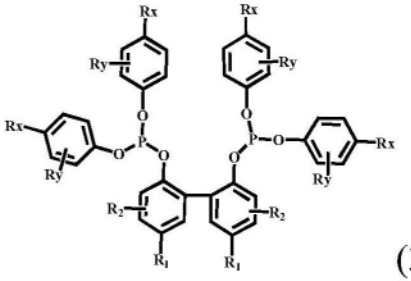
Rx选自氢原子、乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基或甲基丙烯酰基；

Ry选自氢原子、卤素原子、腈基、C_1～C_{10}的烷基、C_1～C_{10}的烷氧基、C_1～C_{10}的烷酰基、C_1～C_{10}的酯基或C_1～C_{10}的磺酸酯基。

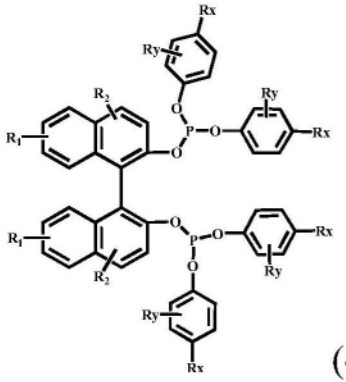
7.根据权利要求6所述的含有磷配体的多孔聚合物，其中，所述磷配体选自具有以下结构式(2)～(18)的化合物：



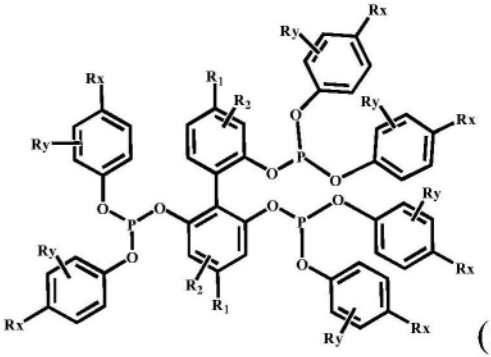
(2)



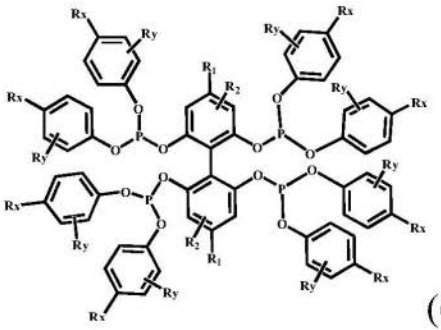
(3)



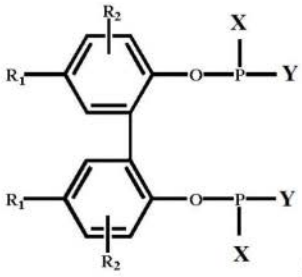
(4)



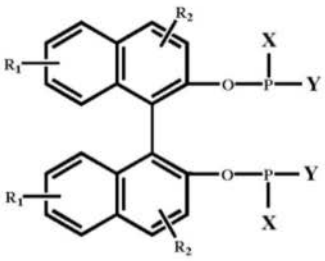
(5)



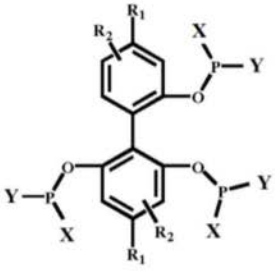
(6)



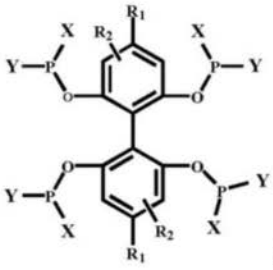
(7)



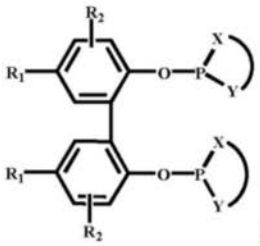
(8)



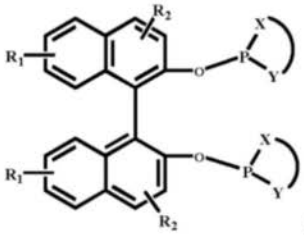
(9)



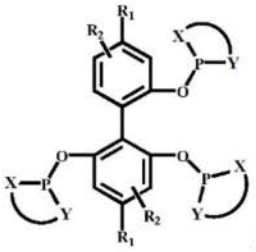
(10)



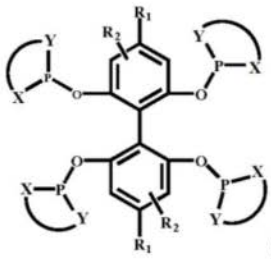
(11)



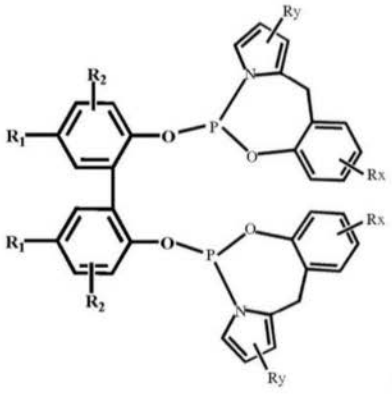
(12)



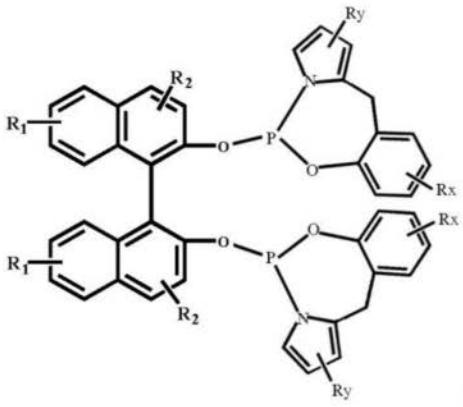
(13)



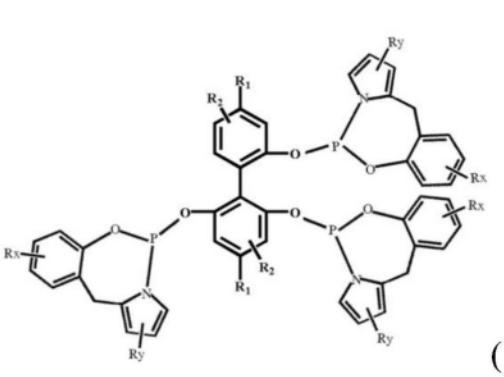
(14)



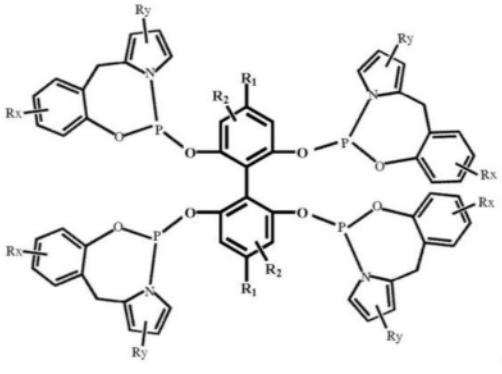
(15)



(16)



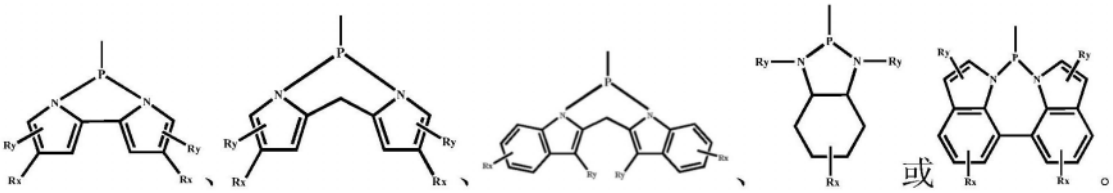
(17)



(18)

其中，R_1、R_2、Rx、Ry的定义均与通式(1)中的相同；并且X与Y相同，均表示含氮杂环基团。

8.根据权利要求5-7任一项所述的含有磷配体的多孔聚合物，所述磷配体中，X和Y二者均为含氮杂环基团且二者经由单键或亚甲基成环的结构部位选自以下任意一种：



9.根据权利要求1或2所述的含有磷配体的多孔聚合物，其中，所述多孔聚合物为由任意两种所述磷配体共聚而得到的无规共聚物，且两种磷配体之间的摩尔比为0.01～3:1。

10.根据权利要求9所述的含有磷配体的多孔聚合物，其中，所述两种磷配体之间的摩尔比为0.05～2.5:1。

11.根据权利要求1或2所述的含有磷配体的多孔聚合物，其中，所述多孔聚合物为由三种以上的任意所述磷配体共聚而得到的无规共聚物。

12.一种根据权利要求1～11任一项所述的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，在自由基引发剂的存在下，使至少一种所述磷配体在第一有机溶剂的存在下进行预聚合，得到预聚物，至少一种所述磷配体与所述第一有机溶剂的溶解度参数之差为1.0～2.5 $[MPa]^{1/2}$；向所得到的预聚物添加第二有机溶剂，使第一和第二有机溶剂的混合溶剂的溶解度参数与所述预聚物的溶解度参数之差小于0.5$[MPa]^{1/2}$，使预聚物溶胀和固化。

13.根据权利要求12所述的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，所述预聚合的温度为50～80℃，时间为2～10小时；所述溶胀和固化的温度为85～110℃下，时间为2～10小时。

14.根据权利要求12或13所述的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，使任意的二种所述磷配体共聚，二种所述磷配体的摩尔比为0.01～3:1。

15.根据权利要求14所述的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，二种所述磷配体的摩尔比为0.05～2.5:1。

16.根据权利要求12或13所述的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，使任意的三种以上的所述磷配体共聚。

17.根据权利要求12或13所述的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，所述自由基引发剂选自2,2’-偶氮二异丁腈和2,2’-偶氮双(2-甲基丙腈)中的至少一种。

18.根据权利要求12或13所述的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，所述第一

有机溶剂和第二有机溶剂相同或不同，且选自正戊烷、正己烷、正庚烷、十二烷、环己烷、乙酸异丁酯、苯甲腈、甲基异丁基酮、乙酸正丁酯、环戊烷、3-戊酮、对二甲苯、甲苯、甲基丙基酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯、三氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、乙酸甲酯、1,2-二氯乙烷、丙酮、环己酮、1,4-二氧六环、环戊酮、丙腈、乙醇、二甲亚砜、甲醇和水中的一种或多种。

19.一种多孔聚合物-镍催化剂，其包括含有磷配体的多孔聚合物、和零价镍，且所述零价镍的含量相对于所述催化剂的量为0.1～2mmol/g；

所述多孔聚合物的孔隙容积为0.3～2.5cm^3/g；

所述多孔聚合物包括具有第一孔径的孔以及具有第二孔径的孔，所述具有第一孔径的孔与具有第二孔径的孔的孔隙容积的比例为1～10:1，

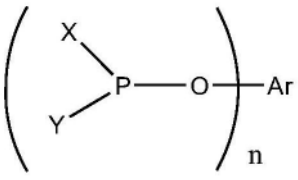
所述具有第一孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径小于10nm；所述具有第二孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径大于15nm；

所述多孔聚合物由至少一种磷配体自聚或共聚而得到，且所述多孔聚合物的磷含量为1～5mmol/g；

所述含有磷配体的多孔聚合物通过以下制备方法而得到，其中，在自由基引发剂的存在下，使至少一种所述磷配体在第一有机溶剂的存在下进行预聚合，得到预聚物，至少一种所述磷配体与所述第一有机溶剂的溶解度参数之差为1.0～2.5$[MPa]^{1/2}$；向所得到的预聚物添加第二有机溶剂，使第一和第二有机溶剂的混合溶剂的溶解度参数与所述预聚物的溶解度参数之差小于0.5$[MPa]^{1/2}$，使预聚物溶胀和固化。

20.根据权利要求19所述的多孔聚合物-镍催化剂，其中，所述多孔聚合物的BET比表面积为100～2000m^2/g。

21.根据权利要求19所述的多孔聚合物-镍催化剂，所述磷配体由以下通式(1)表示：



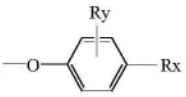
(1)

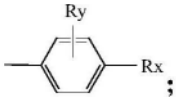
其中：n＝1～4；

Ar表示具有取代的芳环结构的基团；

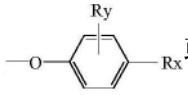
X和Y相同或不同，且各自独立地表示芳氧基或含氮杂环基团，X和Y可以经由单键或亚甲基成环。

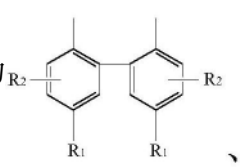
22.根据权利要求21所述的多孔聚合物-镍催化剂，通式(1)中：

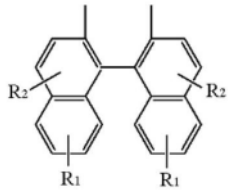
n为1时，所述磷配体为单齿磷配体，且X和Y均为 

，Ar为 

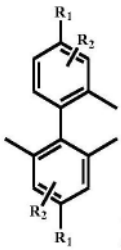
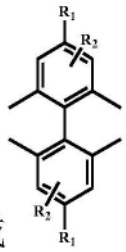
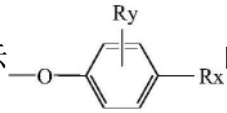
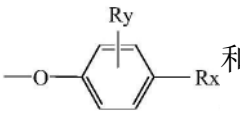
；

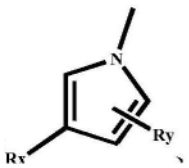
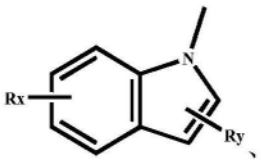
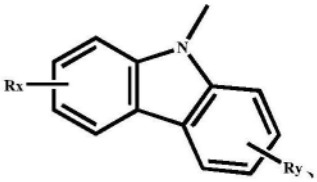
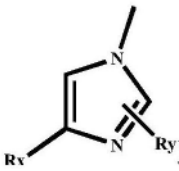
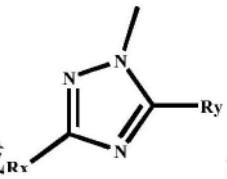
n为2～4时，所述磷配体为多齿磷配体，X和Y相同或不同，且各自独立地表示 

或含氮杂环基团；Ar为 

、 

、



或 ；条件是，当X和Y二者均表示  时，X和Y不成环；当X和Y二者均表示含氮杂环基团时，X与Y不成环或者经由单键或亚甲基成环；并且当X为  和Y为含氮杂环基团时，X与Y经由亚甲基成环；

所述含氮杂环基团为  、  、  、  或  ；

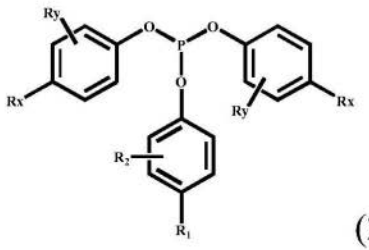
上述中，R_1选自氢原子、乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基或甲基丙烯酰基；

R_2选自氢原子、卤素原子、腈基、C_1～C_{10}的烷基、C_1～C_{10}的烷氧基、C_1～C_{10}的烷酰基、C_1～C_{10}的酯基或C_1～C_{10}的磺酸酯基；

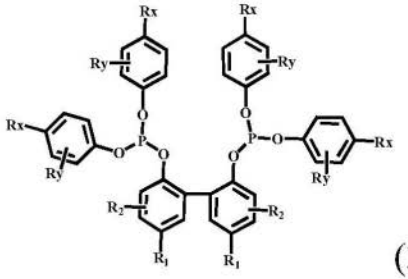
Rx选自氢原子、乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基或甲基丙烯酰基；

Ry选自氢原子、卤素原子、腈基、C_1～C_{10}的烷基、C_1～C_{10}的烷氧基、C_1～C_{10}的烷酰基、C_1～C_{10}的酯基或C_1～C_{10}的磺酸酯基。

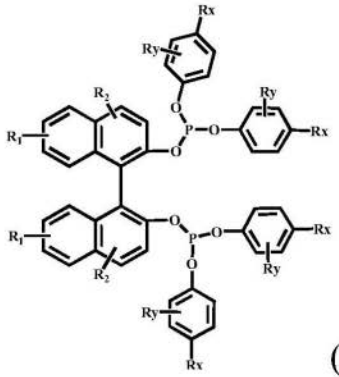
23.根据权利要求22所述的多孔聚合物-镍催化剂，其中，所述磷配体选自具有以下结构式(2)～(18)的化合物：



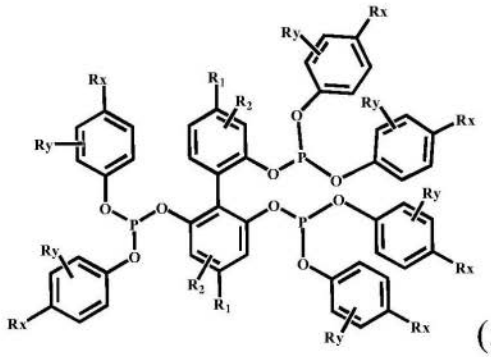
(2)



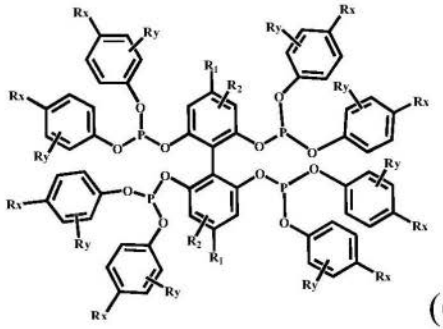
(3)



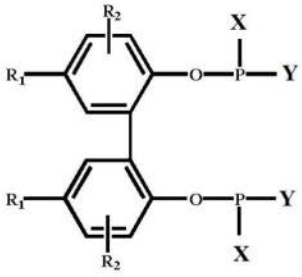
(4)



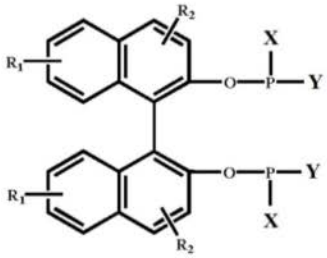
(5)



