

文章编号:1006-9941(2022)11-1167-10

高能碳氢燃料绿色合成技术研究进展

余锐¹,刘显龙¹,史成香¹,潘伦^{1,2},张香文^{1,2},邹吉军^{1,2}

(1. 天津大学先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室, 天津 300072; 2. 物质绿色创造与制造海河实验室, 天津 300192)

摘要: 高能量密度碳氢燃料是重要的航天航空动力源,其主要发展方向是高能化和绿色化,尤其是在低碳和可持续发展的要求下,发展高能碳氢燃料的绿色合成工艺已成为必然。本文总结了高能碳氢燃料合成技术绿色化的研究进展,包括:通过改进合成路线或者使用固体酸、离子液体等绿色催化剂,对经典高能燃料JP-10(挂式四氢双环戊二烯)、金刚烷传统合成工艺进行绿色化改进;从合成原料绿色化的角度,以萜烯和木质纤维素及其衍生物为原料合成生物基高能绿色燃料,研发生物基RJ-4(桥式和挂式四氢二甲基双环戊二烯混合物)和JP-10等替代燃料;从合成工艺绿色化的角度,采用光催化技术实现张力结构燃料和多环结构燃料的绿色合成。最后对国内外该领域阶段性的成果进行了总结,并展望了高能碳氢燃料绿色合成工艺的发展方向和面临挑战。

关键词: 高能碳氢燃料;绿色合成工艺;液体燃料;化学推进剂

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022071

0 引言

航天航空发动机的推进性能与燃料的性质(如密度、粘度、热稳定性等)密切相关,能使发动机产生较大推动力的燃料被称为高能燃料,其能量密度一般大于 $36\text{ MJ}\cdot\text{L}^{-1}$ [1],单位质量所释放的能量远高于普通燃料。飞行器运行过程中可能会遇到低温天气,以及随着飞行高度的增加发动机将处于低温环境,故需要燃料具有较低的冰点和运动粘度,以确保低温下燃料的流动性。增加碳原子数目可以增加燃料密度,但通常会导致凝固点和粘度也增加,燃料的低温性能变差[1]。因此理想的燃料需同时具有较高的能量密度和良好的低温性能。

高能碳氢燃料的传统合成过程依赖石油和煤等化石资源,随着化石能源的枯竭以及环境污染问题日益

严重,发展高能燃料的绿色工艺已成为研究重点[1-3]。本文综述了JP-10等经典高能燃料传统合成工艺的绿色化改进,通过改进合成路线或者使用固体酸、离子液体等绿色催化剂以达到绿色生产的要求;然后从合成原料绿色化的角度,以萜烯和木质纤维素等绿色生物质为原料合成高能燃料,从源头上实现清洁生产;从合成工艺绿色化的角度,引进光化学技术合成张力结构和多环结构燃料;最后讨论了高能碳氢燃料绿色工艺面临的困难和未来的研究方向。

1 传统合成工艺的绿色化改进

1.1 JP-10合成工艺的绿色化

20世纪70年代美国研制了JP-10燃料,主要成分为挂式四氢双环戊二烯(*exo*-THDCPD, >98.5%)。传统制备过程通常分2步进行[4](图1):以双环戊二烯(DCPD)为原料加氢得到*endo*-THDCPD;再异构分离纯化得到凝固点较低的*exo*-THDCPD。*endo*-THDCPD异构反应是合成JP-10的关键步骤,通常在酸催化下进行,*exo*-THDCPD的收率取决于酸的强度,因此需要选择合适的酸催化剂。最初采用超强酸如硫酸、三氟甲磺酸进行反应,而后 AlCl_3 代替超强酸成为最广泛使用的催化剂[5]。该工艺简单,原料来

收稿日期:2022-04-01;修回日期:2022-05-14

网络出版日期:2022-09-19

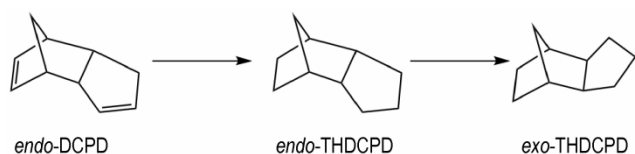
基金项目:国家重点研发计划资助(2021YFC2103701, 2021YFC2103704)

作者简介:余锐(1999-),女,硕士,主要从事航天燃料化学技术研究。e-mail:yuruihello@163.com

通信联系人:邹吉军(1978-),男,教授,主要从事航天燃料化学技术研究。e-mail:jj_zou@tju.edu.cn

引用本文:余锐,刘显龙,史成香,等.高能碳氢燃料绿色合成技术研究进展[J].含能材料,2022,30(11):1167-1176.

YU Rui, LIU Xian-long, SHI Cheng-xiang, et al. Review on Green Synthesis of High-Energy-Density Hydrocarbon Fuel[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(11):1167-1176.

图1 JP-10的传统合成过程^[6]Fig.1 Conventional synthesis process of JP-10^[6]

源丰富;但是 AlCl_3 的强路易斯酸性会导致 exo-THDCPD 的选择性较低,并且存在催化剂不可回收、设备腐蚀和环境污染等问题。因此,科研人员开发了 H-USY、 $\text{H}\beta$ 、HZSM-5 等固体酸催化剂,发现孔径和酸度是影响其催化活性和选择性的重要因素,大孔隙的 H-USY^[6] 较其他分子筛具有更高的活性,氟化铵 (NH_4F) 改性增强了中等酸性位点,提高了 exo-THDCPD 的选择性^[4]。同时,固体酸催化剂易于分离和再生,能够降低分离提纯过程的能耗,提高了经济效益,且环境友好。Huang 等^[7-8] 使用氯铝酸盐离子液体改性钠蒙脱石粘土用于 endo-THDCPD 的异构反应;王磊等^[9] 比较了由 $[\text{RMIM}]\text{Cl}$ 和金属氯化物组成的氯铝酸盐离子液体,发现 $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 显示出良好的性能,在温和条件下迅速反应,转化率和选择性均超 98%。离子液体催化剂作为绿色催化剂具有活性高、稳定性好等优点,它不仅可以作为绿色反应介质或催化剂,减少或者避免溶剂的使用,符合绿色化学 12 原则中对更安全溶剂的要求,而且可以起到协同催化作用,降低异构和重排反应中正碳离子的活化能垒。

DCPD 同样有桥式 (endo-DPCPD) 和挂式 (exo-DPCPD) 2 种构型,大多以桥式结构存在 (~99.5%)。 exo-DPCPD 直接氢化即可得到 exo-THDCPD , 因此科研人员提出合成 exo-THDCPD 的新路线: endo-DPCPD 先异构成 exo-DPCPD 再氢化合成 exo-THDCPD (图 2), 故 endo-DPCPD 异构得到 exo-DPCPD 也引起广泛关注。张香文等^[10] 提出了 1 种 endo-DPCPD 异构化生成 exo-DPCPD 的路线,并确定其机理为: endo-DPCPD 先解离为 CPD, 再重新二聚生成 exo-DPCPD ; 以 $\text{H}\beta$ 为催化剂进一步探究发现弱路易斯酸性和大孔结构有利于异构化^[11]; 介孔结构的存在有利于异构化反应,在 MCM-41 中掺入杂原子如 Al 可产

