

高密度航空航天燃料合成化学*

潘 伦 邓 强 鄂秀天凤 聂根阔 张香文 邹吉军**

(天津大学化工学院 先进燃料与化学推进剂教育部重点实验室 天津化学化工协同创新中心 天津 300072)

摘 要 高密度液体碳氢燃料是为提高航空航天飞行器性能(航程、载荷、速度)而人工合成的燃料,与常规燃料(例如航空煤油和火箭煤油)相比,具有高密度和高体积热值等优点,具有重要的应用价值。本文首先从分子结构的角度阐述高密度燃料的特征及合成策略,然后综述了几类典型燃料的合成进展,包括通过加成、加氢、异构等反应合成多环烃类燃料和烷基金刚烃类燃料,通过环丙烷化和光化学等反应合成高张力燃料(环丙烷燃料、四环庚烷燃料和五环十一烷燃料),通过聚合、缩合、烷基化等反应合成高密度生物质燃料,通过纳米颗粒表面改性制备含有硼、铝、碳等固体颗粒的纳米悬浮燃料。同时,也总结了一些重要反应涉及的催化剂和量子化学机理,以及代表性燃料的性能参数等。最后,在此基础上对高密度燃料合成化学的发展趋势进行了展望。

关键词 高密度燃料 燃料化学 生物质燃料 纳米悬浮燃料 高张力燃料 量子化学机理计算

中图分类号:TQ511⁺. 1; TQ203 文献标识码:A 文章编号:1005-281X(2015)11-1531-11

Synthesis Chemistry of High-Density Fuels for Aviation and Aerospace Propulsion*

Pan Lun Deng Qiang E Xiutianfeng Nie Genkuo Zhang Xiangwen Zou Jijun**

(Key Laboratory for Advanced Fuel and Chemical Propellant of Ministry of Education, Collaborative Innovative Center of Chemical Science and Engineering (Tianjin), School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract There has been a consistent drive to improve the volumetric energy content of liquid fuels to extend the flight distance, flight speed and loading capacity of aerospace vehicles. Compared with conventional jet fuels like aviation kerosene and rocket kerosene, high-density liquid hydrocarbon fuels can provide more propulsion energy and thus are specifically important to promote the performance of volume-limited aerospace vehicles. In this review, the molecular characteristics of high-density fuels and the strategy to synthesize them are first discussed. Then the important progress in synthesis of several typical fuels is summarized, including multi-cyclic and alkyl-diamondoid fuels synthesized by cycloaddition, hydrogenation and isomerization reactions, highly-strained fuels such as cyclopropanated hydrocarbons, quadricyclane and pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane synthesized

收稿:2015年5月,收修改稿:2015年7月,网络出版:2015年11月3日(特约)

* 国家自然科学基金项目(No. 21222607, U1462119, 20906069, 21476168),教育部新世纪优秀人才资助项目(No. NCET-09-0594),教育部全国优博论文获得者项目(No. 200955),国防基础科研项目(No. B1420110127),装备预研重点项目(No. 625010304)和天津市自然科学基金重点项目(No. 15JCZDJC37300)资助

The work was supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21222607, U1462119, 20906069, 21476168), the Program for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-09-0594), the Foundation for the Author of National Excellent Doctoral Dissertation (No. 200955), the National Defense Basic Scientific Research Program (No. B1420110127), the Weaponry and Equipment Pre-Research Program (No. 625010304), and the Tianjin Municipal Natural Science Foundation (No. 15JCZDJC37300).

** Corresponding author e-mail: jj_zou@tju.edu.cn

via cyclopropanation and photoisomerization, high-density biofuels synthesized from cyclic biomass-derived compounds via polymerization, condensation and alkylation reactions, and nano-suspension fuels prepared by surface-modification and stabilization of nanoparticles (aluminum, boron and carbon) in liquid fuels. Specifically, the catalysts and reaction mechanism involved in these processes are highlighted for better controlling the reactions towards higher synthesis efficiency. Also the parameters of typical fuels synthesized using the above-mentioned processes are listed to show the potential for practical application. Finally, an outlook for the synthesis of high-density fuel is given.