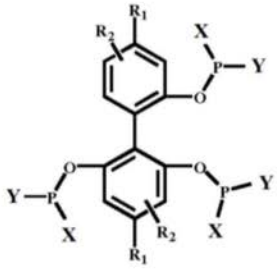
(6)



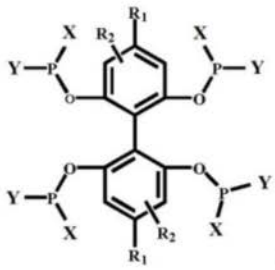
(7)



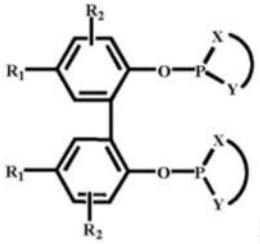
(8)



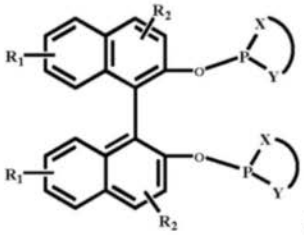
(9)



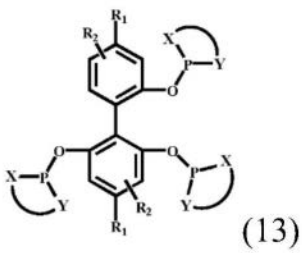
(10)



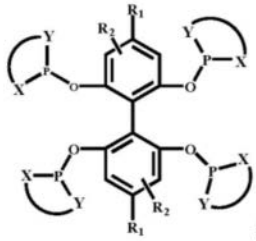
(11)



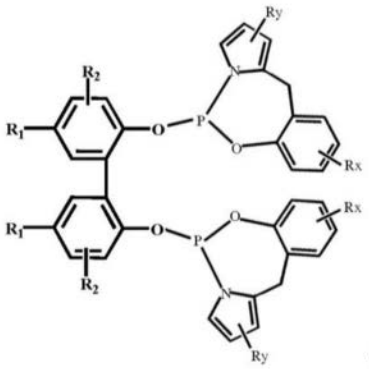
(12)



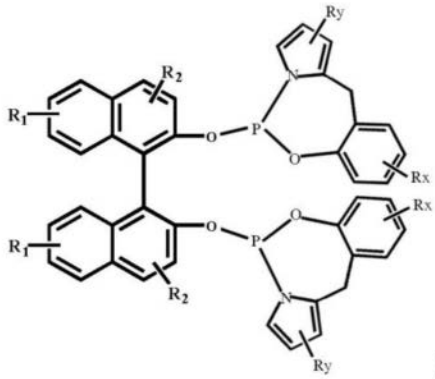
(13)



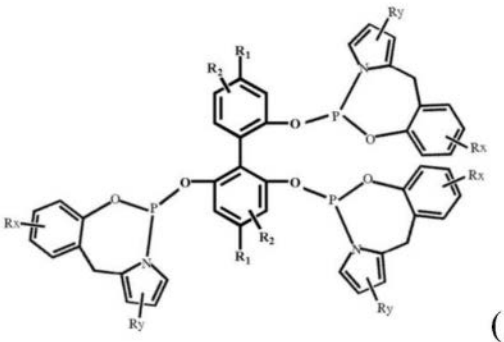
(14)



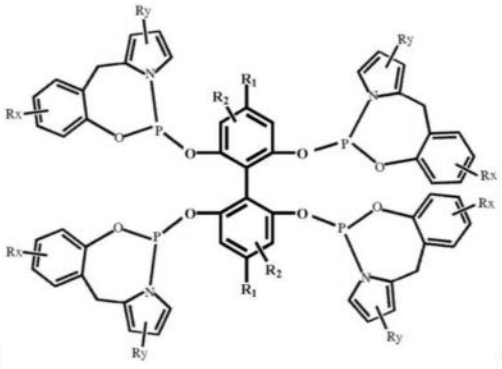
(15)



(16)



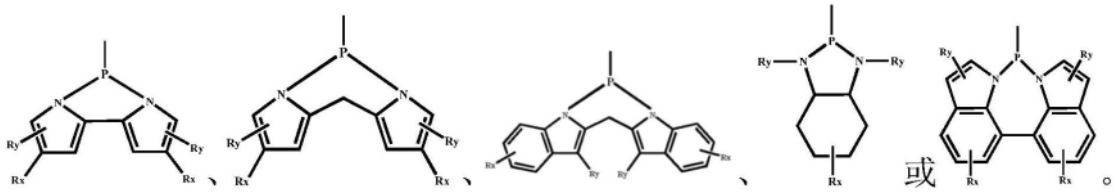
(17)



(18)

其中，R_1、R_2、Rx、Ry的定义均与通式(1)中的相同；并且X与Y相同，均表示含氮杂环基团。

24.根据权利要求21-23任一项所述的多孔聚合物-镍催化剂，所述磷配体中，X和Y二者均为含氮杂环基团且二者经由单键或亚甲基成环的结构部位选自以下任意一种：



25.根据权利要求19或20所述的多孔聚合物-镍催化剂，其中，所述多孔聚合物为由任意两种所述磷配体共聚而得到的无规共聚物，且两种磷配体之间的摩尔比为0.01～3:1。

26.根据权利要求19或20所述的多孔聚合物-镍催化剂，其中，所述多孔聚合物为由三种以上的任意所述磷配体共聚而得到的无规共聚物。

27.一种己二腈的制备方法，所述方法包括，在根据权利要求19-26任一项所述的多孔聚合物-镍催化剂的存在下，依次进行丁二烯的一次氢氰化反应、支化单腈的异构化反应和线性单腈的二次氢氰化反应。

28.根据权利要求27所述的己二腈的制备方法，其中，所述方法包括以下步骤：

(1)一次氢氰化反应

在所述催化剂存在下，使丁二烯和氢氰酸进行一次氢氰化反应，所述丁二烯与氢氰酸的摩尔比为1.0～1.5，所述氢氰酸的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为100～1:1，反应温度为60～140℃，反应压力为0.3～5.0Mpa；

(2)支化单腈的异构化反应

在所述催化剂存在下，使上述步骤(1)中获得的产物中分离出的支化单腈混合物进行异构化反应，其中，所述支化单腈混合物的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为300～20:1，反应温度为80～170℃，反应压力为0.3～5.0MPa；

(3)二次氢氰化反应

在所述催化剂存在下，使上述步骤(1)和(2)中得到产物中分离出的线性单腈混合物与氢氰酸进行二次氢氰化反应，其中，所述线性单腈混合物与氢氰酸的摩尔比为1.0～1.5，氢氰酸的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为1000～20:1，反应温度为30～120℃，反应压力为0.3～5.0MPa。

29.根据权利要求28所述的己二腈的制备方法，其中，在所述一次氢氰化反应中，所述氢氰酸的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为70～10:1；

在所述支化单腈的异构化反应中，所述支化单腈混合物的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为200～50:1；

在所述二次氢氰化反应中，所述氢氰酸的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为500～20:1。

30.根据权利要求27～29任一项所述的己二腈的制备方法，其中，所述二次氢氰化反应在促进剂的存在下进行，所述促进剂的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为0.05～2.5:1；所述促进剂为路易斯酸。

31.根据权利要求27～29中任一项所述的己二腈的制备方法，其中，所述制备方法还包括将所述多孔聚合物-镍催化剂循环套用，其包括以下方法(a)或者(b)：

(a)将至少部分所述多孔聚合物-镍催化剂随反应产物一起出料，经过滤分离、清洗后重新套用至下一批反应中；或者

(b)将至少部分所述多孔聚合物-镍催化剂不随反应产物一起出料，仍然留在反应体系里循环套用。

多孔聚合物及其制备方法、催化剂以及己二腈的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含有磷配体的多孔聚合物及其制备方法、多孔聚合物-镍催化剂以及己二腈的制备方法。具体而言，本发明涉及由至少一种磷配体自聚或共聚形成的多孔聚合物，该多孔聚合物与镍配位形成的催化剂能高效催化丁二烯氢氰化、支化单腈异构化及线性单腈二次氢氰化从而制备己二腈。

背景技术

[0002] 己二腈(ADN)，是一种重要的有机化工中间体，其为无色透明的油状液体，有轻微苦味，易燃，分子式为$NC(CH_2)_4CN$。在工业上己二腈主要用于加氢生产己二胺，再由己二胺和己二酸进行聚合反应而生产聚己二酰己二胺(尼龙66)。尼龙66的材质与尼龙6相比具有更好的强度、耐热性、结晶度、耐磨性和更低的吸水性，被广泛应用于汽车、机械工业、电子电器、精密仪器等领域。

[0003] 制备己二腈的工艺路线主要有丙烯腈电解二聚法、己二酸催化氨化法和丁二烯氢氰化法。其中，丁二烯氢氰化法是美国杜邦公司在丁二烯氯化氰化法的基础上开发而来。该方法克服了丁二烯氯化氰化法需要大规模的配套氯碱工程、严重的设备腐蚀等问题，相较于己二腈的其它制备方法，具有原料易得、成本低、能耗低、产品收率高等优势。丁二烯氢氰化法制备己二腈是目前全世界公认的最先进的己二腈生产工艺。

[0004] 对于丁二烯氢氰化法生产己二腈的工艺，寻求选择性更高、更、更稳定的催化剂类型及解决催化剂在反应体系里的循环回收问题是决定能否顺利产业化的关键。

[0005] 目前的现有技术中，公开了多种用于氢氰化反应的催化剂。

[0006] CN1387534A公开了用于以技术上简单且经济性的方式使不饱和有机化合物氢氰化的催化剂，该催化剂使用具有以下通式I的亚磷酸酯作为配体，还公开了过渡金属配合物催化剂，及它们的制备方法，以及作为催化剂的用途：

[0007] $P(O\text{-}R^1)_x(O\text{-}R^2)_y(O\text{-}R^3)_z(O\text{-}R^4)_p$ I。

[0008] CN1159799A公开了氢氰化方法及所用多配位亚磷酸酯和镍催化剂复合物。该氢氰化方法包括在Lewis酸、零价镍和选自具有特定结构的双齿亚磷酸酯配体的催化剂复合物存在下，将无环、脂肪族、单烯基不饱和化合物与HCN源反应。并且催化剂复合物主要由零价镍、和至少一种选自由特定结构表示的多配位亚磷酸酯配体组成。

[0009] WO1999052632A1公开了烯烃的氢氰化反应及非共轭2-烷基-3-单烯腈的异构化反应。并公开了二烯烃和烯烃化合物的氢氰化方法包括，在催化剂前体组合物的存在下使非环的脂族二烯烃化合物或非环的脂族烯烃与HCN源反应，所述催化剂前体组合物包含零价镍和选自至少一种具有特定结构的双齿磷酰胺配体。

[0010] 上述专利文献中记载的单齿亚磷酸酯、双齿亚磷酸酯或双齿亚磷酰胺配体与零价镍形成的配合物催化剂均可用于烯烃的氢氰化反应，并且也非常适用于丁二烯氢氰化法生产己二腈的反应体系中。但是由于上述催化剂均为均相催化体系，催化剂的后期分离与回收存在困难，因而相当大地增加了用于回收的成本。

[0011] 专利文献CN107207406A、CN1914160A、CN103189351A、CN1914154A、CN101043946A公开的技术中分别涉及通过液-液萃取的方法来回收磷配体催化剂的分离工艺。但是这些工艺均较为复杂，且有机磷配体存在容易水解的问题。而磷配体的水解又会进一步加剧催化剂分离与回收的困难，所以需要严格控制反应体系的含水量。尽管原料需要经过除水、干燥等预处理步骤，但是在反应过程中还是会存在少量的水，在进行了多批次的反应后水会逐渐地积聚，所以在反应过程中要进行一定的控水措施。因此，必然会增加一定的设备成本。

[0012] 非专利文献(“Boosting the hydrolytic stability of phosphite ligand in hydroformylation by the construction of superhydrophobic porous framework”，Yongquan Tang等人，Molecular Catalysis 474(2019)110408，第1～6页)中公开了用于内烯烃的氢甲酰化反应的催化剂。该催化剂包括Rh种类和使三(2-叔丁基-4-乙烯基-苯基)亚磷酸酯聚合得到的具有超疏水性多孔框架的聚合物。该催化剂具有提高的耐久性且容易回收和循环使用。

[0013] 但是，上述非专利文献仅记载了该催化剂在用于内烯烃的氢甲酰化反应时的优势，而未记载其是否适用于丁二烯的氢氰化反应，以及应用于丁二烯的氢氰化反应时的催化活性、反应选择性以及制成的产品己二腈的高的线性度。

发明内容

[0014] 发明要解决的问题

[0015] 为了解决上述现有技术中存在的问题，本发明提供一种含有磷配体的多孔聚合物及其制备方法、多孔聚合物-镍催化剂、以及己二腈的制备方法。该多孔聚合物-镍催化剂能高效催化丁二烯氢氰化制备己二腈，具有高的催化活性、高反应选择性，以及在反应中的高的线性度，且通过简单的过滤分离即可回收进行循环套用。

[0016] 用于解决问题的方案

[0017] 本发明提供了一种含有磷配体的多孔聚合物，所述多孔聚合物的孔隙容积为0.3～2.5cm^3/g，优选0.5～2.0cm^3/g；

[0018] 所述多孔聚合物包括具有第一孔径的孔以及具有第二孔径的孔，所述具有第一孔径的孔与具有第二孔径的孔的孔隙容积的比例为1～10:1，优选2～8:1，

[0019] 所述具有第一孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径小于10nm、优选2～6nm；所述具有第二孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径大于15nm、优选大于20nm；

[0020] 所述多孔聚合物由至少一种磷配体自聚或共聚而得到，且所述多孔聚合物的磷含量为1～5mmol/g，优选1.7～3.9mmol/g。

[0021] 本发明还提供了一种根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，在自由基引发剂的存在下，使至少一种所述磷配体自聚或共聚。

[0022] 本发明还提供了一种多孔聚合物-镍催化剂，其包括根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物、和零价镍，且所述零价镍的含量相对于所述催化剂的量为0.1～2mmol/g。

[0023] 本发明还提供了一种己二腈的制备方法，所述方法包括，在根据本发明提供的多孔聚合物-镍催化剂的存在下，依次进行丁二烯的一次氢氰化反应、支化单腈的异构化反应

和线性单腈的二次氢氰化反应。

[0024] 发明的效果

[0025] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物，具有超疏水性，使用由该多孔聚合物与镍形成的多孔聚合物-镍催化剂，耐水性显著增加，可以减少磷配体消耗，可以省去原料除水、反应体系控水的步骤，大大节省了工艺设备投资。

[0026] 根据本发明提供的多孔聚合物-镍催化剂，其在用于丁二烯一次氢氰化、支化单腈的异构化和线性单腈的二次氢氰化反应时，具有高催化活性、高反应选择性，且易于回收并循环套用，丁二烯一次氢氰化和线性单腈二次氢氰化两步反应的线性度均可达到87.5％以上。由于高线性度的实现，可从工艺上大幅减少支化单腈产物的量，从而显著降低设备投资和分离能耗成本。

[0027] 本发明提供的多孔聚合物-镍催化剂，为非均相催化剂，具有高的耐水解性，通过简单分离即可实现催化剂在反应体系里的循环套用，简化催化剂分离回收步骤，而且催化剂套用次数大幅度增加，减少催化剂成本。

具体实施方式

[0028] 以下对本发明的具体实施方式进行进一步详细地说明。

[0029] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物，所述多孔聚合物包括具有第一孔径的孔以及具有第二孔径的孔，所述具有第一孔径的孔与具有第二孔径的孔的孔隙容积的比例为1～10:1，优选2～8:1，

[0030] 所述具有第一孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径小于10nm、优选2～6nm；所述具有第二孔径的孔采用氮吸附法利用NLDFT模型而测量的孔径大于15nm、优选大于20nm；

[0031] 所述多孔聚合物由至少一种磷配体自聚或共聚而得到，且所述多孔聚合物的磷含量为1～5mmol/g，优选1.7～3.9mmol/g。

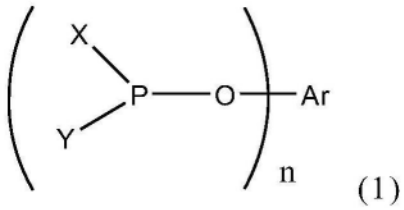
[0032] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物，较小的孔径(＜10nm，优选2～6nm)有利于增加孔隙容积和比表面积，在氢氰化反应时则可通过微孔的限制作用改变催化剂空间结构，增加产物的线性度；较大的孔径(＞15nm，优选大于20nm)有利于反应物和产物的输送和内扩散，提高磷原子的利用率，增加反应速度，提高催化剂的活性。由本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物与镍形成的催化剂尤其有利于线性己二腈的制备，可以增加产物的线性度，并且催化活性较高。因而，本发明的含有磷配体的多孔聚合物的孔隙容积分布应当为，＜10nm的孔与＞15nm的孔的孔隙容积的比例为1～10:1，优选2～8:1。

[0033] 并且，在优选情况下，本发明的多孔聚合物的BET比表面积为100～2000m^2/g，优选为500～1700m^2/g。

[0034] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物，多孔聚合物的孔隙容积在上述范围内，能够有利于提供反应场所，且有利于实现反应物与生成物的进出平衡。

[0035] 此外，本发明的多孔聚合物的BET比表面积在上述范围，使得单位体积的催化位点多，更有利于提升整体的催化效果。

[0036] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物，所述磷配体由以下通式(1)表示：

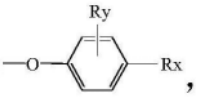
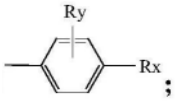
[0037] 

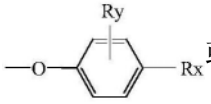
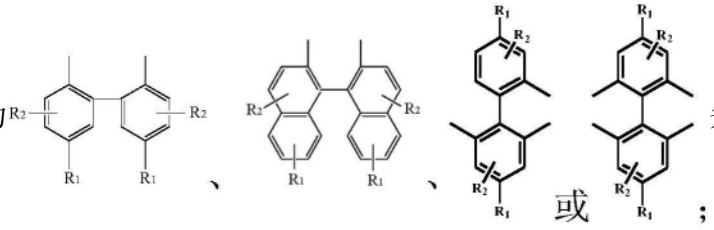
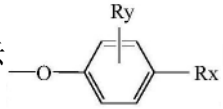
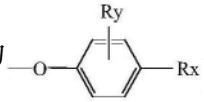
(1)