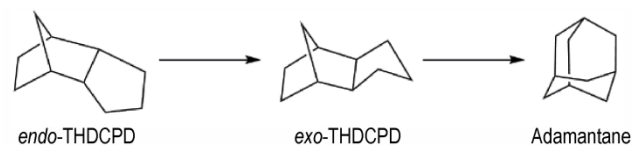
图2 JP-10的合成新路线^[10-15]Fig.2 One new synthesis route of JP-10^[10-15]

生酸位点,进一步提高 exo-DPCPD 的选择性^[12]; 碱处理的分级多孔 HZSM-5 能得到比 $\text{H}\beta$ 和 MCM-41 更高的 exo-DPCPD 收率^[13]。此外, Sibi 等^[14] 将 $\text{Au}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 用于 endo-DPCPD 异构及加氢过程,总转化率接近 100%, exo-THDCPD 选择性超过 93%; Khan 等^[15] 使用镍浸渍 MCM-41 通过一锅两步法同样实现了该过程。新的合成路线绕开了传统工艺中 endo-THDCPD 异构反应需要的酸催化,避免了使用 AlCl_3 等催化剂,符合绿色化学 12 项原则中降低合成过程危害性的要求,有助于实现绿色化。

总的来说,JP-10 合成工艺的绿色化改进一方面从传统工艺过程出发,对过程中使用的催化剂类型进行了改进,将固体酸催化剂和离子液体代替原有的超强酸和 AlCl_3 用于 endo-THDCPD 异构反应,能够有效的降低反应过程的能源消耗,同时减少了对环境的污染。在原有工艺的基础上改进,投资费用远低于新建项目,既能向绿色化生产靠拢,又能避免资源的浪费,降低绿色化的成本。另一方面尝试开发新的反应路径,避免高污染高能耗的生产环节,从源头上解决污染和能耗问题, endo-DPCPD 先异构为 exo-DPCPD 再氢化得到 exo-THDCPD , 绕开了 endo-THDCPD 异构传统酸催化的难题。由此看出,JP-10 合成工艺绿色化的核心在于避免 endo-THDCPD 异构过程传统酸催化剂的使用或者直接避免该过程,以满足绿色生产的要求。

1.2 烷基金刚烷燃料合成工艺的绿色化

金刚烷 (Adamantane) 是由具有金刚石晶格结构的碳骨架组成的饱和烷烃,最早发现于石油和天然气凝析物。金刚烷烃分子结构紧凑,具有热力学稳定结构,但是熔点较高,作为液体燃料具有一定的局限性。在其结构上引入烷基 (即烷基金刚烷),能够明显改善低温性能,是具有比 JP-10 更优越的燃烧特性和更高的氧化稳定性的高能燃料^[16]。酸催化骨架重排是合成烷基金刚烷的通用方法,几乎所有含 10 个以上碳原子带有张力的多环烷烃都能重排为对应碳数的烷基金刚烷^[17]。例如,金刚烷的传统合成是采用路易斯酸 (如 AlCl_3) 使 exo-THDCPD 骨架重排 (图 3), 谢嘉维

图3 酸催化 endo-THDCPD 重排合成金刚烷^[18]Fig.3 Acid-catalyzed endo-THDCPD rearrangement for the synthesis of adamantane^[18]

等^[18]采用该体系催化四氢三环戊二烯重排得到四环以及五环结构的C₁₅烷基金刚烷。烷基金刚烷的传统合成工艺虽然比较成熟,但存在催化剂寿命短、用量大、再生难、成本高等问题。因此,科研人员致力于不断开发新的更易回收和更环保的催化剂,以期满足绿色工艺的生产要求。一方面纪敏等^[19]开发了可重复使用的固载化AlCl₃;另一方面将氯铝酸型离子液体用于催化一系列多环烷烃发生骨架重排合成烷基金刚烷^[20-21];以及催化endo-THDCPD异构得到exo-THDCPD和金刚烷^[9,22]。除了酸催化exo-THDCPD发生重排反应,最近谢嘉维等^[23]通过改良的格氏反应合成了1-乙基金刚烷、2-乙基金刚烷和1-正丙基金刚烷这3种典型单取代烷基金刚烷,并优化了反应条件,获得了较高的收率(大于75%)。

和JP-10传统制备过程类似,多环烷烃重排合成烷基金刚烷同样面临酸催化的难题,需要兼具反应效果的同时,探寻更绿色环保的催化剂。同样地,离子液体由于其优越的催化性能和环境友好性,常被替代AlCl₃等用于传统酸催化的过程;通过固载催化剂使其反应后易于分离,或者使用其他合成方法也成为了绿色化改进烷基金刚烷的一种方法。

2 以绿色生物质为原料合成高能燃料

生物质绿色高能燃料因其符合绿色化学12项原则中的第7条:使用可再生原料,成为近年来研究的热点内容。自《生物质能发展“十三五”规划》提出“推进生物质转化合成高品质燃油和生物航空燃料”后,生物质能市场潜力逐渐释放,生物质合成链烃燃料以及带支链的单环燃料已有较多研究,但得到的燃料密度较低,不满足高能燃料的要求^[24-25]。因此,研究者通过构建桥环、联环等多环结构增加生物质燃料密度。基于高能燃料的分子结构特点,萜烯类化合物和木质纤维素及其衍生物成为生物质高能燃料的主要原料来源。

2.1 萜烯类原料

萜烯类化合物广泛存在于自然界中,按异戊二烯单元的数目分为单萜、倍半萜等,一般以环状和非环状2种形式存在。单萜烯类化合物作为松节油的重要组成部分广泛存在于多种植物中,其官能团的多样性以及张力环系统的存在,使它们成为制备生物质基高能燃料的重要来源^[26]。芳樟醇是一种典型的无环单萜,被Harvey等^[27]用于合成高能燃料RJ-4(图4a),但是

芳樟醇(Linalool)仅能从一些特殊植物(如薰衣草、玫瑰等)中提取,产量较低。刘亚坤等^[28]通过环丙烷化以另一类无环单萜——月桂烯(Myrcene)为原料合成三环丙烷生物煤油,收率高于69%,性能优于火箭煤油RP-1(图4b路线1)。此外,Harvey等^[29]利用萜烯类的聚合反应增加产物的密度,通过月桂烯和异戊二烯[4+4]环二聚和交叉偶联,合成了3种高密度八环烷烃(图4b路线2)。环状萜烯由于其自身存在的环状结构而具有较高的能量潜力。1,4-桉树脑和1,8-桉树脑属含氧单环单萜类化合物,是桉树油的重要成分,Harvey等^[30]将1,4-桉树脑和1,8-桉树脑转化为C₂₀二聚体燃料;林鸿飞等^[31-32]也做了类似研究将1,4-桉树脑和1,8-桉树脑转化为高密度C₂₀燃料。蒎烯属于双环单萜,是天然烯萜的重要组成部分,Harvey等^[33]使α-蒎烯、β-蒎烯等发生聚合反应,氢化后得到密度为0.94 g·mL⁻¹的高能燃料,并将α-蒎烯、β-蒎烯等7种生物基单萜环丙烷化合成高性能燃料^[34],邹吉军等^[12]将分子筛MCM-41用于α-蒎烯、β-蒎烯异构、二聚反应,并提出可能的反应机理,发现蒎烯和松节油加氢后具有良好的低温性能。3-蒎烯和桉烯均属于双环单萜,分别存在于各种松属精油和挪威云杉等植物,Harvey等^[35]以3-蒎烯和桉烯为底物合成燃料混合原料。倍半萜含有3个异戊二烯单元,是具有15个碳的天然萜类化合物,Harvey等^[36]将朱栾倍半萜、豆腐柴属螺烯、β-石竹烯等倍半萜加氢得到燃料,其燃烧性能优于Jet-A。柏木油也是一种常见的多环倍半萜,主要由三环倍半萜α-柏木烯、β-柏木烯、罗汉柏烯和以及大量柏木醇组成,Harvey等^[37]以柏木醇为底物,脱水加氢后得到柏木烷,然后催化重排制备烷基金刚烷混合物。虽然通过单萜烯二聚或者倍半萜的异构都能得到高密度燃料,但是会存在低温粘度大的缺点,可以通过和传统燃料复配降低粘度。