Key words high-density fuel; fuel chemistry; biofuel; nano-fluid fuel; highly strained fuel; quantum mechanism computation



Contents

- 1 Introduction
- 2 Molecular characteristic of high-density fuels
- 3 Synthesis of polycyclic hydrocarbon fuels
 - 3.1 Oligomerization reaction
 - 3.2 Hydrogenation reaction
 - 3.3 Isomerization reaction
- 4 Synthesis of highly strained fuels
 - 4.1 Cyclopropanated hydrocarbons
 - 4.2 Quadricyclane
 - 4.3 Pentacyclo[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]undecane and dimer
- 5 Synthesis of high-density biofuels
 - 5.1 Pinene-derived fuels
 - 5.2 Lignocellulose-derived fuels
- 6 Synthesis of nano-fluid fuels
- 7 Conclusion

1 引言

航空航天科技是国家科技水平和实力的重要体现,航空航天器的飞行空间涵盖了从大气层到外层空间的范围,包括飞机、导弹、火箭、临近空间飞行器、飞船和卫星等。化学推进是航空航天器最重要的推进方式,其工作原理是燃料与空气中的氧(吸气式发动机)或自带的氧化剂(火箭发动机)发生燃烧化学反应,将储存在燃料中的化学能转化为推进

动能。飞行器的性能,例如航程、航速和载荷等,在很大程度上取决于燃料燃烧所释放的热量。因此,提高燃料的能量(或体积热值)是低成本提高航天航空飞行器的推进性能的重要方式^[1~3]。

碳氢燃料具有来源丰富和储运方便等特点。煤油(包括航空煤油和火箭煤油)是常用的航空航天燃料,但其体积热值较低,不能满足新一代飞行器更高、更快、更远的要求。因此如何提升碳氢燃料的体积热值成为一个重要课题。高密度燃料具有比常规燃料更高的密度和体积热值,迄今为止,多种高密度燃料已经被成功合成并得到应用。从图1可以看出,这些燃料的体积热值远高于航空煤油(如RP-3),极大地提升了飞行器的推进性能。

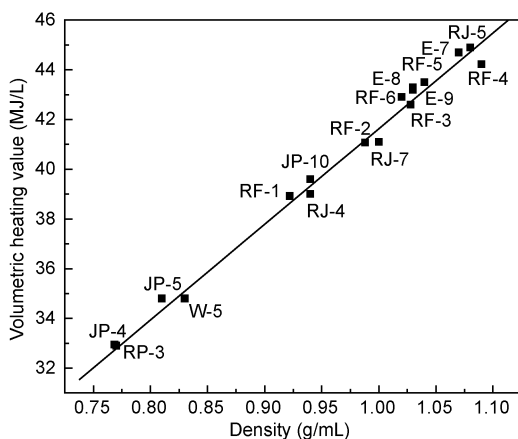


图1 典型高密度燃料的密度与体积热值^[1,3]

Fig. 1 Density and volumetric heating value of typical high-density fuels^[1,3]

2 高密度燃料的分子结构特征

碳氢化合物的性质是由其分子结构(包括直链、支链和环状结构等)和空间构型(包括顺反、桥挂等构型)决定的。链烷烃的密度较低而环烷烃的密度较高,例如,以链烷烃为主的航空煤油密度为

0.78 g/mL,而含大量环烷烃的火箭煤油密度则增加至 0.83 g/mL。因此,构建环数更多的分子是合成更高密度燃料的重要方式。此外,燃料还必须满足其他应用要求,其中很重要的一个是低温性能^[1]。为保证低温环境下(例如太空、高空、极寒地带等)正常使用,一般要求燃料的冰点低于 -40 ℃,并具有良好的流动性(低黏度)。多环碳氢分子往往具有多种空间构型,而构型是决定低温流动性的一个关键因素,挂式(*exo*)往往比桥式(*endo*)构型具有更好的低温性能,例如桥式四氢双环戊二烯(*endo*-THDCPD)为熔点 79 ℃ 的固体,而挂式四氢双环戊二烯(*exo*-THDCPD)则是冰点为 -79 ℃ 的液体。因此,满足高密度燃料要求的碳氢化合物分子一般具有封闭的多环结构和特定的空间构型^[1,2]。