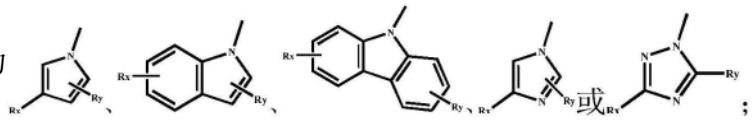
[0038] 其中:n=1～4;

[0039] Ar表示具有取代的芳环结构的基团;

[0040] X和Y相同或不同,且各自独立地表示芳氧基或含氮杂环基团,X和Y可以经由单键或亚甲基成环。

[0041] 通式(1)中:n为1时,所述磷配体为单齿磷配体,且X和Y均为  ,Ar为  ;

[0042] n为2～4时,所述磷配体为多齿磷配体,X和Y相同或不同,且各自独立地表示  或含氮杂环基团;Ar为  条件是,当X和Y均表示  时,X和Y不成环;当X和Y二者均表示含氮杂环基团时,X与Y不成环或者经由单键或亚甲基成环;并且当X为  和Y为含氮杂环基团时,X与Y经由亚甲基成环;

[0043] 所述含氮杂环基团为  ;

[0044] 上述中,R_1选自氢原子、乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基或甲基丙烯酰基;

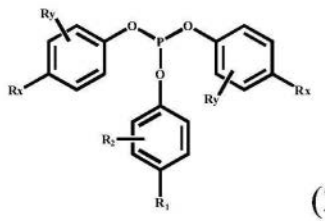
[0045] R_2选自氢原子、卤素原子、腈基、C_1～C_{10}的烷基、C_1～C_{10}的烷氧基、C_1～C_{10}的烷酰基、C_1～C_{10}的酯基或C_1～C_{10}的磺酸酯基;

[0046] Rx选自氢原子、乙烯基、丙烯基、丙烯酰基、丙烯酸酯基或甲基丙烯酰基;

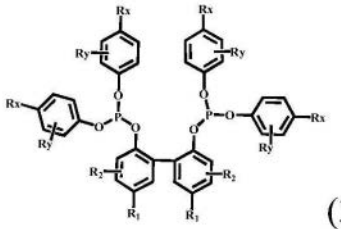
[0047] Ry选自氢原子、卤素原子、腈基、C_1～C_{10}的烷基、C_1～C_{10}的烷氧基、C_1～C_{10}的烷酰基、C_1～C_{10}的酯基或C_1～C_{10}的磺酸酯基。

[0048] 在优选情况下,所述磷配体选自具有以下结构式(2)～(18)的化合物:

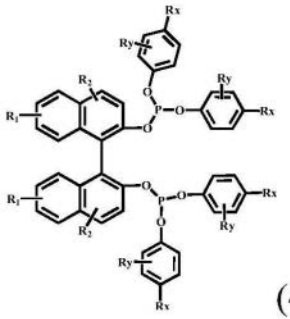
[0049]



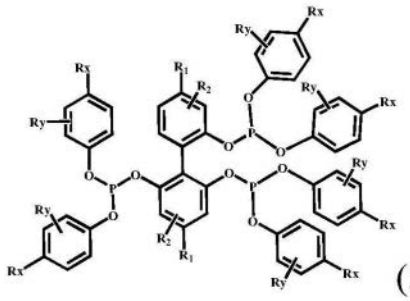
(2)



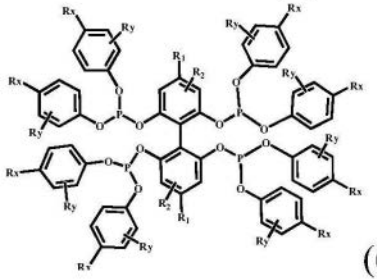
(3)



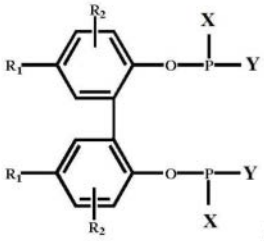
(4)



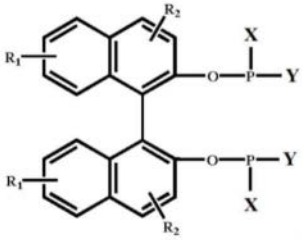
(5)



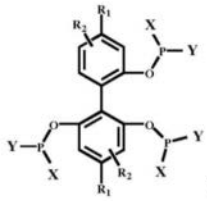
(6)



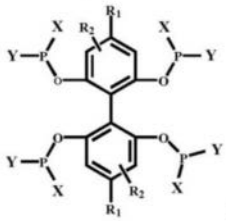
(7)



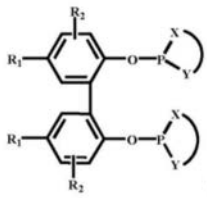
(8)



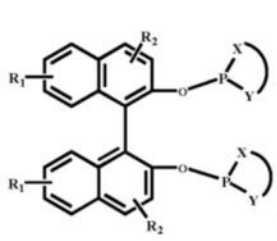
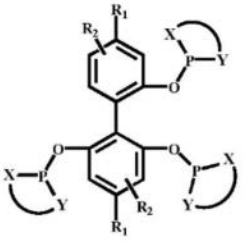
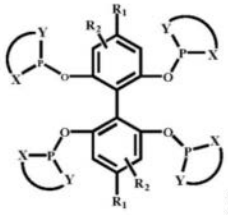
(9)

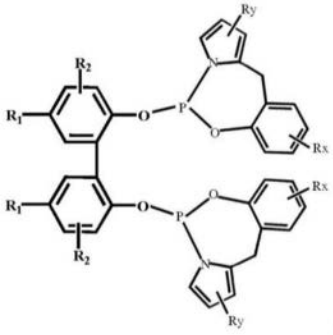
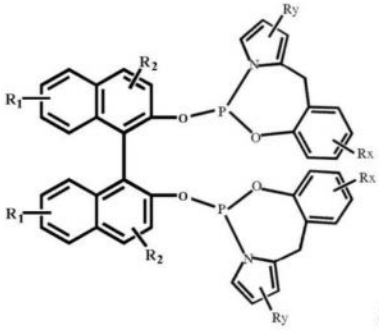
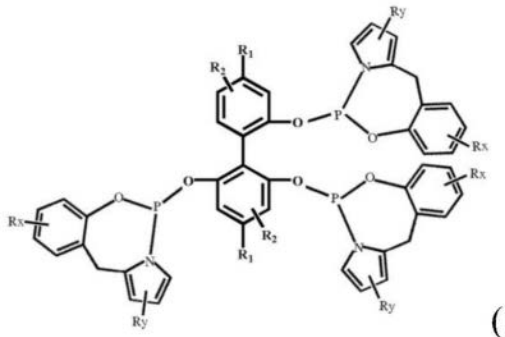
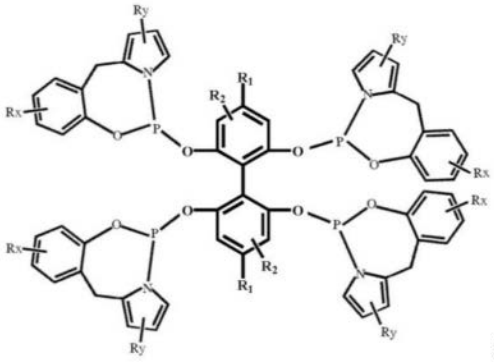


(10)



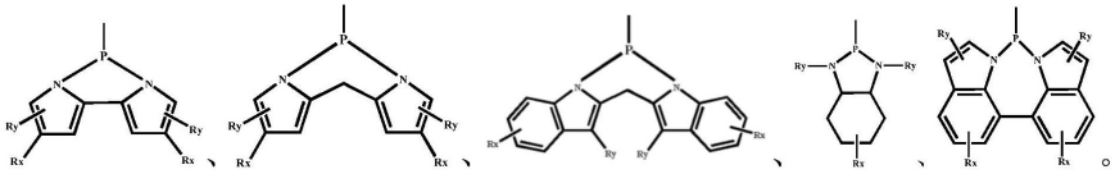
(11)


(12)

(13)

(14)

[0050]

(15)

(16)

(17)

(18)

[0051] 其中，R_1、R_2、Rx、Ry的定义均与所述通式(1)中的相同，X与Y相同，均表示含氮杂环基团。

[0052] 在优选情况下，所述磷配体中，X和Y二者均为含氮杂环基团且二者经由单键或亚甲基成环的结构部位选自以下任意一种：

[0053]


[0054] 根据本发明的一个实施方案，所述多孔聚合物由任意一种所述磷配体自聚而得到。

[0055] 根据本发明的另一实施方案，所述多孔聚合物为由任意两种所述磷配体共聚而得到的无规共聚物，且两种磷配体之间的摩尔比为0.01～3:1，优选为0.05～2.5:1。

[0056] 根据本发明的又一实施方案，其中，所述多孔聚合物为由三种以上的任意所述磷配体共聚而得到的无规共聚物。

[0057] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物，其单体的组合可以分为以下几组：

[0058] 1、多孔聚合物为含有源自由式(2)表示的单齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物，其示例于以下：式(2)的均聚物；以及式(2)和(3)、式(2)和(4)、式(2)和(5)、式(2)和

(6)、式(2)和(7)、式(2)和(8)、式(2)和(9)、式(2)和(10)、式(2)和(11)、式(2)和(12)、式(2)和(13)、式(2)和(14)、式(2)和(15)、式(2)和(16)、式(2)和(17)、式(2)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0059] 2、多孔聚合物为含有源自由式(3)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(3)的均聚物;以及式(3)和(4)、式(3)和(5)、式(3)和(6)、式(3)和(7)、式(3)和(8)、式(3)和(9)、式(3)和(10)、式(3)和(11)、式(3)和(12)、式(3)和(13)、式(3)和(14)、式(3)和(15)、式(3)和(16)、式(3)和(17)、式(3)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0060] 3、多孔聚合物为含有源自由式(4)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(4)的均聚物;以及式(4)和(5)、式(4)和(6)、式(4)和(7)、式(4)和(8)、式(4)和(9)、式(4)和(10)、式(4)和(11)、式(4)和(12)、式(4)和(13)、式(4)和(14)、式(4)和(15)、式(4)和(16)、式(4)和(17)、式(4)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0061] 4、多孔聚合物为含有源自由式(5)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(5)的均聚物;以及式(5)和(6)、式(5)和(7)、式(5)和(8)、式(5)和(9)、式(5)和(10)、式(5)和(11)、式(5)和(12)、式(5)和(13)、式(5)和(14)、式(5)和(15)、式(5)和(16)、式(5)和(17)、式(5)和(18);以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0062] 5、多孔聚合物为含有源自由式(6)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(6)的均聚物;以及式(6)和(7)、式(6)和(8)、式(6)和(9)、式(6)和(10)、式(6)和(11)、式(6)和(12)、式(6)和(13)、式(6)和(14)、式(6)和(15)、式(6)和(16)、式(6)和(17)、式(6)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0063] 6、多孔聚合物为含有源自由式(7)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(7)的均聚物;以及式(7)和(8)、式(7)和(9)、式(7)和(10)、式(7)和(11)、式(7)和(12)、式(7)和(13)、式(7)和(14)、式(7)和(15)、式(7)和(16)、式(7)和(17)、式(7)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0064] 7、多孔聚合物为含有源自由式(8)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(8)的均聚物;以及式(8)和(9)、式(8)和(10)、式(8)和(11)、式(8)和(12)、式(8)和(13)、式(8)和(14)、式(8)和(15)、式(8)和(16)、式(8)和(17)、式(8)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0065] 8、多孔聚合物为含有源自由式(9)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(9)的均聚物;以及式(9)和(10)、式(9)和(11)、式(9)和(12)、式(9)和(13)、式(9)和(14)、式(9)和(15)、式(9)和(16)、式(9)和(17)、式(9)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0066] 9、多孔聚合物为含有源自由式(10)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(10)的均聚物;以及式(10)和(11)、式(10)和(12)、式(10)和(13)、式(10)和(14)、式(10)和(15)、式(10)和(16)、式(10)和(17)、式(10)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0067] 10、多孔聚合物为含有源自由式(11)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(11)的均聚物;以及式(11)和(12)、式(11)和(13)、式(11)和(14)、

式(11)和(15)、式(11)和(16)、式(11)和(17)、式(11)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0068] 11、多孔聚合物为含有源自由式(12)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(12)的均聚物;以及式(12)和(13)、式(12)和(14)、式(12)和(15)、式(12)和(16)、式(12)和(17)、式(12)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0069] 12、多孔聚合物为含有源自由式(13)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(13)的均聚物;以及式(13)和(14)、式(13)和(15)、式(13)和(16)、式(13)和(17)、式(13)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物;

[0070] 13、多孔聚合物为含有源自由式(14)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(14)的均聚物;以及式(14)和(15)、式(14)和(16)、式(14)和(17)、式(14)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0071] 14、多孔聚合物为含有源自由式(15)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(15)的均聚物;以及式(15)和(16)、式(15)和(17)、式(15)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0072] 15、多孔聚合物为含有源自由式(16)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(16)的均聚物;以及(16)和(17)、式(16)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0073] 16、多孔聚合物为含有源自由式(17)表示的多齿磷配体的单体单元的均聚物或共聚物,其示例于以下:式(17)的均聚物;以及式(17)和(18)的共聚物;以及三种以上的磷配体的共聚物。

[0074] 17、多孔聚合物为源自由式(18)表示的多齿磷配体的单体单元构成的均聚物,其示例于以下:式(18)的均聚物。

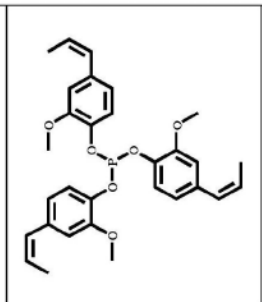
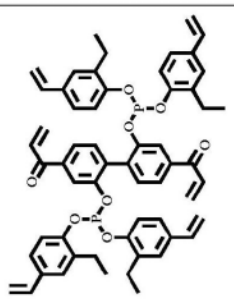
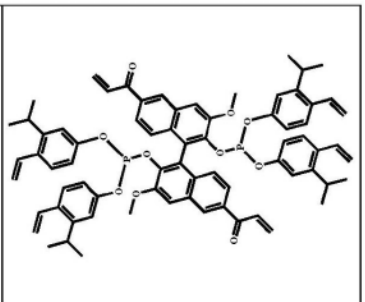
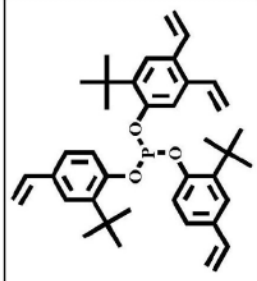
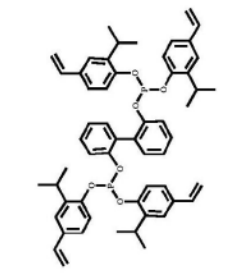
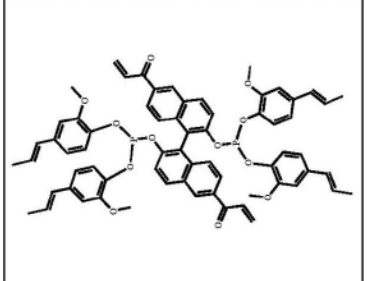
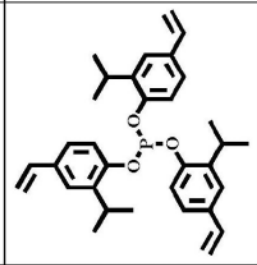
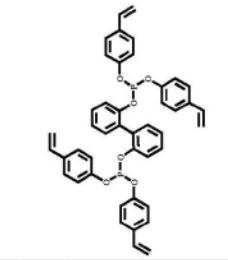
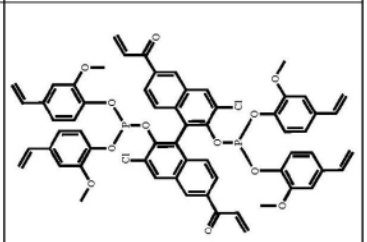
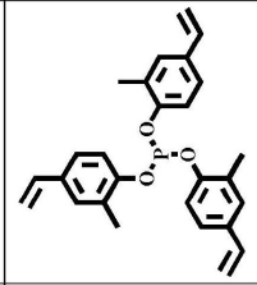
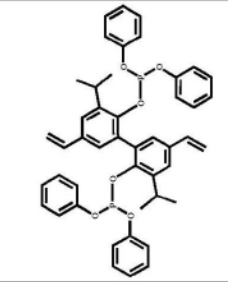
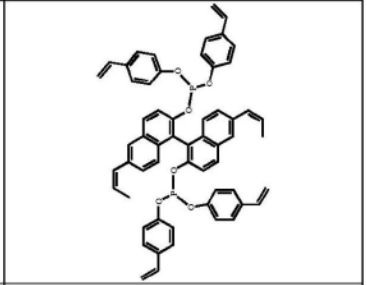
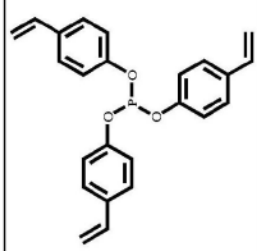
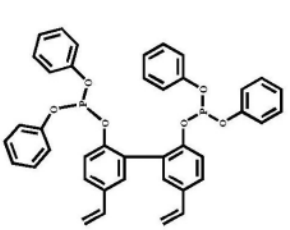
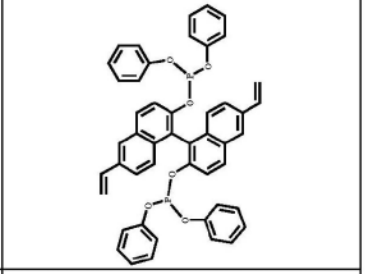
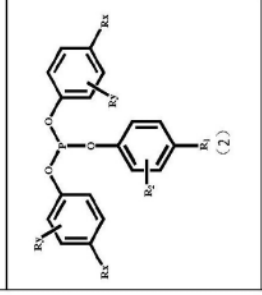
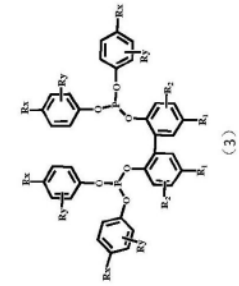
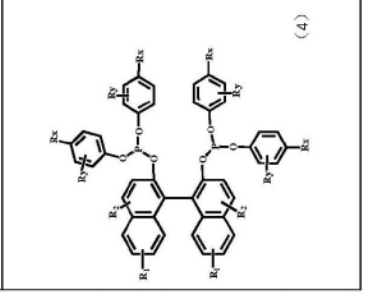
[0075] 在上述第1～17组中仅示例性的列出各种磷配体的组合,但是本发明的多孔聚合物中单体单元的组合并不限于以上列出的那些,所有的各种组合包括一种、两种、三种、四种或更多种单体单元的组合均在本发明限定的范围内。