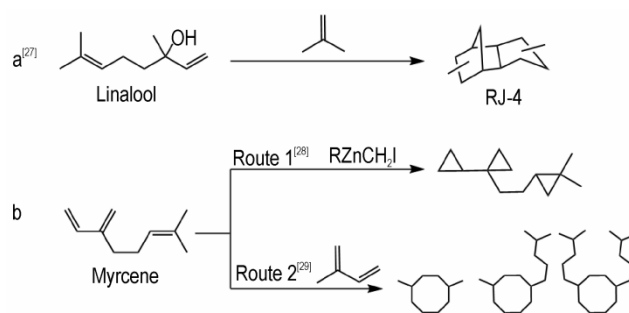


图4 无环单萜合成生物质高能量密度燃料^[27]
 Fig.4 Preparation of biomass high-energy-density fuel from acyclic monoterpenes^[27]

概而论之,萜烯类原料在生物质高能燃料的合成中扮演了重要角色,从无环单萜、单环单萜、双环单萜到倍半萜都有对应的合成燃料思路,但仍存在一些问题需要解决。一是生物质裂解产物较复杂、原料产量较低,研究将多种萜烯混合物作为原料,能够降低了对单一原料纯度的要求;二是合成燃料密度较低,主要通过环丙烷化、聚合反应等手段构建桥环联环,以提升产物的能量密度;三是部分燃料的低温性能尚不及传统燃料,可以与传统燃料复配使用,提升燃料总体能量密度的同时改善低温性能。

2.2 木质纤维素及其衍生物类原料

木质纤维素主要由纤维素、半纤维素和木质素构成。纤维素是自然界中最丰富的一种多糖(35%~50%),半纤维素的含量仅次于纤维素,约占生物质资源的20%~35%。木质素约占10%~25%,是造纸厂和第二代乙醇生物精炼厂的副产物,其解聚单体和二聚体通常含有7~18个碳,具有生产高能燃料的潜力^[38-39]。按照原料类型可以分为呋喃醛类、木质素衍生的酚类、半纤维素衍生的环酮类化合物。

呋喃醛类化合物(如糠醛等)可以从纤维素中获得,是合成高能燃料常用的一类底物,已经有较多研究以呋喃醛和环酮为底物通过羟醛缩合反应得到带支链的单环燃料,虽然和直链燃料相比,单环燃料具有更高的密度,但是其密度仍偏低,低于 $0.85\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ^[41]。Huber等^[40]报道了5-羟甲基糠醛等亲电试剂可以与呋喃等亲核试剂偶联,通过羟烷基化/烷基化形成具有更高碳数的氧化中间体得到双环、三环甚至四环生物燃

料。5-甲基糠醛(5-MF)是另一种呋喃醛类化合物,可以作为制备RJ-4的原料。RJ-4是最早合成的一类高密度燃料^[2],其主要成分是四氢二甲基双环戊二烯,有桥式(*endo*-THDMCPD)和挂式(*exo*-THDMCPD)2种构型,通常采用二甲基双环戊二烯(DMCPD)加氢制备。聂根阔等^[43]以5-MF为原料制备了RJ-4混合燃料:5-MF开环生成2,5-己二酮(HD),再经3-甲基环戊-2-烯酮(MCO)和3-甲基环戊-2-烯醇(MCP)得到目标产物(图5)。混合燃料较JP-10拥有更高的能量密度和更优的高热稳定性。其中,HD作为合成RJ-4的重要中间体,其制备路线已经有了较多研究^[44-45]。Harvey等^[46]研究了以HD为原料合成DMCPD的过程,而张涛等^[27]开发了一条直接从MCP合成MCPD的路线,在此基础上,开发了HD直接制备MCPD的方法,收率达65.4%^[47]。

糠醛加氢还原可以得到糠醇,张涛等^[48]开发了糠醇制备JP-10的新路线:首先糠醇重排得到羟基环戊烯酮,再进一步和环戊二烯发生Diels Alder反应生成 C_{10} 含氧化合物,然后加氢脱氧、异构反应得到*exo*-THDCPD;羟基环戊烯酮也能经环戊二烯合成双环戊二烯进而合成JP-10(图6)。此外,部分工艺能得到密度高于JP-10的生物燃料:以环戊酮为底物,通过一锅三步法可以合成与密度为 $0.943\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的燃料。

木质素衍生的酚类化合物(如苯酚、愈创木酚等)也是合成高能燃料常用的一类底物。通过木质素衍生的酚与苯醚或苯甲醇的酸催化烷基化和分子内加氢成环可以合成全氢茱,密度为 $0.96\text{ g}\cdot\text{mL}^{-1}$,高于广泛使

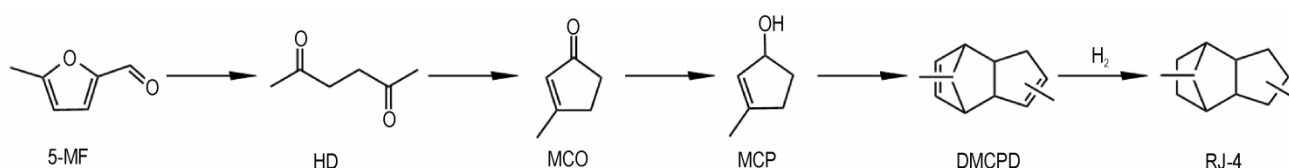


图5 5-MF为原料制备RJ-4及混合燃料^[43]

Fig.5 Preparation of RJ-4 and mixed fuel from 5-MF as raw material^[43]

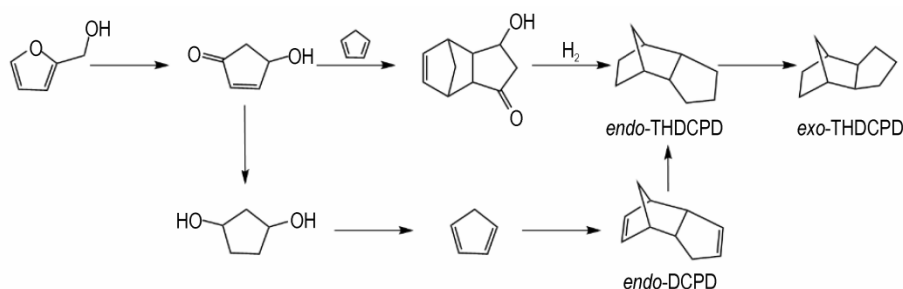


图6 由糠醇制备JP-10^[48]

Fig.6 Preparation of JP-10 from furfuryl alcohol^[48]

用的 JP-10^[51]; 赵晨和 Lercher 等^[49-50]发现苯酚可以氢化得到环己醇, 环己醇能继续与苯酚加氢烷基化生成双环己烷, 进一步与苯酚形成三聚体, 最终得到 C₁₈ 三环己烷 (密度 0.93 g·mL⁻¹); 以生物质衍生的 4-乙基苯酚和苯甲醇为原料, 可以合成具有低温性能的乙基取代双环燃料^[52]。异佛尔酮可以由木质素衍生的丙酮在碱催化条

件下发生三聚反应得到, 能作为底物与烯烃发生 Diels-Alder 反应。异佛尔酮与糠醛^[53]经 Aldol 缩合可以得到 C₁₄ 燃料 (图 7, 路线 1), 与 5-羟甲基糠醛反应得到 C₁₅ 燃料 (图 7, 路线 2), 与烯烃发生光致 [2+2] 环加成可以得到螺环燃料 (图 7, 路线 3)^[54], 异佛尔酮自聚还能得到密度为 0.858 g·mL⁻¹ 的燃料^[55] (图 7, 路线 4)。

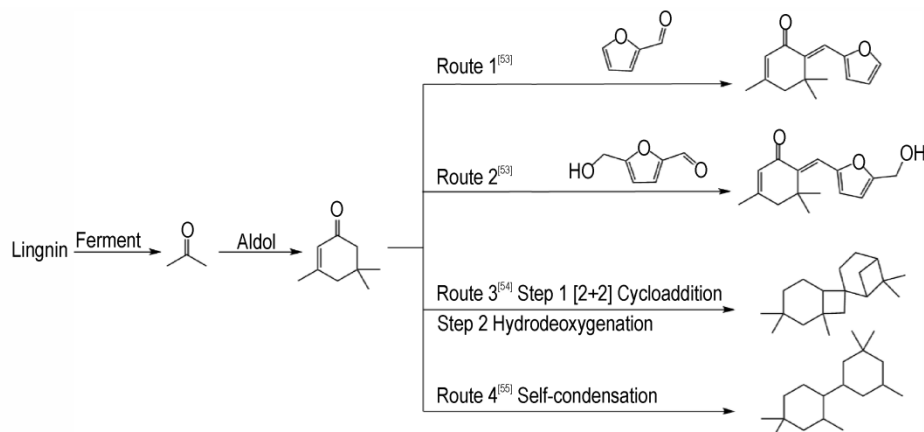


图 7 以异佛尔酮为底物合成高能量密度燃料^[53-55]

Fig.7 Preparation of high-energy-density fuel from isophorone as substrate^[53-55]

半纤维素衍生的环酮 (如环戊酮、环己酮) 可以由呋喃化合物加氢重排得到, 以环酮为底物通常能自缩合得到双环或者多环高能燃料。李国柱等^[56]、王伟等^[57]、徐杰和路芳等^[58]均通过环戊酮自缩合得到双环戊烷 (图 8, 路线 5); 盛雪茹等^[59]在双环燃料合成的基础上, 开发了环戊酮在双床连续流动反应器中直接缩合得到三环戊烷的工艺 (图 8, 路线 6); 王伟等^[57]通过一锅三步法以环戊酮合成四环戊烷 (图 8, 路线 4)。这类联环燃料虽然具有较高的密度, 但是通常存在冰点

较高的问题, 导致燃料的低温性能较差。相比之下, 稠环烷烃具有更紧凑的结构, 共用 C—C 键组成的张力环能提供更高的能量, 兼具更好的高温性能, 是 JP-900 等高热安定性燃料的重要组成部分。李宁等^[60]通过环戊酮自缩合制备了十氢化萘 (图 8, 路线 2 和 3), 之前该团队^[61]通过环戊醇脱水的环戊烯发生寡聚/重排反应, 加氢后同样能得到以十氢化萘为主的 C₁₀ 和 C₁₅ 混合燃料 (密度为 0.896 g·mL⁻¹) (图 8, 路线 1); 聂根阔等^[62]开发了以环醇和环烷为原料, 一锅酸催化合成烷基十氢萘混合燃料的工艺, 得到的燃料冰点更低。

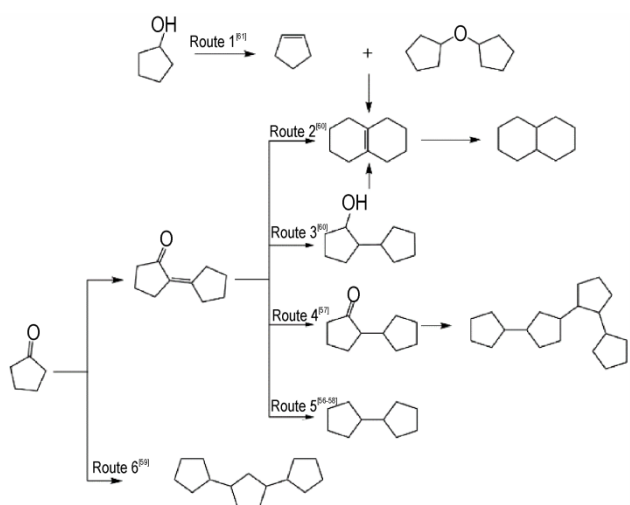


图 8 以环戊酮为底物合成高能量密度燃料

Fig.8 Preparation of high-energy-density fuel from cyclopentanone as substrate

类似地, 环己酮也可以自缩合形成双环或者多环高能燃料。Kikhtyanin 等^[63]以环己酮为底物自缩合制备了双环己烷; Lorenzo 等^[64]通过环己酮自缩合得到多环产物 (图 9, 路线 1)。李宁等^[65]通过环己酮与甲基苯甲醛缩合, 然后水相氢脱氧得到三环燃料 (图 9, 路线 2), 或者与环己酮进一步缩合得到喷气燃料的前体 (图 9, 路线 3)。此外, 谢君健等^[66]分别以环戊酮、环己酮为底物通过还原偶联和频呐醇偶联反应合成了螺环烷烃。虽然木质纤维素的来源广泛, 但是其降解、加氢脱氧过程繁琐, 能耗较高, 得到的生物质油成分复杂。所以目前研究大多基于生物质平台化合物进行, 直接将生物质油转变为高密度燃料仍是一个较大的挑战。