[0076] 在上述记载的具有各种组合的多孔聚合物中,比表面积和二级孔道的孔隙容积的比例、磷配体中磷原子上的电荷、磷配体的位阻是影响反应活性和线性度选择性的主要因素,根据实际应用评价结果,优选由包含含氮多齿磷配体的磷配体所形成的多孔聚合物。

[0077] 上述第1～17组多孔聚合物中具体的磷配体单体见以下表1。

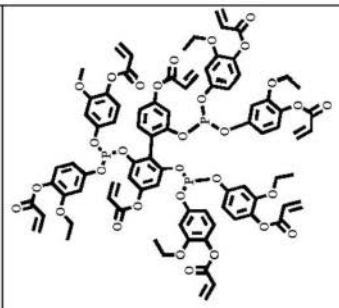
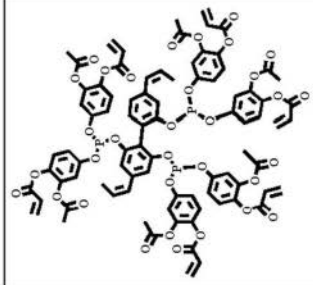
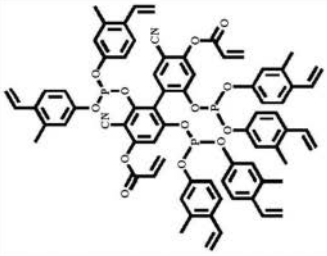
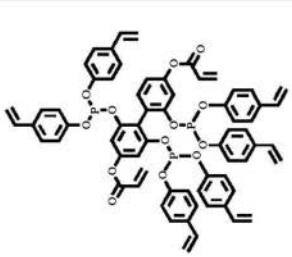
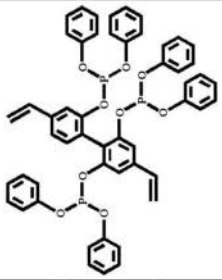
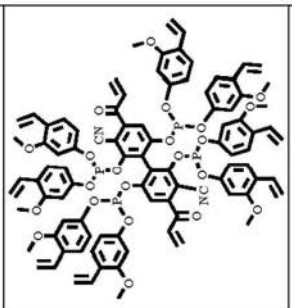
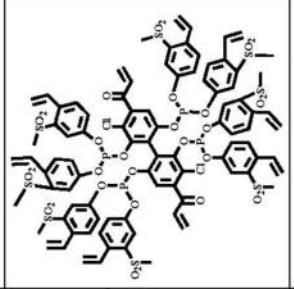
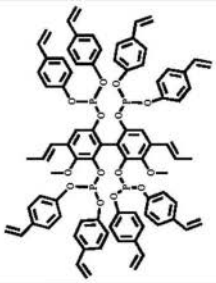
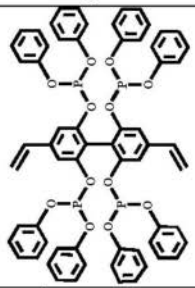
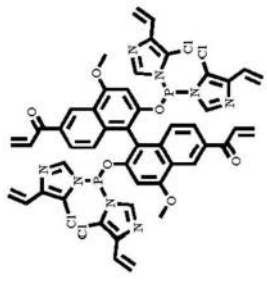
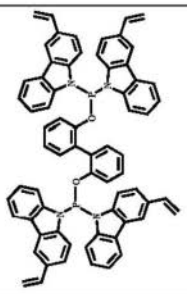
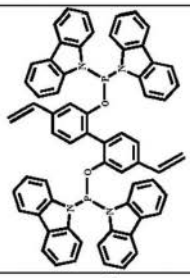
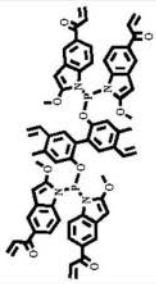
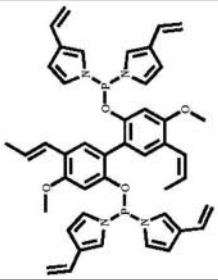
[0078]

表1

e			
d			
c			
b			
a			
	 (2)	 (3)	 (4)

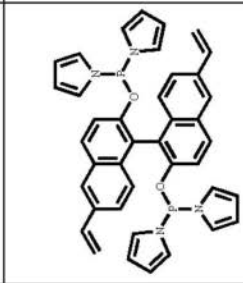
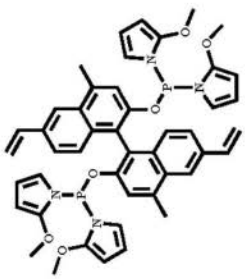
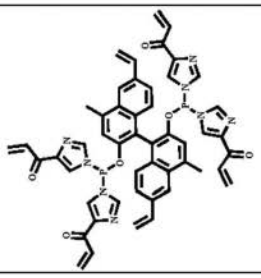
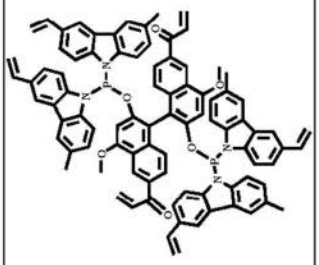
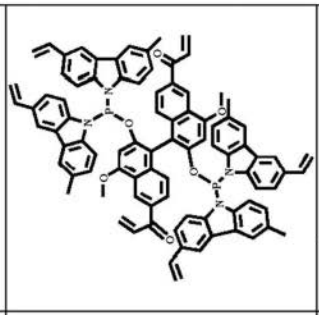
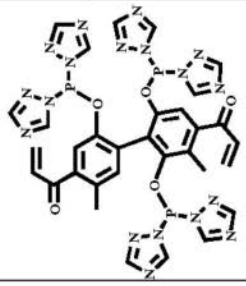
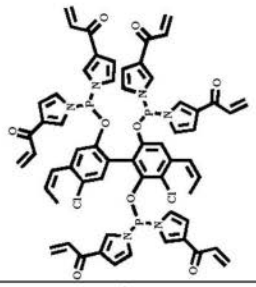
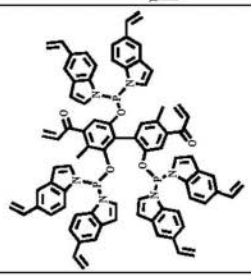
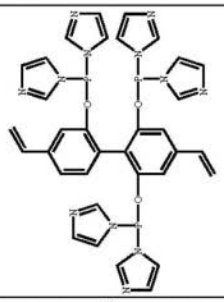
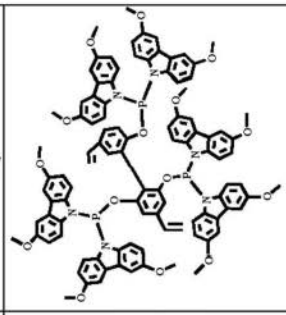
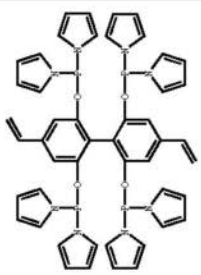
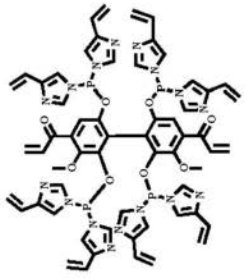
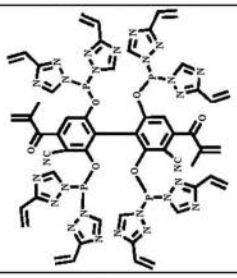
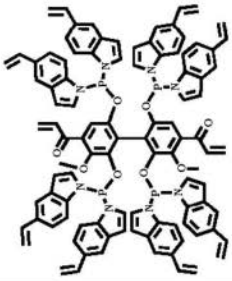
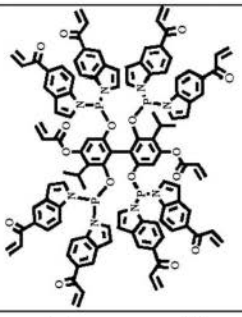
[0079]

表1续

	e	d	c	b	a
(5)					
(6)					
(7)					

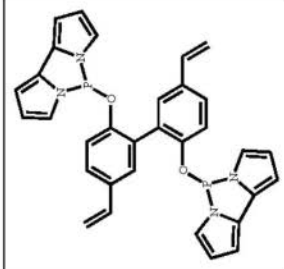
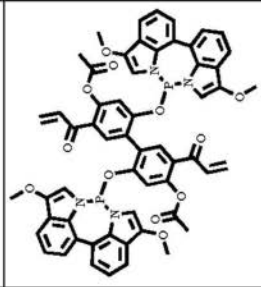
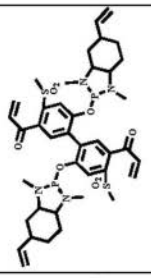
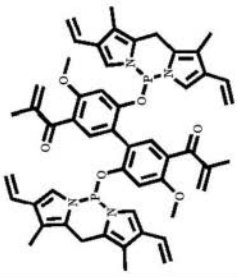
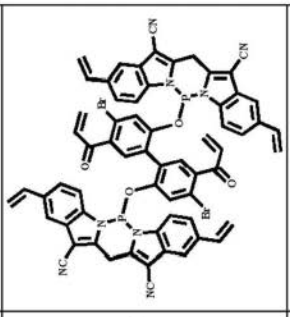
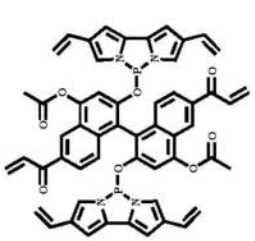
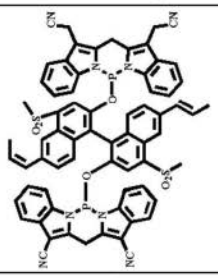
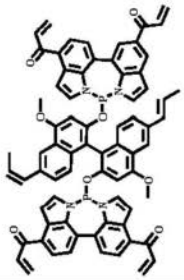
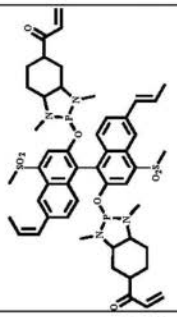
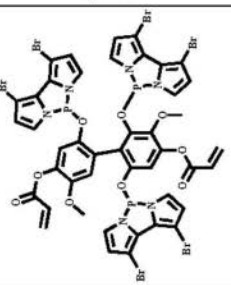
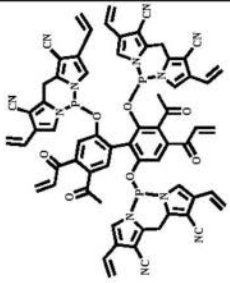
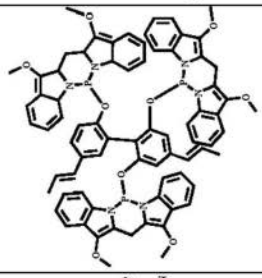
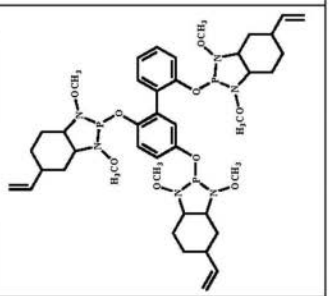
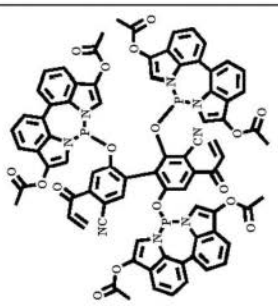
[0080]

表1续

	a	b	c	d	e
(8)					
(9)					
(10)					

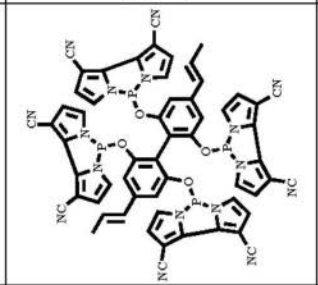
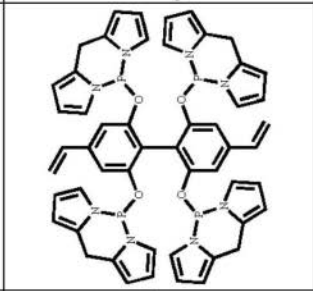
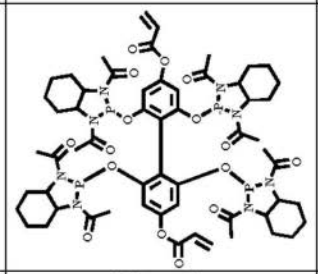
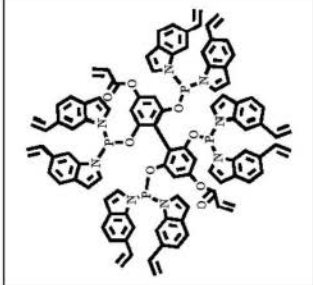
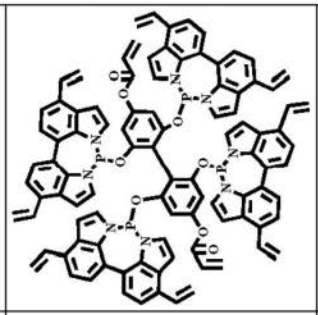
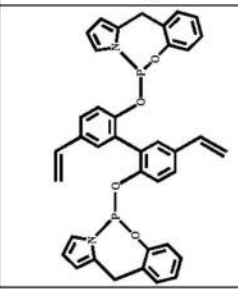
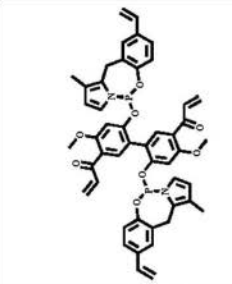
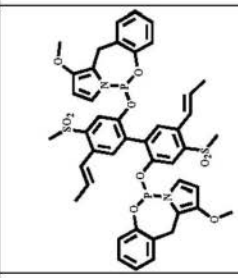
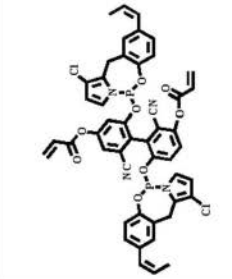
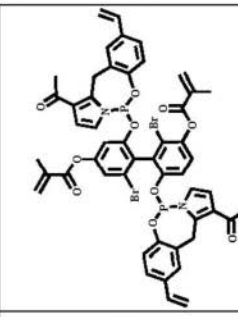
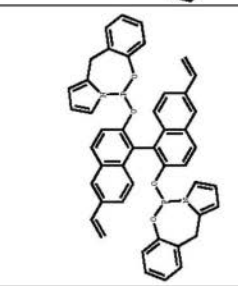
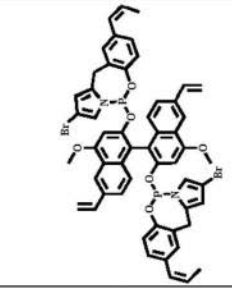
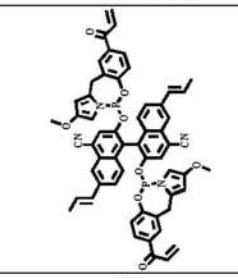
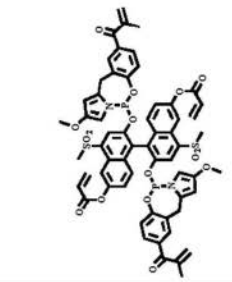
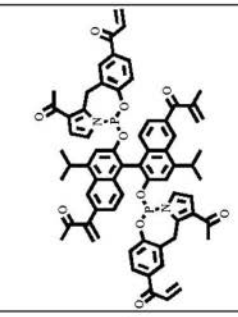
[0081]

表1续

	a	b	c	d	e
(11)					
(12)					
(13)					

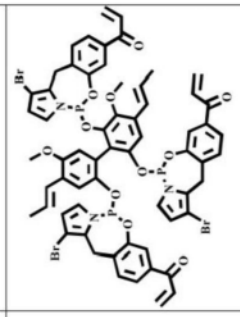
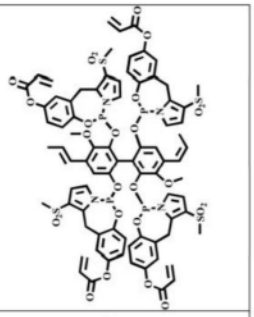
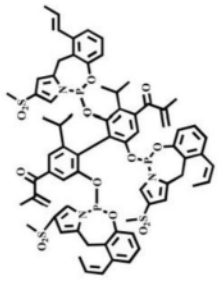
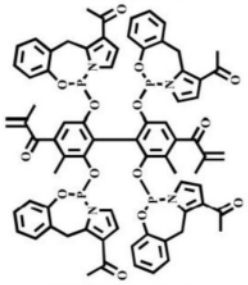
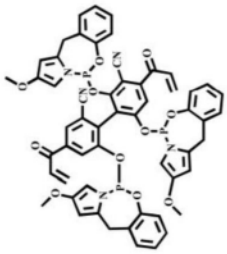
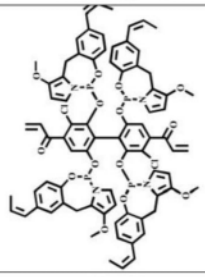
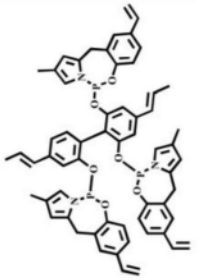
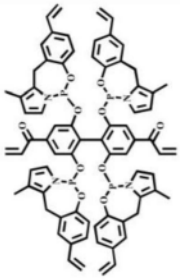
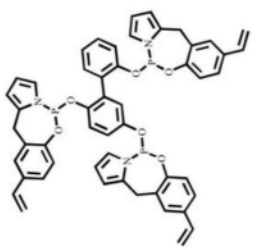
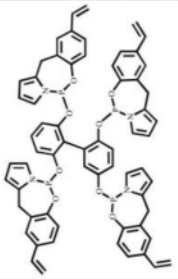
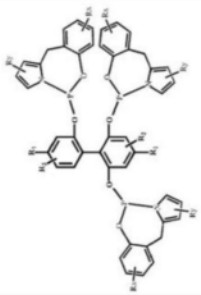
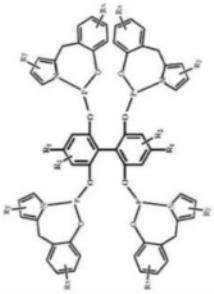
[0082]