总体来说, 木质纤维素及其衍生物是另一类生物质合成燃料的主要原料来源, 从源头上实现绿色生产,

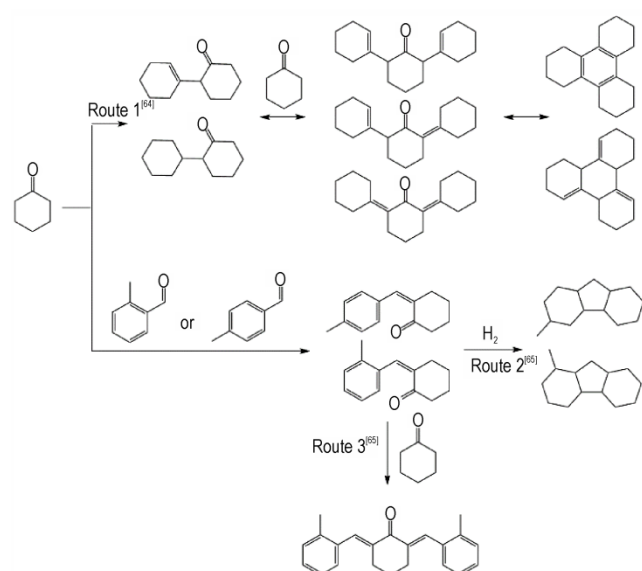


图9 以环己酮为底物合成高能量密度燃料

Fig.9 Preparation of high-energy-density fuel from cyclohexanone as substrate

通过木质纤维素的可持续转化和高值化利用,有利于碳资源在自然界快速循环,从而促进实现“碳中和”的目标。以5-MF、糠醛等为代表的呋喃醛类化合物在合成高能燃料方面具有极大的潜力,开发了生物质合成RJ-4和JP-10的新路线,并对合成过程进一步优化和改进,为生物质基RJ-4和JP-10的工业化生产奠定了基础。苯酚等木质素衍生的酚类化合物也在合成生物质基燃料中扮演了重要角色,通过烷基化、聚合等反应得到双环或者三环燃料。异佛尔酮作为一种重要的生物质衍生物,通常经Diels-Alder反应转变为高密度的燃料。生物质基环酮也常被作为底物参与缩合反应,既可以发生自缩合反应,又可以与其他酮类或醛类发生交叉缩合反应,最终能得到高密度的多环燃料。木质纤维素及其衍生物合成高能碳氢燃料存在最大的问题是木质纤维素解聚产物复杂,直接利用难度较高,而将其转变为生物质平台化合物的收率较低,大多仍停留在实验室研究阶段,受制于生产技术和成本,目前工业化程度有限。故需要开发高度集成的木质纤维素解聚工艺,降低生产成本,同时提高木质纤维素的利用率。只有解决了生物质原料的问题,合成生物质基燃料投入工业化生产才更切实可行。

3 高能燃料的光化学绿色合成技术

光催化技术具有较高的原子经济性和能量利用率,满足绿色化学原则对提高原子经济性以及降低化

学合成过程危害性的要求,作为一种绿色工艺被广泛应用,同时具有一定的不可替代性,在合成多种燃料方面具有极大的潜力。传统燃料合成一般需要经过多步热催化反应过程实现碳链与碳环的增长,主要由石油基多环烷烃热催化合成,这些环状烷烃通常由五元环或六元环构成。四元环化合物是一种具有高环张力的小环化合物,例如环丁烷,其分子结构的C—C键角为 90° ,扭曲的C—C键使分子处于不稳定的张力状态,在燃烧过程中分子结构坍塌释放出大量的张力能,因此其具有较高的质量燃烧热值。根据Woodward-Hoffman规则,传统热催化合成高张力四元环受限,难以满足燃料合成的需求。光诱导[2+2]环加成可以构建四元环化合物;同时,光敏化与半导体催化进行环增长和碳增长也成为研究热点。

3.1 光化学合成张力结构燃料

四环庚烷(QC)是一种具有高张力笼状结构和较高密度的液态烷烃,质量热值为 $44.35 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$,远高于高密度燃料JP-10,同时具有良好的低温性能。QC通常由[2.2.1]-双环庚二烯(NBD)光异构化合成^[67](图10)。Hammond等^[68]首次将三重态敏化剂苯乙酮、丙酮和苯甲酮用于NBD的光致价键异构反应,并成功合成了QC,但其量子效率仅为0.08。随后,许多研究者进一步优化了反应工艺和敏化剂类型以提高该反应的效率。邹吉军等^[69]发现La掺杂 ZnO/TiO_2 在形成钛酸锌(ZnTiO_3)混晶的基础上,增大了紫外吸收强度,提高了光异构反应的活性;通过将 Ti^{3+} 缺陷的V掺杂 TiO_2 量子点^[70]负载于分子筛MCM-41上^[71]、过渡金属掺杂^[72]等方式能进一步提升光催化剂活性,实现NBD的高效光异构反应。潘伦等^[73]对QC的合成工艺进行了放大,单批产量约为2 kg。此外,通过光诱导[2+2]环加成反应合成了系列高能量密度的四元环燃料:异佛尔酮与 β -蒎烯/环己烯自敏化分子间[2+2]环加成^[74-75],得到含有四元环高张力结构的燃料;DCPD敏化反应得到双高立方烷^[76];降冰片烯发生分子间[2+2]环加成反应得到降冰片烯二聚体^[77]。

3.2 光化学合成多环燃料

除了通过光诱导[2+2]环加成反应来合成燃料分

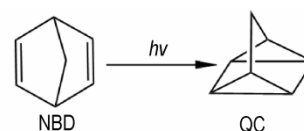


图10 NBD光合成QC反应式^[67]

Fig.10 NBD photosynthesis QC reaction formula^[67]

子,研究人员还通过光催化氧化还原的方法使有机分子间C—C键偶联,实现碳链的增长以合成多环燃料分子。徐义军等^[78]对苯甲醇基底物进行光催化氧化还原,同样实现了产氢与C—C键偶联的联产反应,所得产品加氢可得到高密度燃料;Sun等^[79]在牺牲电子供体(如三乙胺)存在的情况下,通过可见光照射在二维ZnIn₂S₄纳米片上实现了苯甲醛与苯甲酸的频呐醇C—C光催化偶联。此外,王峰等^[80]研究了苯甲醇在可见光下通过串联氧化还原反应生成脱氧安息香或安息香的过程,所得产品具有较高的燃料合成价值。

从能源角度来说,光催化合成高能碳氢燃料是一种绿色合成技术,利用太阳能活化光催化剂驱动反应发生,是比较理想的能源利用方式;从技术角度来说,克服了传统热催化工艺合成四元环受限的难题,光催化诱导[2+2]环加成合成稳定的四环庚烷,具有技术上的不可替代性,通过改变敏化剂类型和优化工艺条件能够进一步提高反应的效率;同时光催化通过氧化还原反应促进C—C的偶联,实现碳链增长,从而提高燃料的能量密度。光催化是比较前沿的绿色合成技术,目前催化机理仍需要进一步地探索完善,工艺条件仍需要进一步优化,光催化的核心问题在于制备和筛选更高效的光催化剂,具有极高的研究意义和应用前景,科研工作者投入了大量的精力,以期能够推进光催化合成高能燃料领域不断进步。

4 结论与展望

高能碳氢燃料生产技术正向绿色化方向转变,一方面需要改进高能燃料现有合成技术以满足清洁生产要求,另一方面需要探索绿色替代燃料以及更清洁环保的新合成工艺。

(1)经典高能燃料如JP-10的绿色化改进可以从2方面进行。一方面对传统酸催化过程进行改进,一方面采用固体酸和离子液体等绿色催化剂,降低能耗的同时减少对环境的污染;另一方面改进合成路线,绕开原工艺中传统酸催化的难题,直接避免了AlCl₃等的使用。烷基金刚烷传统合成过程同样面临着酸催化的难题,科研人员致力于开发更高效环保的催化剂。这是目前催化研究一个活跃的方向,但催化机理仍有待深入研究。此外,部分固体酸催化剂和离子液体价格昂贵,在工业应用上受到一定的限制。

(2)生物质能正迈向一个全新的阶段,采用生物质为原料合成高能碳氢燃料从原料上实现绿色化,生

物基高能燃料的研究对未来的可持续发展具有重要意义,其原料来源丰富,作为可再生能源,有望替代传统燃料,在一定程度上能够保障能源持续、安全供应。萜烯类原料和木质纤维素及其衍生物是合成生物质高能燃料的主要来源,可以通过缩合、环丙烷化等手段提高生物质燃料的能量密度,可以与传统燃料复配得到性能更佳的混合燃料。生物质基燃料合成工艺能够降低化石能源消耗,减少碳排放,实现生物质高效利用,优化能源结构,但目前的研究大多仍处于实验室阶段,研究采用生物质平台化合物,而生物质裂解油的成分复杂,直接转化还面临困难。并且和传统燃料合成工艺相比,在经济上暂缺竞争力,故需开发一种高度集成的工艺,降低生产成本。

(3)光催化技术因其具有较高的原子经济性和能量利用率,作为一种绿色工艺在合成多种燃料方面具有极大的潜力,克服了热催化过程的一些缺陷,在合成四元环等研究中具有一定的不可替代性。同时,光催化环增长与碳增长对燃料分子设计提供了新的思路,改变光敏剂的类型和优化工艺条件能进一步提高反应的效率,有望基于光化学合成这种绿色合成技术实现清洁生产高能燃料。但是,目前光催化工艺还尚未成熟,技术上仍有待突破,燃料性能需进一步的提高。

参考文献:

- [1] ZOU Ji-Jun, ZHANG Xiang-wen, PAN Lun. High-energy-density fuels for advanced propulsion: design and synthesis[M]. Wiley-VCH, 2020.
- [2] ZHANG Xiang-wen, PAN Lun, WANG Li, et al. Review on synthesis and properties of high-energy-density liquid fuels: hydrocarbons, nanofluids and energetic ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 180: 95–125.
- [3] 邹吉军. 对提高液体燃料能量密度的思考[J]. *含能材料*, 2020, 28(5): 366–368.
ZOU Ji-jun. Reflections on improving the energy density of liquid fuels [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5): 366–368.
- [4] XING En-hui, MI Zhen-tao, XIN Cheng-wei, et al. Endo- to exo-isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene catalyzed by commercially available zeolites [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2005, 231(1): 161–167.
- [5] 熊中强, 米镇涛, 张香文. 桥式四氢双环戊二烯异构化反应的研究[J]. *石油化工*, 2004, 3: 220–223.
XIONG Zhong-qiang, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen. Study on the isomerization reaction of bridged tetrahydrodicyclopentadiene [J]. *Petrochemical Technology*, 2004, 3: 220–223.
- [6] XING En-hui, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Greener synthesis route for jet propellant-10: The utilization of zeolites to replace AlCl₃ [J]. *Green Chemistry*, 2007, 9(6): 589–593.
- [7] HUANG Ming-Yu, WU Jung-Chung, SHIEU Fuh-Sheng, et al. Preparation of high energy fuel JP-10 by acidity-adjustable

- chloroaluminate ionic liquid catalyst[J]. *Fuel*, 2011, 90(3): 1012-1017.
- [8] HUANG Ming-Yu, WU Jung-Chung, SHIEU Fuh-Sheng, et al. Isomerization of Endo-Tetrahydrodicyclopentadiene over clay-supported chloroaluminate ionic liquid catalysts[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2010, 315(1): 69-75.
- [9] WANG Lei, ZOU Ji-Jun, ZHANG Xiang-wen, et al. Isomerization of tetrahydrodicyclopentadiene using ionic liquid: Green alternative for jet propellant-10 and adamantane [J]. *Fuel*, 2012, 91(1): 164-169.
- [10] ZHANG Xiang-wen, JIANG Kai, JIANG Qiang, et al. Novel endo- to exo-isomerization of dicyclopentadiene [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18(6): 673-676.
- [11] HAN Hong, ZOU Ji-Jun, ZHANG Xiang-wen, et al. Endo- to exo-isomerization of dicyclopentadiene over zeolites [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2009, 367(1-2): 84-88.
- [12] ZOU Ji-Jun, XU Yan, ZHANG Xiang-wen, et al. Isomerization of endo-dicyclopentadiene using al-grafted MCM-41 [J]. *Applied Catalysis A: General*, 2012, 421-422: 79-85.
- [13] DENG Qiang, ZHANG Xiang-wen, WANG Li, et al. Catalytic isomerization and oligomerization of endo-dicyclopentadiene using alkali-treated hierarchical porous HZSM-5 [J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 135: 540-546.
- [14] SIBI M G, SINGH B, KUMAR R, et al. Single-step catalytic liquid-phase hydroconversion of DCPD into high energy density fuel exo-THDCPD [J]. *Green Chemistry*, 2012, 14(4): 976-983.
- [15] KHAN N, ABHYANKAR A C, NANDI T, et al. Nickel nanocatalyst supported single-step hydroconversion of dicyclopentadiene (DCPD) into high energy-density fuel, exo-tetrahydrodicyclopentadiene (exo-THDCPD) [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(12): 7982-7992.
- [16] 谢嘉维, 王晓宇, 潘伦, 等. 高密度高热安定烷基金刚烃燃料的合成及性质研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(5): 424-434.
- XIE Jia-wei, WANG Xiao-yu, PAN Lan, et al. Progress in the synthesis and properties of high density and high thermal stability alkyl adamantane fuels [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(5): 424-434.
- [17] MCKERVEY M A. Adamantane rearrangements [J]. *Chemical Society Reviews*, 1974, 3(4): 479-512.
- [18] XIE Jia-wei, ZHANG Xiang-wen, XU Ji-Sheng, et al. Acid-catalyzed rearrangement of tetrahydrotricyclopentadiene for synthesis of high density alkyl-diamondoid fuel [J]. *Fuel*, 2019, 239: 652-658.
- [19] WU Li-mei, JI Min, HE Min, et al. Synthesis of adamantane catalyzed by an active immobilized aluminium chloride catalyst[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2007, 28: 585-587.
- [20] MA Ting-ting, FENG Ren, ZOU Ji-Jun, et al. Ionic liquid catalytic rearrangement of polycyclic hydrocarbons: a versatile route to alkyl-diamondoid fuels [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2013, 52: 2486-2492.
- [21] WANG Lei, ZOU Ji-Jun, ZHANG Xiang-wen, et al. Rearrangement of tetrahydrotricyclopentadiene using acidic ionic liquid: synthesis of diamondoid fuel [J]. *Energy & Fuels*, 2011, 25.
- [22] HUANG Ming-Yu, WU Jung-Chung, SHIEU Fuh-Sheng, et al. Isomerization of exo-tetrahydrodicyclopentadiene to adamantane using an acidity-adjustable chloroaluminate ionic liquid [J]. *Catalysis Communications*, 2009, 10(13): 1747-1751.
- [23] XIE Jia-wei, SHI Cheng-xiang, ZHAO Yun-xiao, et al. Synthesis and comprehensive fuel properties of mono-substituted alkyl adamantanes for advanced aerospace propulsion [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 218: 106842.
- [24] 谢嘉维, 张香文, 谢君健, 等. 由生物质合成高密度喷气燃料[J]. 化学进展, 2018, 30(9): 1424-1433.
- XIE Jia-wei, ZHANG Xiang-wen, XIE Jun-jian, et al. Synthesis of high-density jet fuel from biomass [J]. *Progress in Chemistry*, 2018, 30(9): 1424-1433.
- [25] 刘宁, 史成香, 潘伦, 等. 生物质替代石油原料合成高密度燃料的研究进展[J]. 燃料化学学报, 2021, 49(12): 1780-1790.
- LIU Ning, SHI Cheng-xiang, PAN Lun, et al. Research progress in the synthesis of high-density fuels from biomass instead of petroleum feedstock[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2021, 49(12): 1780-1790.
- [26] WOODROFFE J D, HARVEY B G. High-performance, bio-based, jet fuel blends containing hydrogenated monoterpenes and synthetic paraffinic kerosenes [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5929-5937.
- [27] LIU Yan-ting, WANG Ran, QI Hai-feng, et al. Synthesis of bio-based methylcyclopentadiene via direct hydrodeoxygenation of 3-methylcyclopent-2-enone derived from cellulose [J]. *Nature Communications*, 2021, 12(1): 46.
- [28] LIU Ya-kun, MA Chi, SHI Cheng-xiang, et al. Synthesis of strained high-energy rocket bio-kerosene via cyclopropanation of myrcene [J]. *Fuel Processing Technology*, 2020, 201: 106339.
- [29] WOODROFFE J D, HARVEY Benjamin G. A simple process for the dimerization and cross-coupling of isoprene and myrcene to high-performance jet and diesel blendstocks [J]. *Energy & Fuels*, 2022, 36(5): 2630-2638.
- [30] MEYLEMANS H A, QUINTANA R L, REX M L, et al. Low-temperature, solvent-free dehydration of cineoles with heterogeneous acid catalysts for the production of high-density biofuels [J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2014, 89(7): 957-962.
- [31] YANG Xiao-kun, LI Teng, TANG Kan, et al. Highly efficient conversion of terpenoid biomass to jet-fuel range cycloalkanes in a biphasic tandem catalytic process [J]. *Green Chemistry*, 2017, 19(15): 3566-3573.
- [32] XIE Shao-qu, HUYNH Trong H, QIN Pei-yong, et al. Facile biphasic catalytic process for conversion of monoterpenoids to tricyclic hydrocarbon biofuels [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 49: 42-50.
- [33] MEYLEMANS H A, BALDWIN L, HARVEY B G. Low-temperature properties of renewable high-density fuel blends [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27: 883-888.
- [34] WOODROFFE J D, LUPTON D V, GARRISON M D, et al. Synthesis and fuel properties of high-energy density cyclopropanated monoterpenes [J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 222: 106952.
- [35] WOODROFFE J D, HARVEY B G. Chemoselective hydrogenation of ring-strained monoterpenes: A route to high-performance sustainable aviation fuels [J]. *Energy Technology*, 2021, 9(8): 2100221.