表1续

	a	b	c	d	e
(14)					
(15)					
(16)					

[0083]

表1续

e		
d		
c		
b		
a		
	 (17)	 (18)

[0084] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物，通过由至少一种上述磷配体单体形成的聚合物，其中配体磷富集在孔道表面，有利于形成特定的空间结构，增加磷配体的配位

效果，对于催化剂的贡献是增加了反应活性、提高了反应的选择性，与其特定的孔径分布的二级孔道结构结合在一起，可以获得的整体的效果是催化剂具有高反应活性、高选择性与产物的高线性度。

[0085] 本发明还提供了一种含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，在自由基引发剂的存在下，使至少一种所述磷配体自聚或共聚。

[0086] 在优选情况下，所述方法具体地包括，使至少一种所述磷配体在第一有机溶剂存在下进行预聚合，得到预聚物，至少一种磷配体与所述第一有机溶剂的溶解度参数之差为1.0～2.5[MPa]$^{1/2}$；向所得到的预聚物添加第二有机溶剂，使第一和第二有机溶剂的混合溶剂的溶解度参数与所述预聚物的溶解度参数之差小于0.5[MPa]$^{1/2}$，使预聚物溶胀和固化。

[0087] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，在优选情况下，所述预聚合的温度为50～80℃，预聚合的时间为2～10小时；溶胀和固化的温度为85～110℃下，时间为2～10小时。

[0088] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，在优选情况下，使任意一种所述磷配体自聚。

[0089] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，在优选情况下，使任意的二种所述磷配体共聚，二种所述磷配体的摩尔比为0.01～3:1，优选0.05～2.5:1。

[0090] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，在优选情况下，使任意的三种以上的所述磷配体共聚。

[0091] 上述含有磷配体的多孔聚合物的制备方法中，在第一阶段的预聚合中，选择与多孔聚合物溶解度参数相差较大的有机溶剂可使聚合物形成较小的孔径(＜10nm，优选2～6nm)，有利于增加孔容和比表面积，在反应时有利于增加产物的线性度；在第二阶段的聚合中，选择与预聚物溶解度参数相差较小的有机溶剂可使预聚物低交联部分充分溶胀，扩大聚合物的孔径(＞15nm，优选大于20nm)，从而有利于反应物和产物的输送和内扩散，增加反应速度，提高催化剂的活性。

[0092] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，所述自由基引发剂选自2,2’-偶氮二异丁腈和2,2’-偶氮双(2-甲基丙腈)中的至少一种。

[0093] 根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物的制备方法，其中，所述第一有机溶剂和第二有机溶剂相同或不同，且选自正戊烷、正己烷、正庚烷、十二烷、环己烷、乙酸异丁酯、苯甲腈、甲基异丁基酮、乙酸正丁酯、环戊烷、3-戊酮、对二甲苯、甲苯、甲基丙基酮、四氢呋喃、乙酸乙酯、苯、三氯甲烷、1,1,2-三氯乙烷、乙酸甲酯、1,2-二氯乙烷、丙酮、环己酮、1,4-二氧六环、环戊酮、丙腈、乙醇、二甲亚砜、甲醇和水中的一种或多种。

[0094] 本发明还提供了一种多孔聚合物-镍催化剂，其包括根据本发明提供的含有磷配体的多孔聚合物、和零价镍，且所述零价镍的含量相对于所述催化剂的量为0.1～2mmol/g。

[0095] 本发明还提供了一种多孔聚合物-镍催化剂的制备方法，其中，该方法包括，在惰性气体气氛下，在20～100℃下，将根据本发明的含有磷配体的多孔聚合物与活性镍物种在有机溶剂中混合6～24小时，所述活性镍物种为环辛二烯镍。

[0096] 根据本发明提供的多孔聚合物-镍催化剂的制备方法，其中，所述多孔聚合物中磷的摩尔数与环辛二烯镍的摩尔比为2～20:1，优选2～10:1。

[0097] 本发明还提供了一种己二腈的制备方法，所述方法包括，在根据本发明的多孔聚

合物-镍催化剂存在下，使丁二烯依次进行一次氢氰化反应、异构化反应和二次氢氰化反应。

[0098] 根据本发明提供的己二腈的制备方法，其中，所述方法包括以下步骤：

[0099] (1)一次氢氰化反应

[0100] 在所述催化剂存在下，使丁二烯和氢氰酸进行一次氢氰化反应，所述丁二烯与氢氰酸的摩尔比为1.0～1.5，所述氢氰酸的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为100～1:1，优选为70～10:1，反应温度为60～140℃，反应压力为0.3～5.0Mpa；

[0101] (2)支化单腈异构化反应

[0102] 在所述催化剂存在下，使上述步骤(1)中获得的产物中分离出的支化单腈混合物进行异构化反应，其中所述支化单腈混合物的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为300～20:1，优选为200～50:1，反应温度为80～170℃，反应压力为0.3～5.0MPa；

[0103] (3)二次氢氰化反应

[0104] 在所述催化剂存在下，使上述步骤(1)和(2)中得到产物中分离出的线性单腈混合物与氢氰酸进行二次氢氰化反应，其中，所述线性单腈混合物与氢氰酸的摩尔比为1.0～1.5，氢氰酸的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为1000～20:1，优选500～20:1，反应温度为30～120℃，反应压力为0.3～5.0MPa。

[0105] 在优选情况下，所述二次氢氰化反应在促进剂的存在下进行，所述促进剂的摩尔数与所述催化剂以零价镍计的摩尔数的比例为0.05～2.5:1；

[0106] 所述促进剂为路易斯酸；所述路易斯酸选自元素周期表第Ib、IIb、IIIa、IIIb、IVa、IVb、Va、Vb、VIb、VIIb和VIII族元素的一种或多种盐；所述盐选自卤化物、硫酸盐、磺酸盐、卤代烷基磺酸盐、全卤代烷基磺酸盐、卤代烷基乙酸盐、全卤代烷基乙酸盐、羧酸盐和磷酸盐中的一种或多种；

[0107] 优选地，所述的路易斯酸选自氯化锌、溴化锌、碘化锌、氯化锰、溴化锰、氯化镉、溴化镉、氯化亚锡、溴化亚锡、硫酸亚锡、酒石酸亚锡、三氟甲基磺酸铟、三氟乙酸铟、三氟乙酸锌、稀土元素如镧、铈、镨、钕、钐、铕、钆、铽、镝、铒、铥、镱、镥和镨的氯化物或溴化物、氯化钴、氯化亚铁和氯化钇中的一种或多种；

[0108] 更优选的，所述的路易斯酸为氯化锌和氯化铁中的一种或多种。

[0109] 根据本发明的一个实施方案，所述己二腈的制备方法还包括将所述多孔聚合物-镍催化剂循环套用，其包括以下方法(a)或者(b)：

[0110] (a)将至少部分所述多孔聚合物-镍催化剂随反应产物一起出料，经过滤分离、清洗后重新套用至下一批反应中；或者

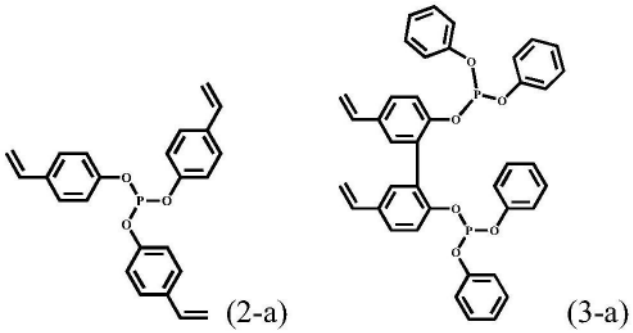
[0111] (b)将至少部分所述多孔聚合物-镍催化剂不随反应产物一起出料，仍然留在反应体系里循环套用。

[0112] 实施例

[0113] 以下采用具体实施例的方式进一步详细地说明本发明，然而，本发明不限于以下所述的实施例。

[0114] 实施例1

[0115] (1)多孔聚合物A的制备

[0116] 

(2-a) (3-a)

[0117] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体3-a(40.2g,60mmol)溶解于800mL四氢呋喃(溶剂与混合单体的溶解度参数之差为2.35MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入133mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.3MPa$^{1/2}$),升温到85℃继续反应4小时,使预聚物溶胀并充分固化。反应结束,降温到常温,过滤,用3-戊烯腈洗涤,真空干燥得到多孔聚合物A(58.4g)。

[0118] 采用BET测试方法进行测试,所得多孔聚合物A的比表面积为1840m^2/g;孔隙容积为1.50cm^3/g。采用Micromeritics ASAP 2020自动物理吸附仪利用非定域密度函数理论(NLDFT)模型测定多孔聚合物A的孔径分布,结果为,孔径分别为<10nm与>15nm的孔的孔隙容积的比例为8.5:1。样品消解后,采用钼酸铵分光光度法测定的P含量为2.836mmol/g。具体结果见表2-1。

[0119] (2)多孔聚合物-镍催化剂A的制备

[0120] 在氮气氛围下,将多孔聚合物A(52.9g,P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。接着,在室温下继续搅拌12小时。搅拌结束后,将混合液中的不溶物滤饼过滤、清洗,并在真空下干燥得到多孔聚合物-镍催化剂A(54.7g)。用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定催化剂A中Ni的含量为0.549mmol/g。具体结果见表2-1。

[0121] (3)己二腈的制备

[0122] (i)丁二烯的氢氰化反应

[0123] 向装有多孔聚合物-镍催化剂A(Ni含量10mmol)的反应器中加入丁二烯(BD)20.16g(0.40mol)、在0.5小时内滴加HCN 8.91g(0.33mol),在反应温度为75℃和反应压力为1.2MPa的条件下进行反应1h,反应结束后,从反应器底部放出产物,经过滤分离催化剂后,取样,通过GC分析产物的分布。

[0124] 分析结果为,99.2%的起始HCN被转化成3-戊烯腈(3PN)与2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN),同时3-戊烯腈(3PN)与2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)的比例(3PN/2M3BN)为91.4/8.6。

[0125] (ii)2-甲基-3-丁烯腈(2M3BN)的异构化:

[0126] 从步骤(i)的反应产物分离得到2M3BN,将2M3BN 64.90g(0.80mol)加入装有多孔聚合物-镍催化剂A(Ni含量10mmol)的反应器中,在反应温度为150℃和反应压力为0.6MPa的条件下反应2.5h,反应结束后,从反应器底部放出产物,经过滤分离催化剂后,取样,用GC(以戊腈为内标)分析产物3PN和2M3BN的分布。

[0127] 结果为,3PN/2M3BN的比例为85.8/14.2。

[0128] (iii)3-戊烯腈(3PN)的二次氢氰化反应:

[0129] 收集步骤(i)和步骤(ii)分离得到的3PN产物,将3PN 81.12g(1.0mol)和促进剂无

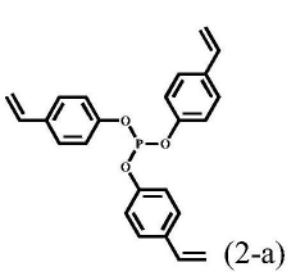
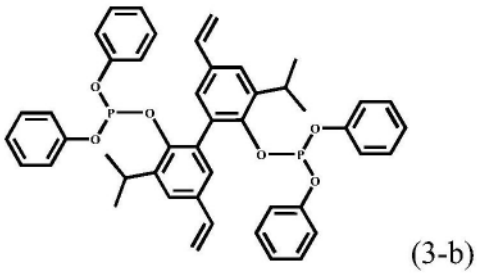
水氯化锌1.02g(7.5mmol)加入装有多孔聚合物-镍催化剂A(Ni含量5mmol)的反应器中,在5小时内滴加HCN 22.41g(0.83mol),在反应温度为65℃和反应压力为0.3MPa的条件下反应10.0h。反应结束后,从反应器底部放出产物,经过滤分离催化剂后,取样,通过GC分析产物的分布。

[0130] 分析以下结果,转为己二腈(ADN)产物的基于HCN的产率百分比,以及对线性己二腈的选择性以反应混合物中ADN的百分比表示。

[0131] 测试结果为,99.1%的起始HCN被转为己二腈产物,线性ADN的选择性为90.7%。

[0132] 实施例2

[0133] (1)多孔聚合物B的制备

[0134] 
(2-a)

(3-b)

[0135] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体3-b(45.3g,60mmol)溶解于1000mL三氯甲烷(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.28MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入200mL乙酸异丁酯(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.39MPa$^{1/2}$),随后以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物B(63.1g)。

[0136] 以与实施例1相同的方式进行测试,多孔聚合物B的各项性能参数见表2-1。

[0137] (2)多孔聚合物-镍催化剂B的制备

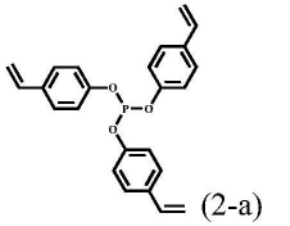
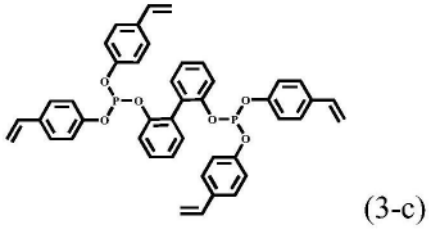
[0138] 在氮气氛围下,将多孔聚合物B(57.1g,P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂B(58.9g),并相同地测定的催化剂B中Ni的含量见表2-1。

[0139] (3)己二腈的制备

[0140] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂B。其中丁二烯的氢氰化中,99.4%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.9/8.1;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为85.9/14.1;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.3%的起始HCN被转为二腈产物,且对线性ADN的选择性为90.3%。

[0141] 实施例3

[0142] (1)多孔聚合物C的制备

[0143] 
(2-a)

(3-c)

[0144] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体3-c(43.3g,60mmol)溶解于1000mL苯(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.46MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌

进行预聚合4小时，得到预聚物；然后加入1000mL十二烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.05MPa$^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物C(58.6g)。

[0145] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物C的各项性能参数见表2-1。

[0146] (2)多孔聚合物-镍催化剂C的制备

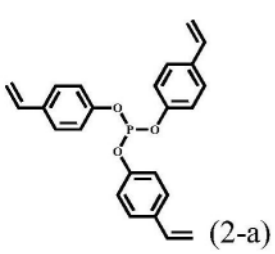
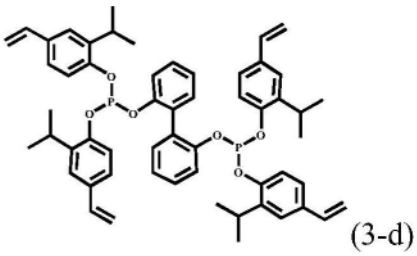
[0147] 在氮气氛围下，将多孔聚合物C(22.2g，P的量为60mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g，30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂C(24.0g)，并相同地测定的催化剂C中Ni的含量见表2-1。

[0148] (3)己二腈的制备

[0149] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂C。其中丁二烯的氢氰化中，98.5％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.8/8.2；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为86.0/14.0；以及3-戊烯腈的氢氰化中，98.7％的起始HCN被转为己二腈。对线性ADN的选择性为90.1％。

[0150] 实施例4

[0151] (1)多孔聚合物D的制备

[0152] 
(2-a)

(3-d)

[0153] 将单体2-a(23.3g，60mmol)与单体3-d(53.4g，60mmol)溶解于1200mL三氯乙烷(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.25MPa$^{1/2}$)中，继续加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN)，并在50℃下搅拌进行预聚合4小时，得到预聚物；然后加入400mL苯甲腈(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.48MPa$^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物D(70.6g)。

[0154] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物D的各项性能参数见表2-1。

[0155] (2)多孔聚合物-镍催化剂D的制备

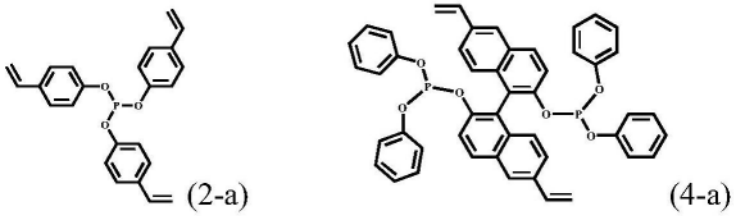
[0156] 在氮气氛围下，将多孔聚合物D(63.9g，P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g，30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂D(65.7g)，并相同地测定的催化剂D中Ni的含量见表2-1。

[0157] (3)己二腈的制备

[0158] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂D。其中丁二烯的氢氰化中，99.6％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.2/8.8；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为86.3/13.7；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.7％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为90.6％。

[0159] 实施例5

[0160] (1)多孔聚合物E的制备

[0161] 

[0162] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体4-a(46.2g,60mmol)溶解于800mL乙酸乙酯(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.77MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入200mL甲基异丁基酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.04MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物E(62.0g)。