- [36] HARVEY B G, MEYLEMANS H, GOUGH Raina, et al. High-density biosynthetic fuels: The intersection of heterogeneous catalysis and metabolic engineering[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16, 9448–9457.
- [37] HARRISON K W, HARVEY B G. Renewable high density fuels containing tricyclic sesquiterpanes and alkyl diamondoids[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2017, 1(3): 467–473.
- [38] OKOLIE J A, MUKHERJEE A, NANDA S, et al. Next-generation biofuels and platform biochemicals from lignocellulosic biomass[J]. *International Journal of Energy Research*, 2021, 45(10): 14145–14169.
- [39] 曲俊聪, 史成香, 张香文, 等. 用于木质素转化制备生物质燃料多功能催化剂的研究进展[J]. *工程科学学报*, 2022, 44(4): 664–675.
- QU Jun-cong, SHI Cheng-xiang, ZHANG Xiang-wen, et al. Advances in multifunctional catalysts for lignin conversion for biomass fuel preparation[J]. *Journal of Engineering Science*, 2022, 44(4): 664–675.
- [40] SUBRAHMANYAM A V, THAYUMANAVAN S, HUBER G W. C-C bond formation reactions for biomass-derived molecules[J]. *ChemSusChem*, 2010, 3(10): 1158–1161.
- [41] DENG Qiang, XU Ji-sheng, HAN Pei-juan, et al. Efficient synthesis of high-density aviation biofuel via solvent-free aldol condensation of cyclic ketones and furanic aldehydes[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 148: 361–366.
- [42] XIA Qi-neng, XIA Yin-jiang, XI Jin-xu, et al. Selective one-pot production of high-grade diesel-range alkanes from furfural and 2-methylfuran over Pd/NbOPO₄ [J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(4): 747–753.
- [43] NIE Gen-kuo, SHI Cheng-xiang, DAI Yi-ying, et al. Producing methylcyclopentadiene dimer and trimer based high-performance jet fuels using 5-methyl furfural[J]. *Green Chemistry*, 2020, 22: 7765–7768.
- [44] LIU Yan-ting, LI Guang-yi, HU Yan-cheng, et al. Integrated conversion of cellulose to high-density aviation fuel[J]. *Joule*, 2019, 3(4): 1028–1036.
- [45] CHAMBON F, RATABOUL F, PINEL C, et al. Conversion of cellulose to 2,5-hexanedione using tungstated zirconia in hydrogen atmosphere[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 504: 664–671.
- [46] WOODROFFE J D, HARVEY B G. Synthesis of bio-based methylcyclopentadiene from 2,5-hexanedione: a sustainable route to high energy density jet fuels[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(1): 339–343.
- [47] WANG Ran, LIU Yan-ting, LI Guang-yi, et al. Direct synthesis of methylcyclopentadiene with 2,5-hexanedione over zinc molybdates[J]. *ACS Catalysis*, 2021: 4810–4820.
- [48] LI Guang-yi, HOU Bao-lin, WANG Ai-qin, et al. Making JP-10 superfuel affordable with a lignocellulosic platform compound[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, 58(35): 12154–12158.
- [49] ZHAO Chen, SONG Wen-ji, LERCHER J A. Aqueous phase hydroalkylation and hydrodeoxygenation of phenol by dual functional catalysts comprised of Pd/C and H/La-BEA[J]. *ACS Catalysis*, 2012, 2: 2714–2723.
- [50] ZHAO Chen, CAMAIONI D M, LERCHER J A. Selective catalytic hydroalkylation and deoxygenation of substituted phenols to bicycloalkanes[J]. *Journal of Catalysis*, 2012, 288: 92–103.
- [51] NIE Gen-kuo, ZHANG Xiang-wen, HAN Pei-juan, et al. Lignin-derived multi-cyclic high density biofuel by alkylation and hydrogenated intramolecular cyclization[J]. *Chemical Engineering Science*, 2017, 158: 64–69.
- [52] LI Zheng, PAN Lun, NIE Gen-kuo, et al. Synthesis of high-performance jet fuel blends from biomass-derived 4-ethylphenol and phenylmethanol[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 191: 343–349.
- [53] XIE Jia-wei, ZHANG Lei, ZHANG Xiang-wen, et al. Synthesis of high-density and low-freezing-point jet fuel using lignocellulose-derived isophorone and furanic aldehydes[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2018, 2(8): 1863–1869.
- [54] XIE Jun-jian, PAN Lun, NIE Gen-kuo, et al. Photoinduced cycloaddition of biomass derivatives to high-performance spiro-fuel[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21: 5886–5895.
- [55] WANG Wei, LIU Yan-ting, LI Ning, et al. Synthesis of renewable high-density fuel with isophorone[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7(1): 6111.
- [56] LIANG De-cheng, LI Guo-zhu, LIU Yan-hong, et al. Controllable self-aldol condensation of cyclopentanone over MgO-ZrO₂ mixed oxides: Origin of activity & selectivity[J]. *Catalysis Communications*, 2016, 81: 33–36.
- [57] WANG Wei, LI Ning, LI Guang-yi, et al. Synthesis of renewable high-density fuel with cyclopentanone derived from hemi-cellulose[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(2): 1812–1817.
- [58] YANG Yan-liang, DU Zhong-tian, HUANG Yi-zheng, et al. Conversion of furfural into cyclopentanone over Ni—Cu bimetallic catalysts[J]. *Green Chemistry*, 2013, 15(7): 1932–1940.
- [59] SHENG Xue-ru, LI Guang-yi, WANG Wen-tao, et al. Dual-bed catalyst system for the direct synthesis of high density aviation fuel with cyclopentanone from lignocellulose[J]. *AIChE Journal*, 2016, 62(8): 2754–2761.
- [60] TANG Hao, CHEN Fang, LI Guang-yi, et al. Synthesis of jet fuel additive with cyclopentanone[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 29: 23–30.
- [61] CHEN Fang, LI Ning, YANG Xiao-feng, et al. Synthesis of high-density aviation fuel with cyclopentanol[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2016, 4(11): 6160–6166.
- [62] NIE Gen-kuo, ZHANG Xiang-wen, PAN Lun, et al. One-pot production of branched decalins as high-density jet fuel from monocyclic alkanes and alcohols[J]. *Chemical Engineering Science*, 2018, 180: 64–69.
- [63] KIKHTYANIN O, KADLEC D, VELVARSKÁ R, et al. Using Mg-Al mixed oxide and reconstructed hydrotalcite as basic catalysts for aldol condensation of furfural and cyclohexanone[J]. *Chem Cat Chem*, 2018, 10(6): 1464–1475.
- [64] LORENZO D, SIMÓN E, SANTOS A, et al. Kinetic model of catalytic self-condensation of cyclohexanone over amberlyst 15[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(49): 19117–19127.
- [65] XU Ji-lei, LI Ning, LI Guang-yi, et al. Synthesis of high-density aviation fuels with methyl benzaldehyde and cyclohexanone[J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(16): 3753–3760.
- [66] XIE Jun-jian, ZHANG Xiang-wen, PAN Lun, et al. Renewable high-density spiro-fuels from lignocellulose-derived cyclic ketones[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(74): 10303–10305.