[0163] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物E的各项性能参数见表2-1。

[0164] (2)多孔聚合物-镍催化剂E的制备

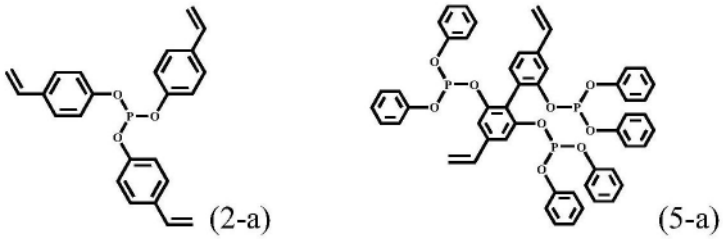
[0165] 在氮气氛围下,将多孔聚合物E(57.9g,P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂E(59.7g)。并相同地测定的催化剂E中Ni的含量见表2-1。

[0166] (3)己二腈的制备

[0167] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂E。其中丁二烯的氢氰化中,99.8%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为93.3/6.7;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为87.8/12.2;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.9%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为93.2%。

[0168] 实施例6

[0169] (1)多孔聚合物F的制备

[0170] 

[0171] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体5-a(54.1g,60mmol)溶解于1200mL 3-戊酮(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.2MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL乙酸正丁酯(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.23MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物F(68.1g)。

[0172] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物F的各项性能参数见表2-1。

[0173] (2)多孔聚合物-镍催化剂F的制备

[0174] 在氮气氛围下,将多孔聚合物F(58.1g,P的量为180mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂F(59.9g),并相同地测定的催化剂F中Ni的含量见表2-1。

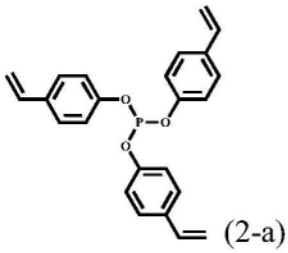
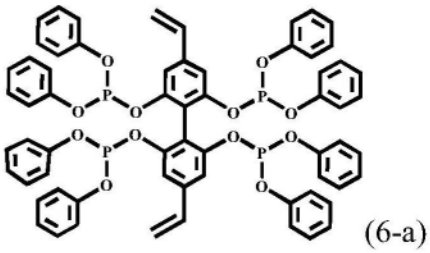
[0175] (3)己二腈的制备

[0176] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂F。其中丁二烯的氢氰化中,98.4%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的

比例(3PN/2M3BN)为92.1/7.9;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为86.1/13.9;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.5%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为91.8%。

[0177] 实施例7

[0178] (1)多孔聚合物G的制备

[0179]  (2-a)  (6-a)

[0180] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体6-a(68.1g,60mmol)溶解于1500mL对二甲苯(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.00MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入500mL乙酸异丁酯(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.03MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物G(80.4g)。

[0181] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物G的各项性能参数见表2-1。

[0182] (2)多孔聚合物-镍催化剂G的制备

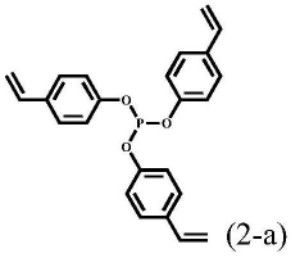
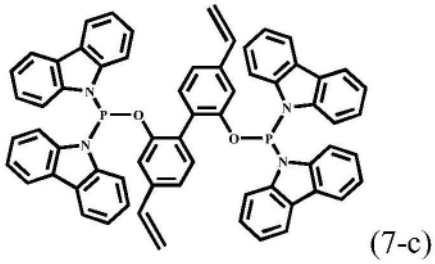
[0183] 在氮气氛围下,将多孔聚合物G(45.7g,P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂G(47.5g),并相同地测定的催化剂G中Ni的含量见表2-1。

[0184] (3)己二腈的制备

[0185] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂G。其中丁二烯的氢氰化中,99.3%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为92.6/7.4;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为87.9/12.1;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.5%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为93.5%。

[0186] 实施例8

[0187] (1)多孔聚合物H的制备

[0188]  (2-a)  (7-c)

[0189] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体7-c(57.7g,60mmol)溶解于1200mL 1,2-二氯乙烷(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.15MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL丙腈(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.22MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物H(73.7g)。

[0190] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物H的各项性能参数见表2-1。

[0191] (2)多孔聚合物-镍催化剂H的制备

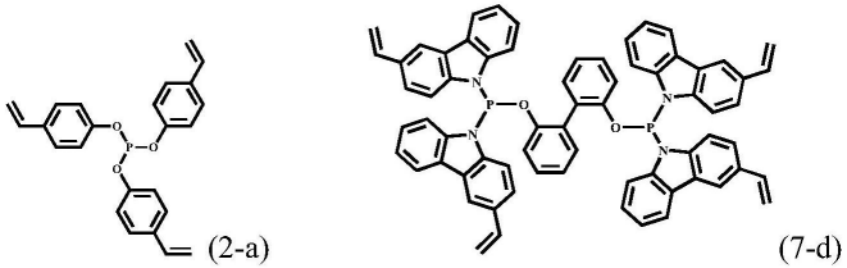
[0192] 在氮气氛围下,将多孔聚合物H(67.5g,P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂H(69.3g),并相同地测定的催化剂H中Ni的含量见表2-1。

[0193] (3)己二腈的制备

[0194] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂H。其中丁二烯的氢氰化中,98.3%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为92.9/7.1;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为87.6/12.4;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.2%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为91.2%。

[0195] 实施例9

[0196] (1)多孔聚合物I的制备

[0197] 

[0198] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体7-d(60.9g,60mmol)溶解于1500mL 1,4-二氧六环(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.23MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL环己酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.48MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物I(73.2g)。

[0199] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物I的各项性能参数见表2-1。

[0200] (2)多孔聚合物-镍催化剂I的制备

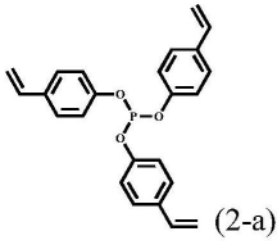
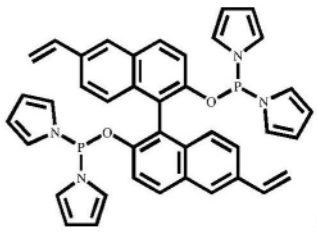
[0201] 在氮气氛围下,将多孔聚合物I(70.1g,P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂I样品(71.9g),并相同地测定的催化剂I中Ni的含量见表2-1。

[0202] (3)己二腈的制备

[0203] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂I。其中丁二烯的氢氰化中,98.3%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为92.1/7.9;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为86.2/13.8;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.1%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为90.7%。

[0204] 实施例10

[0205] (1)多孔聚合物J的制备

[0206]  (2-a)  (8-a)

[0207] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体8-a(39.7g,60mmol)溶解于800mL三氯甲烷(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.91MPa$^{1/2}$)中,继续加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入200mL甲基丙基酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.36MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物J(58.0g)。

[0208] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物J的各项性能参数见表2-1。

[0209] (2)多孔聚合物-镍催化剂J的制备

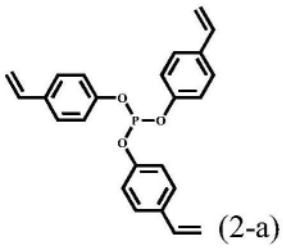
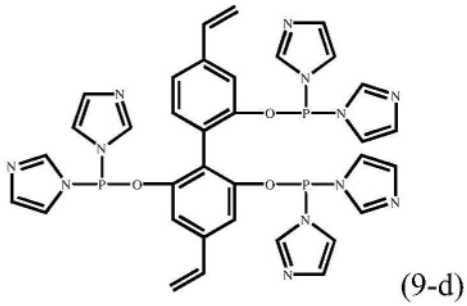
[0210] 在氮气氛围下,将多孔聚合物J(52.5g,P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂J样品(54.3g),并相同地测定的催化剂J中Ni的含量见表2-1。

[0211] (3)己二腈的制备

[0212] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂J。其中丁二烯的氢氰化中,99.1%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.2/8.8;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为85.6/14.4;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.0%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为91.7%。

[0213] 实施例11

[0214] (1)多孔聚合物K的制备

[0215]  (2-a)  (9-d)

[0216] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体9-d(44.8g,60mmol)溶解于800mL对二甲苯(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.00MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入800mL乙酸异丁酯(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.30MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物K(61.3g)。

[0217] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物K的各项性能参数见表2-1。

[0218] (2)多孔聚合物-镍催化剂K的制备

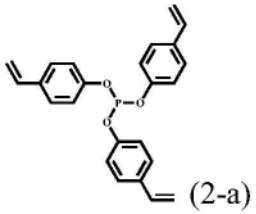
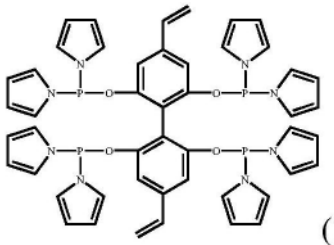
[0219] 在氮气氛围下,将多孔聚合物K(42.5g,P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式催化剂K(44.3g),并相同地测定的催化剂K中Ni的含量见表2-1。

[0220] (3)己二腈的制备

[0221] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂K。其中丁二烯的氢氰化中，98.9％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为93.5/6.5；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为86.9/13.1；以及3-戊烯腈的氢氰化中，98.8％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为91.9％。

[0222] 实施例12

[0223] (1)多孔聚合物L的制备

[0224]  (2-a)  (10-a)

[0225] 将单体2-a(23.3g，60mmol)与单体10-a(55.1g，60mmol)溶解于1200mL乙酸乙酯(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.96$MPa^{1/2}$)中，加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN)，并在50℃搅拌预聚合4小时，得到预聚物；然后加入300mL甲基异丁基酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.2$MPa^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物L(71.5g)。

[0226] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物L的各项性能参数见表2-1。

[0227] (2)多孔聚合物-镍催化剂L的制备

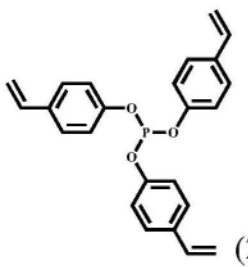
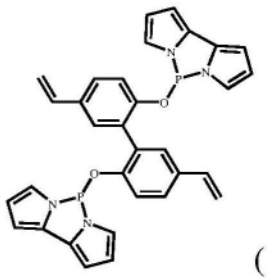
[0228] 在氮气氛围下，将多孔聚合物L(70.5g，P的量为270mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(7.5g，27mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂L(72.3g)，并相同地测定的催化剂L中Ni的含量见表2-1。

[0229] (3)己二腈的制备

[0230] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂L。其中丁二烯的氢氰化中，99.3％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为93.3/6.7；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为87.7/12.3；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.1％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为92.7％。

[0231] 实施例13

[0232] (1)多孔聚合物M的制备

[0233]  (2-a)  (11-a)

[0234] 将单体2-a(23.3g，60mmol)与单体11-a(33.5g，60mmol)溶解于800mL甲基丙基酮(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.34$MPa^{1/2}$)中，加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN)，并在50℃下搅拌进行预聚合4小时，得到预聚物；然后加入800mL甲苯(使得混合溶剂与预聚物的溶

解度参数之差为0.14MPa$^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物M(51.7g)。

[0235] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物M的各项性能参数见表2-1。

[0236] (2)多孔聚合物-镍催化剂M的制备

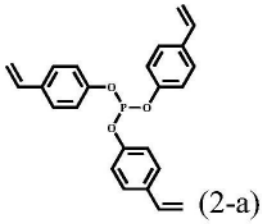
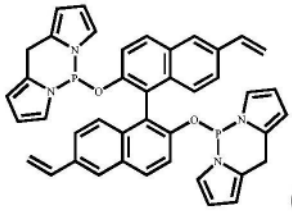
[0237] 在氮气氛围下，将多孔聚合物M(47.3g，P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g，30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂M样品(49.1g)，并相同地测定的催化剂M中Ni的含量见表2-1。

[0238] (3)己二腈的制备

[0239] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂M。其中丁二烯的氢氰化中，99.6％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为88.8/11.2；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为82.5/17.5；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.7％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为90.7％。

[0240] 实施例14

[0241] (1)多孔聚合物N的制备

[0242] 
(2-a)

(12-b)

[0243] 将单体2-a(23.3g，60mmol)与单体12-b(41.2g，60mmol)溶解于800mL三氯甲烷(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.74MPa$^{1/2}$)中，加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN)，并在50℃下搅拌进行预聚合4小时，得到预聚物；然后加入200mL甲基丙基酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.03MPa$^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物N(56.7g)。

[0244] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物N的各项性能参数见表2-1。

[0245] (2)多孔聚合物-镍催化剂N的制备

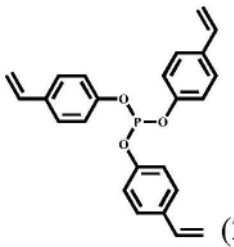
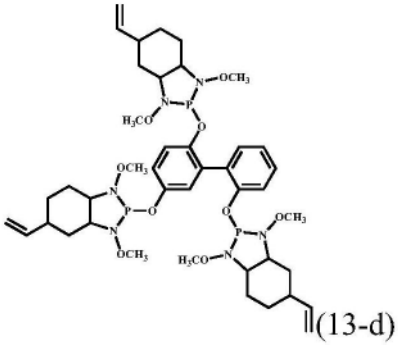
[0246] 在氮气氛围下，将多孔聚合物N(53.7g，P的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g，30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂N(55.5g)，并相同地测定的催化剂N中Ni的含量见表2-1。

[0247] (3)己二腈的制备

[0248] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂N。其中丁二烯的氢氰化中，99.8％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为94.8/5.2；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为90.3/9.7；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.9％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为95.5％。

[0249] 实施例15

[0250] (1)多孔聚合物O的制备

[0251]  (2-a)  (13-d)

[0252] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体13-d(53.2g,60mmol)溶解于1000mL三氯甲烷(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.8MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入250mL甲基丙基酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.06MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物O(66.5g)。

[0253] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物O的各项性能参数见表2-1。

[0254] (2)多孔聚合物-镍催化剂O的制备

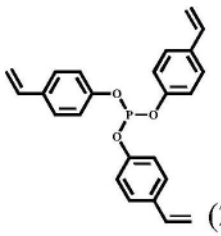
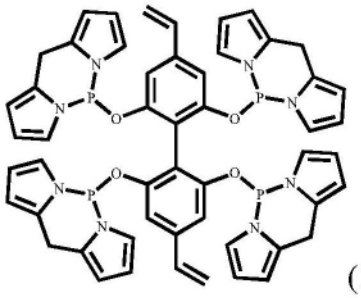
[0255] 在氮气氛围下,将多孔聚合物O(47.8g,P的量为150mmolP)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂O样品(49.6g),并相同地测定的催化剂O中Ni的含量见表2-1。

[0256] (3)己二腈的制备

[0257] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂O。其中丁二烯的氢氰化中,99.5%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为93.9/6.1;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为88.5/11.5;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.7%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为94.8%。

[0258] 实施例16

[0259] (1)多孔聚合物P的制备

[0260]  (2-a)  (14-b)

[0261] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体14-b(58.0g,60mmol)溶解于1000mL三氯甲烷(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.74MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入250mL甲基丙基酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.34MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物P(69.9g)。

[0262] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物P的各项性能参数见表2-1。

[0263] (2)多孔聚合物-镍催化剂P的制备

[0264] 在氮气氛围下,将多孔聚合物P(40.6g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂P

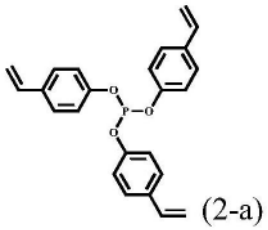
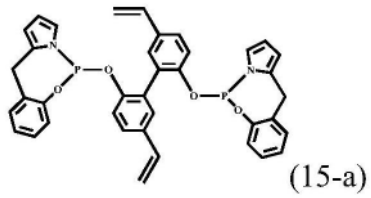
(42.4g),并相同地测定的催化剂P中Ni的含量见表2-1。

[0265] (3)己二腈的制备

[0266] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂P。其中丁二烯的氢氰化中,99.9%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为93.7/6.3;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为89.6/10.4;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.7%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为95.9%。

[0267] 实施例17

[0268] (1)多孔聚合物Q的制备

[0269] 
(2-a)

(15-a)

[0270] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体15-a(38.4g,60mmol)溶解于800mL甲苯(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.51MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入800mL对二甲苯(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.2MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物Q(55.5g)。

[0271] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物Q的各项性能参数见表2-1。

[0272] (2)多孔聚合物-镍催化剂Q的制备

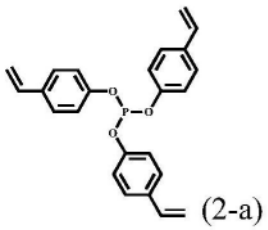
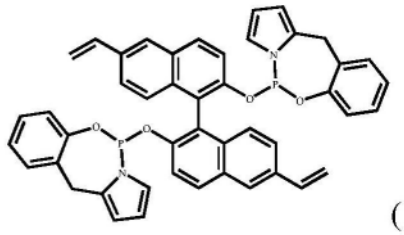
[0273] 在氮气氛围下,将多孔聚合物Q(51.4g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂Q(53.2g),并相同地测定的催化剂Q中Ni的含量见表2-1。

[0274] (3)己二腈的制备

[0275] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂Q。其中丁二烯的氢氰化中,99.6%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为89.9/10.1;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为83.9/16.1;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.5%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为91.8%。

[0276] 实施例18

[0277] (1)多孔聚合物R的制备

[0278] 
(2-a)

(16-a)

[0279] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体16-a(44.4g,60mmol)溶解于800mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.48MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃

下搅拌进行预聚合4小时，得到预聚物；然后加入200mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.47MPa$^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物R(60.2g)。

[0280] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物R的各项性能参数见表2-1。

[0281] (2)多孔聚合物-镍催化剂R的制备

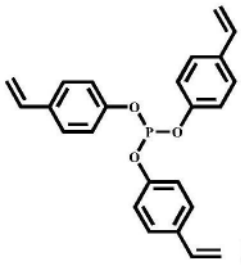
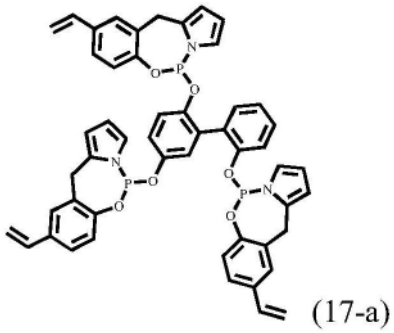
[0282] 在氮气氛围下，将多孔聚合物R(56.4g，磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g，30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂R(58.2g)，并相同地测定的催化剂R中Ni的含量见表2-1。

[0283] (3)己二腈的制备

[0284] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂R。其中丁二烯的氢氰化中，99.8％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为90.9/8.1；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为85.7/14.3；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.9％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为91.1％。

[0285] 实施例19

[0286] (1)多孔聚合物S的制备

[0287] 
(2-a)

(17-a)

[0288] 将单体2-a(23.3g，60mmol)与单体17-a(53.0g，60mmol)溶解于1000mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.65MPa$^{1/2}$)中，加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN)，并在50℃下搅拌进行预聚合4小时，得到预聚物；然后加入250mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.05MPa$^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物S(66.4g)。

[0289] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物S的各项性能参数见表2-2。

[0290] (2)多孔聚合物-镍催化剂S的制备

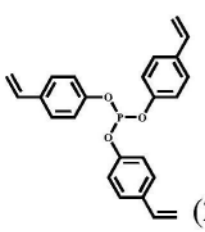
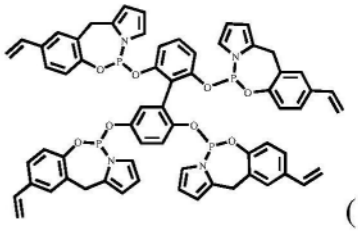
[0291] 在氮气氛围下，将多孔聚合物S(47.7g，磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g，30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂S(49.5g)，并相同地测定的催化剂S中Ni的含量见表2-2。

[0292] (3)己二腈的制备

[0293] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂S。其中丁二烯的氢氰化中，99.7％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.4/8.6；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为85.4/14.6；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.7％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为92.1％。

[0294] 实施例20

[0295] (1)多孔聚合物T的制备

[0296]  (2-a)  (18-a)

[0297] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体18-a(67.6g,60mmol)溶解于1500mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.58MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.34MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物T(82.6g)。

[0298] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物T的各项性能参数见表2-2。

[0299] (2)多孔聚合物-镍催化剂T的制备

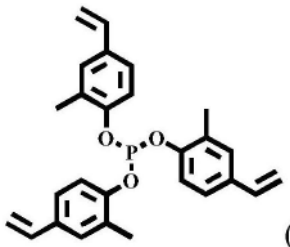
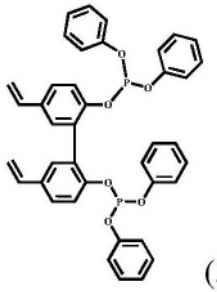
[0300] 在氮气氛围下,将多孔聚合物T(45.4g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂T(47.2g),并相同地测定的催化剂T中Ni的含量见表2-2。

[0301] (3)己二腈的制备

[0302] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂T。其中丁二烯的氢氰化中,99.8%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为92.3/7.7;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为86.5/13.5;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.8%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为92.6%。

[0303] 实施例21

[0304] (1)多孔聚合物A1的制备

[0305]  (2-b)  (3-a)

[0306] 将单体2-b(25.8g,60mmol)与单体3-a(40.2g,60mmol)溶解于800mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.59MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入133mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.22MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物A1(58.7g)。

[0307] 以与实施例1相同的方式进行测试,多孔聚合物A1的各项性能参数见表2-2。

[0308] (2)多孔聚合物-镍催化剂A1的制备

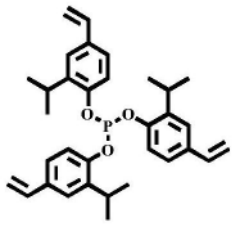
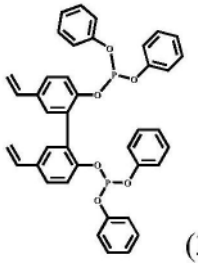
[0309] 在氮气氛围下,将多孔聚合物A1(55.0g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂A1(56.8g),并相同地测定的催化剂A1中Ni的含量见表2-2。

[0310] (3)己二腈的制备

[0311] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂A1。其中丁二烯的氢氰化中，99.5％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为90.8/9.2；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为84.6/15.4；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.4％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为90.4％。

[0312] 实施例22

[0313] (1)多孔聚合物A2的制备

[0314]  (2-c)  (3-a)

[0315] 将单体2-c(30.9g，60mmol)与单体3-a(40.2g，60mmol)溶解于800mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.37MPa$^{1/2}$)中，加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN)，并在50℃下搅拌进行预聚合4小时，得到预聚物；然后加入133mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.43MPa$^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物A2(63.2g)。

[0316] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物A2的各项性能参数见表2-2。

[0317] (2)多孔聚合物-镍催化剂A2的制备

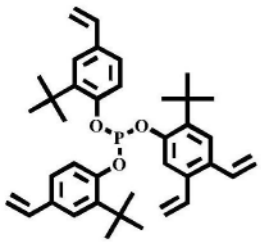
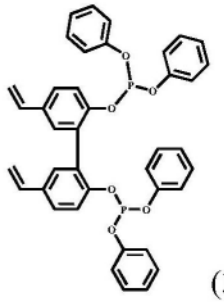
[0318] 在氮气氛围下，将多孔聚合物A2(59.2g，磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g，30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂A2(61.0g)，并相同地测定的催化剂A2中Ni的含量见表2-2。

[0319] (3)己二腈的制备

[0320] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂A2。其中丁二烯的氢氰化中，99.7％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为92.2/7.8；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为86.1/13.9；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.8％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为91.4％。

[0321] 实施例23

[0322] (1)多孔聚合物A3的制备

[0323]  (2-d)  (3-a)

[0324] 将单体2-d(33.4g，60mmol)与单体3-a(40.2g，60mmol)溶解于800mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.44MPa$^{1/2}$)中，加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN)，并在50℃

下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入133mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.3MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物A3(67.7g)。

[0325] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物A3的各项性能参数见表2-2。

[0326] (2)多孔聚合物-镍催化剂A3的制备

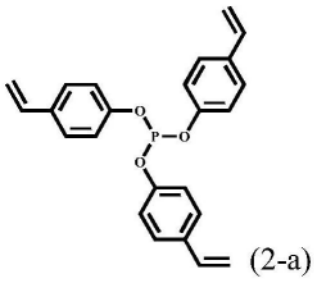
[0327] 在氮气氛围下,将多孔聚合物A3(61.3g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂A3(63.1g),并相同地测定的催化剂A3中Ni的含量见表2-2。

[0328] (3)己二腈的制备

[0329] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂A3。其中丁二烯的氢氰化中,99.7%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为89.4/10.6;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为83.1/16.9;以及3-戊烯腈的氢氰化中,99.8%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为89.5%。

[0330] 实施例24

[0331] (1)多孔聚合物U的制备

[0332] 
(2-a)

[0333] 将单体2-a(69.9g,180mmol)溶解于1200mL四氢呋喃(溶剂与单体溶解度参数之差为2.41MPa$^{1/2}$)中,加入1.5g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.3MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物U(62.3g)。

[0334] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物U的各项性能参数见表2-2。

[0335] (2)多孔聚合物-镍催化剂U的制备

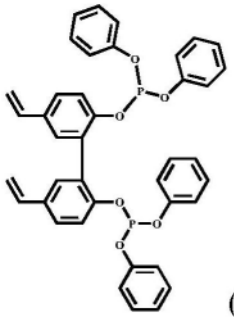
[0336] 在氮气氛围下,将多孔聚合物U(58.2g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂U(59.9g),并相同地测定的催化剂U中Ni的含量见表2-2。

[0337] (3)己二腈的制备

[0338] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂U。其中丁二烯的氢氰化中,97.1%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.2/8.8;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为85.6/14.4;以及3-戊烯腈的氢氰化中,97.0%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为87.5%。

[0339] 实施例25

[0340] (1)多孔聚合物V的制备

[0341] 

(3-a)

[0342] 将单体3-a(80.4g,120mmol)溶解于1200mL四氢呋喃(溶剂与单体溶解度参数之差为2.29MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.1MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物V(71.6g)。

[0343] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物V的各项性能参数见表2-2。

[0344] (2)多孔聚合物-镍催化剂V的制备

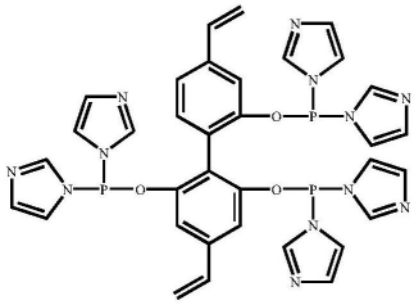
[0345] 在氮气氛围下,将多孔聚合物V(50.3g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂V(52.1g),并相同地测定的催化剂V中Ni的含量见表2-2。

[0346] (3)己二腈的制备

[0347] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂V。其中丁二烯的氢氰化中,98.7%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为93.4/6.6;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为87.1/12.9;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.6%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为90.4%。

[0348] 实施例26

[0349] (1)多孔聚合物W的制备

[0350] 

(9-d)

[0351] 将单体9-d(44.8g,60mmol)溶解于600mL苯甲腈(溶剂与单体溶解度参数之差为1.39MPa$^{1/2}$)中,加入0.5g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.1MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物W(41.0g)。

[0352] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物W的各项性能参数见表2-2。

[0353] (2)多孔聚合物-镍催化剂W的制备

[0354] 在氮气氛围下,将多孔聚合物W(37.3g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂W

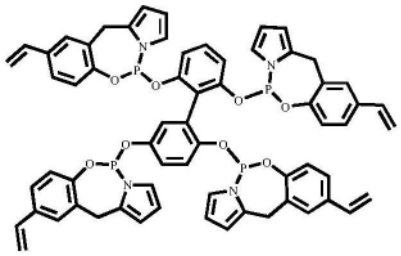
(39.1g)，并相同地测定的催化剂W中Ni的含量见表2-2。

[0355] (3)己二腈的制备

[0356] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂W。其中丁二烯的氢氰化中，99.9％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为88.7/11.3；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为82.7/17.3；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.9％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为91.9％。

[0357] 实施例27

[0358] (1)多孔聚合物X的制备

[0359] 

(18-a)

[0360] 将单体18-a(67.6g，60mmol)溶解于750mL三氯甲烷(溶剂与单体溶解度参数之差为1.15MPa$^{1/2}$)中，加入0.5g偶氮二异丁腈(AIBN)，并在50℃下搅拌进行预聚合4小时，得到预聚物；然后加入187.5mL甲基丙基酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.12MPa$^{1/2}$)，以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物X(57.5g)。

[0361] 以与实施例1相同的方式进行测试，所得多孔聚合物X的各项性能参数见表2-2。

[0362] (2)多孔聚合物-镍催化剂X的制备

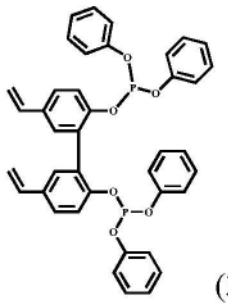
[0363] 在氮气氛围下，将多孔聚合物X(42.3g，磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g，30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂X(44.1g)，并相同地测定的催化剂X中Ni的含量见表2-2。

[0364] (3)己二腈的制备

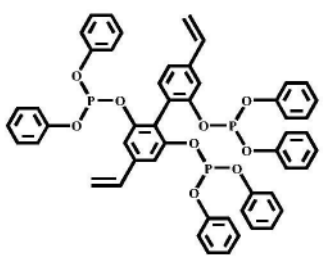
[0365] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析，不同之处仅在于采用催化剂X。其中丁二烯的氢氰化中，99.7％的起始HCN被转化成单腈产物，且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为88.4/11.6；2-甲基-3-丁烯腈的异构化中，3PN/2M3BN的比例为82.2/17.8；以及3-戊烯腈的氢氰化中，99.7％的起始HCN被转为己二腈，且对线性ADN的选择性为91.5％。

[0366] 实施例28

[0367] (1)多孔聚合物Y的制备

[0368] 

(3-a)



(5-a)

[0369] 将单体3-a(40.2g,60mmol)与单体5-a(54.1g,60mmol)溶解于1200mL 3-戊酮(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.11MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL乙酸正丁酯(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.03MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物Y(82.0g)。

[0370] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物Y的各项性能参数见表2-2。

[0371] (2)多孔聚合物-镍催化剂Y的制备

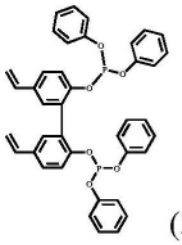
[0372] 在氮气氛围下,将多孔聚合物Y(47.2g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂Y(48.9g),并相同地测定的催化剂Y中Ni的含量见表2-2。

[0373] (3)己二腈的制备

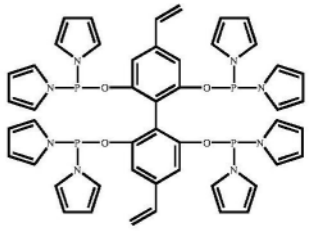
[0374] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂Y。其中丁二烯的氢氰化中,99.1%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.5/8.5;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为86.5/13.5;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.9%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为90.5%。

[0375] 实施例29

[0376] (1)多孔聚合物Z的制备

[0377] 

(3-a)



(10-a)

[0378] 将单体3-a(40.2g,60mmol)与单体10-a(55.1g,60mmol)溶解于1200mL乙酸乙酯(溶剂与混合单体溶解度参数之差为1.9MPa$^{1/2}$)中,加入1.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入300mL甲基异丁基酮(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.4MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物Z(85.7g)。

[0379] 以与实施例1相同的方式进行测试,多孔聚合物Z的各项性能参数见表2-2。

[0380] (2)多孔聚合物-镍催化剂Z的制备

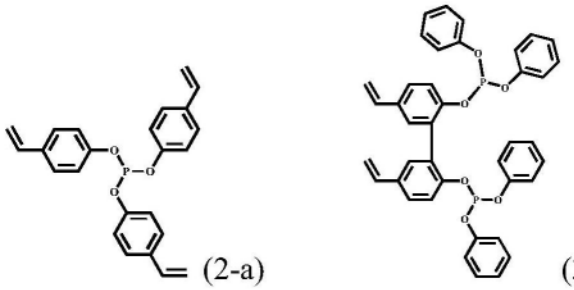
[0381] 在氮气氛围下,将多孔聚合物Z(39.7g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂Z(41.5g),并相同地测定的催化剂Z中Ni的含量见表2-2。

[0382] (3)己二腈的制备

[0383] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂Z。其中丁二烯的氢氰化中,99.0%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为92.5/7.5;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为86.4/13.6;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.9%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为92.1%。

[0384] 实施例30

[0385] (1)多孔聚合物A11的制备

[0386] 
(2-a) (3-a)

[0387] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体3-a(13.4g,20mmol)溶解于600mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.38MPa$^{1/2}$)中,加入0.7g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入100mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.4MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物A11(33.0g)。

[0388] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物A11的各项性能参数见表2-2。

[0389] (2)多孔聚合物-镍催化剂A11的制备

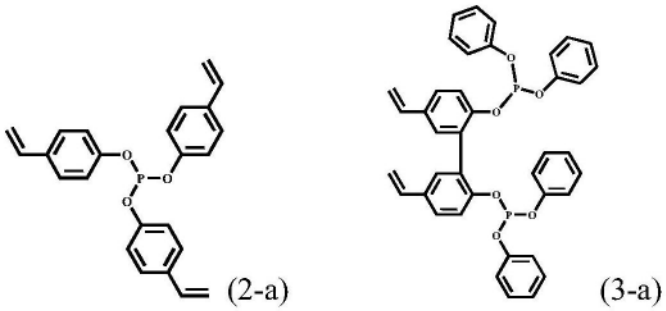
[0390] 在氮气氛围下,将多孔聚合物A11(31.7g,磷的量为90mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(5.0g,18mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂A11(32.8g),并相同地测定催化剂A11中Ni的含量见表2-2。

[0391] (3)己二腈的制备

[0392] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂A11。其中丁二烯的氢氰化中,98.6%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.0/9.0;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为85.3/14.7;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.7%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为90.5%。

[0393] 实施例31

[0394] (1)多孔聚合物A12的制备

[0395] 
(2-a) (3-a)

[0396] 将单体2-a(23.3g,60mmol)与单体3-a(402.1g,600mmol)溶解于8000mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.3MPa$^{1/2}$)中,加入10g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入1330mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.14MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物A12(387.1g)。

[0397] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物A12的各项性能参数见表2-2。

[0398] (2)多孔聚合物-镍催化剂A12的制备

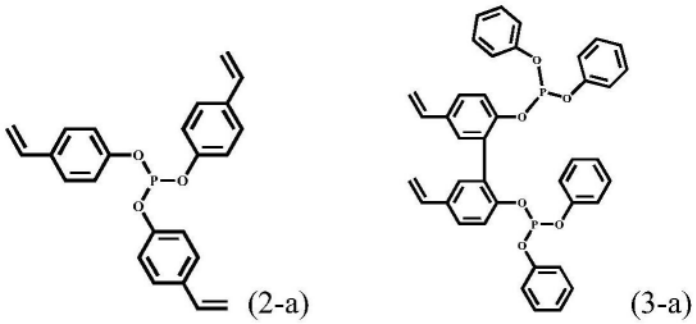
[0399] 在氮气氛围下,将多孔聚合物A12(52.9g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂A12(54.7g),并相同地测定的催化剂A12中Ni的含量见表2-2。

[0400] (3)己二腈的制备

[0401] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂A12。其中丁二烯的氢氰化中,98.2%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为91.3/8.7;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为86.6/13.4;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.1%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为91.3%。

[0402] 实施例32

[0403] (1)多孔聚合物A13的制备

[0404] 

[0405] 将单体2-a(2.33g,6mmol)与单体3-a(80.42g,120mmol)溶解于1600mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.3MPa$^{1/2}$)中,继续加入2.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入266mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.12MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物A13(73.6g)。