- [67] PAN Lun, FENG Ren, PENG Hao, et al. A solar-energy-derived strained hydrocarbon as an energetic hypergolic fuel [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(92): 50998–51001.
- [68] HAMMOND G S, WYATT P, DEBOER C D, et al. Photosensitized isomerization involving saturated centers [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964, 86(12): 2532–2533.
- [69] ZOU Ji-jun, ZHU Bin, WANG Li, et al. Zn- and La-modified TiO₂ photocatalysts for the isomerization of norbornadiene to quadricyclane [J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2008, 286(1): 63–69.
- [70] PAN Lun, WANG Song-bo, ZOU Ji-jun, et al. Ti³⁺-defected and V-doped TiO₂ quantum dots loaded on MCM-41 [J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(8): 988–990.
- [71] ZOU Ji-jun, LIU Yi, PAN Lun, et al. Photocatalytic isomerization of norbornadiene to quadricyclane over metal (V, Fe and Cr)-incorporated Ti-MCM-41 [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 95(3): 439–445.
- [72] PAN Lun, ZOU Ji-jun, ZHANG Xiang-wen, et al. Photoisomerization of norbornadiene to quadricyclane using transition metal doped TiO₂ [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2010, 49(18): 8526–8531.
- [73] 潘伦, 鄂秀天凤, 邹吉军, 等. 四环庚烷的制备及自燃性 [J]. 含能材料, 2015, 23(10): 959–963.
PAN Lun, E Xiu-tian-feng, ZOU Ji-jun, et al. Preparation and spontaneous combustion of tetracycloheptane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2015, 23(10): 959–963.
- [74] XIE Jun-jian, PAN Lun, NIE Gen-kuo, et al. Photoinduced cycloaddition of biomass derivatives to obtain high-performance spiro-fuel [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(21): 5886–5895.
- [75] XIE Jun-jian, ZHANG Xiang-wen, SHI Cheng-xiang, et al. Self-photosensitized [2+2] cycloaddition for synthesis of high-energy-density fuels [J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, 4(2): 911–920.
- [76] MA Shuang, CHEN Ying, LIU Xian-long, et al. Synthesis of caged high-energy-density fuel as potential high-performance energetic additive for liquid aerospace fuel [J]. *Fuel Processing Technology*, 2022, 229: 107179.
- [77] LIU Yi, CHEN Ying, MA Shuang, et al. Synthesis of advanced fuel with density higher than 1 g/mL by photoinduced [2+2] cycloaddition of norbornene [J]. *Fuel*, 2022, 318: 123629.
- [78] QI Ming-yu, LI Yue-hua, ANPO M, et al. Efficient photoredox-mediated C—C coupling organic synthesis and hydrogen production over engineered semiconductor quantum dots [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(23): 14327–14335.
- [79] HAN Guan-qun, LIU Xing-wu, CAO Zhi, et al. Photocatalytic pinacol C—C coupling and jet fuel precursor production on znin₂s₄ nanosheets [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(16): 9346–9355.
- [80] LUO Neng-chao, HOU Ting-ting, LIU Shi-yang, et al. Photocatalytic coproduction of deoxybenzoin and H₂ through tandem redox reactions [J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(1): 762–769.

Review on Green Synthesis of High-Energy-Density Hydrocarbon Fuel

YU Rui¹, LIU Xian-long¹, SHI Cheng-xiang¹, PAN Lun^{1,2}, ZHANG Xiang-wen^{1,2}, ZOU Ji-jun^{1,2}

(1. Key Laboratory for Advanced Fuel and Chemical Propellant of Ministry of Education, Tianjin University, Tianjin 300072, China; 2. Haihe Laboratory of Green Creation and Manufacture of Matter, Tianjin 300192, China)

Abstract: High-energy-density hydrocarbon fuels are important aerospace power source, which mainly developing direction is high-energy and green, especially under the requirements of low carbon and sustainable development, the green synthesis of high-energy-density hydrocarbon fuel becomes essential. The green synthesis technology of high-energy-density hydrocarbon fuel has been reviewed. Compared with traditional synthesis of JP-10 (exo-THDCPD) and Adamantane, the advanced synthesis for fuel is improved by changing the synthesis route or using green catalysts such as solid acids and ionic liquids. Using biomass as feedstock is another strategy for green synthesis, covering terpenoids and lignocellulose-derived platform molecules such as cyclic ketones/alcohols, furanic aldehydes/alcohols, etc., and the alternative fuels such as bio-based RJ-4 (endo-THDMCPD and exo-THDMCPD) and JP-10 have been synthesized. In addition, the photocatalytic technology is used to synthesis of fuel with high tension and polycyclic structures from the perspective of green synthesis process view point, an outlook on further development of high-energy-density hydrocarbon fuel is also given. This review article will be helpful to explore and develop better approach and process for the synthesis of high-energy-density hydrocarbon fuel and upgrade for advanced aerospace vehicles.

Key words: high-energy hydrocarbon fuels; green synthesis process; liquid fuel; chemical propellant

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022071

Grant support: The National Key Research and Development Program of China (2021YFC2103701, 2021YFC2103704)

(责编: 姜梅)