[0406] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物A13的各项性能参数见表2-2。

[0407] (2)多孔聚合物-镍催化剂A13的制备

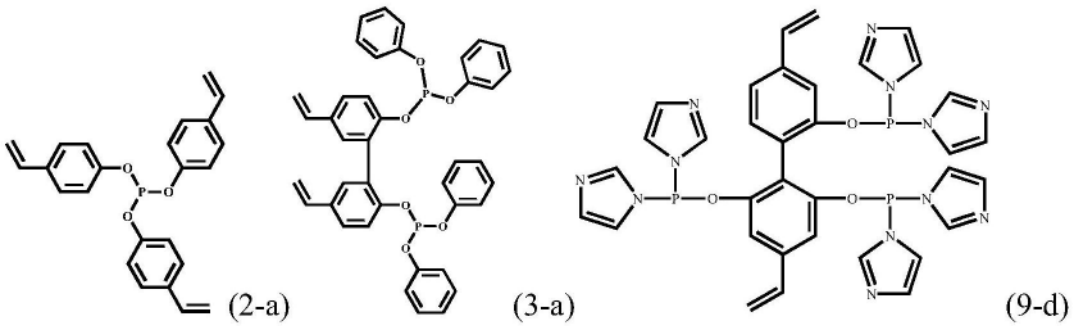
[0408] 在氮气氛围下,将多孔聚合物A13(52.9g,磷的量为150mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂A13(54.7g),并相同地测定的催化剂A13中Ni的含量见表2-2。

[0409] (3)己二腈的制备

[0410] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂A13。其中丁二烯的氢氰化中,98.0%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为90.8/9.2;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为85.9/14.1;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.1%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为90.4%。

[0411] 实施例33

[0412] (1)多孔聚合物A14的制备

[0413] 

[0414] 将单体2-a(23.3g,60mmol)、单体3-a(40.2g,60mmol)与单体9-d(44.8g,60mmol)溶解于1600mL四氢呋喃(溶剂与混合单体溶解度参数之差为2.1MPa$^{1/2}$)中,加入2.0g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入400mL正庚烷(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.18MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物A14(96.39g)。

[0415] 以与实施例1相同的方式进行测试,多孔聚合物A14的性能参数见表2-2。

[0416] (2)多孔聚合物-镍催化剂A14的制备

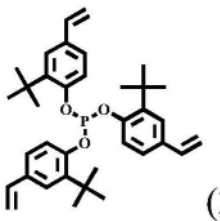
[0417] 在氮气氛围下,将多孔聚合物A14(56.15g,磷的量为180mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(8.3g,30mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂A13(58.7g),并相同地测定催化剂A13中Ni的含量见表2-2。

[0418] (3)己二腈的制备

[0419] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂A13。其中丁二烯的氢氰化中,98.0%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为92.7/7.3;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为86.0/14.0;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.1%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为91.9%。

[0420] 实施例34

[0421] (1)多孔聚合物U1的制备

[0422] 

(2-d)

[0423] 将单体(2-d)(100.1g,180mmol)溶解于1200mL 1,2-二氯乙烷(溶剂与单体溶解度参数之差为2.09MPa$^{1/2}$)中,加入1.5g偶氮二异丁腈(AIBN),并在50℃下搅拌进行预聚合4小时,得到预聚物;然后加入600mL苯甲腈(使得混合溶剂与预聚物的溶解度参数之差为0.31MPa$^{1/2}$),以与实施例1相同的方式得到多孔聚合物U1(80.1g)。

[0424] 以与实施例1相同的方式进行测试,所得多孔聚合物U1的各项性能参数见表2-2。

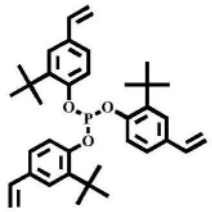
[0425] (2)多孔聚合物-镍催化剂U1的制备

[0426] 在氮气氛围下,将多孔聚合物U1(13.91g,磷的量为25mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(1.38g,5mmol)加入到250mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂U1(12.78g),并相同地测定的催化剂U1中Ni的含量见表2-2。

[0427] (3)己二腈的制备

[0428] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂U1。其中丁二烯的氢氰化中,98.1%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为89.5/10.5;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为84.3/15.7;以及3-戊烯腈的氢氰化中,98.0%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为89.8%。

[0429] 比较例1

[0430] 

[0431] 将单体(100.1g,180mmol)溶解于1001ml四氢呋喃,并加入2.5g偶氮二异丁腈(AIBN)。所得混合液转入高压釜中,在100℃下反应24小时,反应结束后,固体产物经二氯甲烷淋洗、真空干燥得到多孔聚合物b(64.1g)。经BET试验表征,所得到的多孔聚合物b的比表面积为658m^2/g;孔隙容积为1.20cm^3/g;孔径分别为<10nm与>15nm的孔的孔隙容积的比例为21.2:1,P含量为1.717mmol/g。

[0432] (2)多孔聚合物-镍催化剂b的制备

[0433] 在氮气氛围下,将多孔聚合物b(14.56g,P的量为25mmol)和双-(1,5-环辛二烯)镍(1.38g,5mmol)加入到250mL 3-戊烯腈中。随后以与实施例1相同的方式得到催化剂b(12.68g),并相同地测定的催化剂b中Ni的含量见表2-2。

[0434] (3)己二腈的制备

[0435] 以与实施例1相同的方式进行制备和分析,不同之处仅在于采用催化剂b。其中丁二烯的氢氰化中,70.1%的起始HCN被转化成单腈产物,且3-戊烯腈与2-甲基-3-丁烯腈的比例(3PN/2M3BN)为60.3/39.7;2-甲基-3-丁烯腈的异构化中,3PN/2M3BN的比例为61.4/38.6;以及3-戊烯腈的氢氰化中,69.3%的起始HCN被转为己二腈,且对线性ADN的选择性为65.8%。

[0436] 以上实施例1～34和比较例1的各项测试结果列于下表2-1和表2-2中。

[0437]

表 2-1

实施例	多孔聚合物					催化剂		一次氢氰化		2-甲基-3-丁烯腈异构化	二次氢氰化	
	编号	比表面积 m^2/g	孔隙容积 cm^3/g	<10nm与>15nm的孔的孔隙容积比例	P 含量 mmol/g	编号	Ni 含量 mmol/g	HCN 转化率 %	3PN/2M3BN	3PN/2M3BN	HCN 转化率 %	线性 ADN 选择性 %
1	A	1840	1.50	8.5:1	2.836	A	0.549	99.2	91.4/8.6	85.8/14.2	99.1	90.7
2	B	1790	1.46	8.1:1	2.627	B	0.509	99.4	91.9/8.1	85.9/14.1	99.3	90.3
3	C	1870	1.48	8.7:1	2.703	C	1.252	98.5	91.8/8.2	86.0/14.0	98.7	90.1
4	D	1805	1.51	8.2:1	2.347	D	0.457	99.6	91.2/8.8	86.3/13.7	99.7	90.6
5	E	1490	1.55	5.8:1	2.591	E	0.503	99.8	93.3/6.7	87.8/12.2	99.9	93.2
6	F	1820	1.52	8.3:1	3.098	F	0.501	98.4	92.1/7.9	86.1/13.9	98.5	91.8
7	G	1615	1.51	6.8:1	3.282	G	0.632	99.3	92.6/7.4	87.9/12.1	99.5	93.5
8	H	1765	1.52	7.8:1	2.222	H	0.433	98.3	92.9/7.1	87.6/12.4	98.2	91.2
9	I	1800	1.53	8.2:1	2.140	I	0.417	98.3	92.1/7.9	86.2/13.8	98.1	90.7
10	J	1680	1.48	7.3:1	2.857	J	0.553	99.1	91.2/8.8	85.6/14.4	99.0	91.7
11	K	1710	1.59	7.5:1	3.529	K	0.678	98.9	93.5/6.5	86.9/13.1	98.8	91.9
12	L	1665	1.63	7.2:1	3.830	L	0.374	99.3	93.3/6.7	87.7/12.3	99.1	92.7
13	M	1010	1.54	3.3:1	3.171	M	0.611	99.6	88.8/11.2	82.5/17.5	99.7	90.7
14	N	1430	1.57	5.2:1	2.793	N	0.541	99.8	94.8/5.2	90.3/9.7	99.9	95.5
15	O	1545	1.54	6.2:1	3.138	O	0.605	99.5	93.9/6.1	88.5/11.5	99.7	94.8
16	P	1515	1.49	6.0:1	3.694	P	0.708	99.9	93.7/6.3	89.6/10.4	99.7	95.9
17	Q	1230	1.62	4.2:1	2.918	Q	0.564	99.6	89.9/10.1	83.9/16.1	99.5	91.8
18	R	1375	1.57	4.9:1	2.660	R	0.516	99.8	90.9/8.1	85.7/14.3	99.9	91.1

[0438]

表 2-2

实施例	多孔聚合物						催化剂		一次氢氰化		2-甲基-3-丁烯腈异构化	二次氢氰化	
	编号	比表面积 m^2/g	孔隙容积 cm^3/g	<10nm 与>15nm 的孔的孔隙容积比例	P 含量 mmol/g	编号	Ni 含量 mmol/g	HCN 转化率 %	3PN/2M3BN	3PN/2M3BN	HCN 转化率 %	线性 ADN 选择性 %
19	S	1345	1.61	4.7:1	3.171	S	0.607	99.7	91.4/8.6	85.4/14.6	99.7	92.1
20	T	1385	1.43	5:1	3.304	T	0.636	99.8	92.3/7.7	86.5/13.5	99.8	92.6
21	A1	1380	1.49	4.9:1	2.727	A1	0.529	99.5	90.8/9.2	84.6/15.4	99.4	90.4
22	A2	1190	1.56	4.0:1	2.534	A2	0.492	99.7	92.2/7.8	86.1/13.9	99.8	91.4
23	A3	1310	1.58	4.6:1	2.447	A3	0.476	99.7	89.4/10.6	83.1/16.9	99.8	89.5
24	U	1920	1.53	9.1:1	2.577	U	0.502	97.1	91.2/8.8	85.6/14.4	97.0	87.5
25	V	1748	1.65	7.7:1	2.982	V	0.576	98.7	93.4/6.6	87.1/12.9	98.6	90.4
26	W	1140	1.56	3.9:1	4.021	W	0.768	99.9	88.7/11.3	82.7/17.3	99.9	91.9
27	X	670	1.45	1.5:1	3.546	X	0.681	99.7	88.4/11.6	82.2/17.8	99.7	91.5
28	Y	1770	1.50	7.7:1	3.178	Y	0.613	99.1	91.5/8.5	86.5/13.5	98.9	90.5
29	Z	1679	1.60	7.3:1	3.778	Z	0.724	99.0	92.5/7.5	86.4/13.6	98.9	92.1
30	A11	1908	1.47	9.0:1	2.839	A11	0.550	98.6	91.0/9.0	85.3/14.7	98.7	90.5
31	A12	1876	1.44	8.6:1	2.836	A12	0.548	98.2	91.3/8.7	86.6/13.4	98.1	91.3
32	A13	1895	1.53	8.9:1	2.836	A13	0.549	98.0	90.8/9.2	85.9/14.1	98.1	90.4
33	A14	1787	1.63	8.0:1	3.206	A14	0.511	98.0	92.7/7.3	86.0/14.0	98.1	91.9
34	U1	1770	1.61	7.9:1	1.797	U1	0.391	98.1	89.5/10.5	84.3/15.7	98.0	89.8
比较例 1	b	658	1.20	21.2:1	1.717	b	0.394	70.1	60.3/39.7	61.4/38.6	69.3	65.8

[0439] 从以上表2-1和2-2可以看出，实施例1～34中采用本发明的多孔聚合物的制备方法得到的多孔聚合物具有特定范围的二级孔道的孔隙容积比例，并且由满足本申请全部技术特征的多孔聚合物获得的多孔聚合物-镍催化剂具有优异的催化活性，高的反应选择性，并且产品的线性度较高，线性ADN的选择性均在87.5％以上，最优的达到95.9％。并且从以上实施例可以看出，二级孔道的孔隙容积比例与比表面积、共聚物中各磷配体之间的比例、

磷原子上的电荷、磷配体的位阻等因素都会影响反应活性和线性度，只有达到较佳组合才能达到最优效果；实施例16代表了较佳的组合。

[0440] 而将本申请实施例34与比较例1相比可见，本申请实施例34与比较例1中的参数相比，比表面积、孔隙容积比例和P含量较为接近，但是实施例34的多孔聚合物中<10nm和>15nm的孔的孔隙容积比例为7.9:1，而比较例1中采用溶剂热聚合的方法制备得到的多孔聚合物，其<10nm和>15nm的孔的孔隙容积的比例为21.2:1，不在本申请限定的范围内。因此当由比较例1获得的多孔聚合物-镍催化剂用于制备己二腈时，在反应选择性和线性AND选择性均较低。

[0441] 实施例35

[0442] 使实施例1中的催化剂A与不同含水量体系反应，具体如下：

[0443] 使用实施例1中制备得到的催化剂A(Ni含量10mmol)，按照与实施例1中相同的己二腈的制备方法，分别在不同含水量(100ppm、500ppm、1000ppm、2000ppm)的体系中进行反应，并通过GC分析产物的组成含量。具体的实验结果如表3所示。

[0444] 表3

[0445]

组号	含水量/ppm	一次氢氰化		2-甲基-3-丁烯腈异构化	二次氢氰化	
		HCN 转化率 %	3PN/2M3BN	3PN/2M3BN	HCN 转化率 %	线性 AND 选择性 %
1	100	99.4	92.6/7.4	86.2/13.8	99.3	90.5
2	500	99.4	92.3/7.7	86.0/14.0	99.3	90.7
3	1000	99.3	92.2/7.8	85.9/14.1	99.1	90.6
4	2000	99.1	92.1/7.9	85.9/14.1	99.0	90.7

[0446] 比较例2

[0447] 使用实施例1中所用的磷配体单体制备催化剂a，以不同含水量体系评价催化剂a的性能，具体如下：

[0448] (1)催化剂a的制备

[0449] 在氮气氛围下，将等摩尔量(60mmol)的单体2-a和3-a与双-(1,5-环辛二烯)镍(17g,70mmol)加入到1500mL 3-戊烯腈中，接着，在室温下继续搅拌24h。搅拌结束后，在真空条件下减压脱除溶剂，得到催化剂a(78.1g)。用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定催化剂a中Ni的含量为0.895mmol/g。

[0450] (2)评价催化剂a在不同含水量体系中的性能

[0451] 采用催化剂a(Ni含量10mmol)，按照与实施例1中相同己二腈的制备方法，分别在不同含水量(100ppm、500ppm、1000ppm、2000ppm)的体系中进行反应，通过取样、过滤、GC分析产物的组成含量。具体的实验结果如表4所示。

[0452] 表4

[0453]

组号	含水量/ppm	一次氢氰化		2-甲基-3-丁烯腈异构化	二次氢氰化	
		HCN 转化率%	3PN/2M3BN	3PN/2M3BN	HCN 转化率%	线性 AND 选择性%
1	100	99.5	91.3/8.7	83.7/16.3	99.6	89.6
2	500	86.3	84.3/15.7	71.0/39.0	88.2	89.4
3	1000	72.1	69.4/20.6	49.2/51.8	69.8	89.6
4	2000	45.3	46.1/53.9	36.6/63.4	39.7	89.3

[0454] 从以上表3和表4可以看出，采用本发明的多孔聚合物制成的催化剂的本发明实施例35与采用由未进行聚合的磷配体制成的催化剂的比较例2相比，本发明的催化剂具有优异的耐水性，从而可以简化催化剂的分离回收步骤，且催化剂的回收套用次数可以大大增加。

[0455] 实施例36

[0456] 采用实施例1制备得到的催化剂A(Ni含量0.549mmol/g)，按照实施例1中的己二腈的制备方法进行反应，通过GC分析产物的组成含量，并且通过电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定催化剂中的Ni含量。在反应结束后，通过过滤从反应液中分离回收催化剂A，经清洗后用于后续循环套用，如此循环套用30次。在未套用、套用第10次、套用第20次和套用第30次之后分别测定产物组成含量，且在未套用和套用第30次之后测定催化剂中的Ni含量，结果示于表5中。

[0457] 表5

[0458]

组号	套用次数	一次氢氰化			2-甲基-3-丁烯腈异构化		3-戊烯腈氢氰化		
		催化剂 A 中 Ni 含量 mmol/g	HCN 转化率%	3PN/2M3BN	催化剂 A 中 Ni 含量 mmol/g	3PN/2M3BN	催化剂 A 中 Ni 含量 mmol/g	HCN 转化率%	线性 ADN 选择性%
1	0	0.549	99.4	92.6/7.4	0.549	85.5/14.5	0.549	99.3	90.7
2	10	/	99.3	92.4/7.6	/	85.3/14.7	/	99.2	90.6
3	20	/	99.3	92.5/7.5	/	85.2/14.8	/	99.1	90.5
4	30	0.541	99.2	92.5/7.5	0.542	85.2/14.8	0.545	99.1	90.5

[0459] 实施例37

[0460] 采用实施例1制备得到的催化剂A(Ni含量0.549mmol/g)，除了将实施例35中的己二腈的制备方法改为连续反应模式，且在连续反应的出料口安装精密过滤设备以保证催化剂A保留在反应体系内，并且分别在运行0小时、连续运行100小时、150小时和200小时以外，以与实施例35相同的方式进行测试和评价，结果示于表6中。

[0461] 表6

[0462]

组号	稳定运行时间/h	一次氢氰化			2-甲基-3-丁烯腈异构化		二次氢氰化		
		催化剂A中Ni含量mmol/g	HCN转化率%	3PN/2M3BN	催化剂A中Ni含量mmol/g	3PN/2M3BN	催化剂A中Ni含量mmol/g	HCN转化率%	ADN选择性%
1	0	0.549	99.4	92.6/7.4	0.549	85.5/14.5	0.549	99.3	90.7
2	100	/	99.2	92.5/7.5	/	85.3/14.7	/	99.1	90.6
3	150	/	99.1	92.4/7.6	/	85.1/14.9	/	98.9	90.6
4	200	0.539	99.1	92.5/7.5	0.541	85.2/14.8	0.543	98.8	90.5

[0463] 从以上实施例36和37以及表5和表6可见，采用由本发明的多孔聚合物制成的多孔聚合物-镍催化剂可以进行多次循环套用和长时间的稳定运行，并且在多次套用过程中仍保持优异的催化活性。