虽然高密度燃料的合成原料多直接或间接来自于石油和煤等化石资源,但近年来以生物质衍生物作为平台分子合成高密度燃料的研究日益受到重视;同时,提高燃料能量的一些新途径(例如高能纳米流体)也开始出现。本文将围绕这几个方面,通过综述典型燃料的合成来阐述高密度燃料的合成化学及其主要进展。

3 多环烃类燃料的合成

多环烃类燃料是研究最多的高密度燃料,图 1 中绝大多数高密度燃料都属于这一类型。它们的合成具有共性特征:以多环结构烯烃(一般为含有环戊烯基或降冰片烯基的烯烃)作为反应物,通过加成反应(一般为 Diels-Alder 反应)来形成环数更多的烯烃;加氢饱和后得到多环烷烃;然后通过异构反应来控制其空间构型或对其分子骨架进行重构。

3.1 烯烃加成反应

双环戊二烯(DCPD)是最早用来合成高密度燃料的原料,它是由环戊二烯(CPD)自发发生 Diels-Alder [4 + 2] 反应生成的。以 DCPD 为原料合成的挂式四氢双环戊二烯(*exo*-THDCPD)密度可达到 0.94 g/mL,是目前广泛使用的高密度燃料 JP-10 (国内 HD-01)的主要组分^[1~3]。以 DCPD、降冰片烯、茚等分子为原料,通过自身或相互的加成反应,可以得到具有更高密度(≥1.0 g/mL)的多环烃类燃料^[2],其中最典型的是以 DCPD 为原料合成的三环戊二烯类燃料。

DCPD 在受热时部分分解为 CPD,与剩余的 DCPD 发生 [4 + 2] 加成反应。该反应理论上有 16 种可能产物(TCPD),但是 CPD 从 *endo*-DCPD 和化学进展, 2015, 27(11): 1531 ~ 1541

exo-DCPD 分子“下方”进攻的空间位阻太大、活化势垒太高,实际只能生成 8 种 TCPD 构型(图 2a)^[4,5]。进攻 DCPD 分子的 CPD 环可以占据 *endo* 或 *exo* 位置,但量子化学计算显示桥式产物占据优势:NB-*endo* > CP-*endo* > CP-*exo* > NB-*exo*(图 2b)。实际上,自然存在的 DCPD 以桥式(*endo*)构型为主,在无催化剂存在情况下的加成产物主要为 I (82.7%)、III (11.3%)、V (5.8%)^[5],与计算结果一致(图 2b)。而从燃料性能要求角度来看,挂式(*exo*)构型的 TCPD 更适合,虽然通过调节热反应条件,例如温度、溶剂、进料方式等可以在一定程度上调变产物组成,但 *endo* 产物占优的趋势仍无法改变^[4,6]。

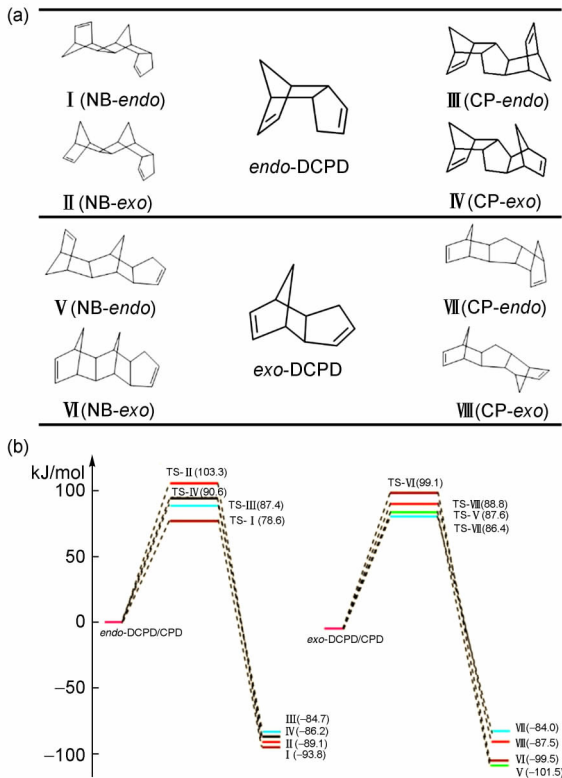


图 2 (a) DCPD 与 CPD 进行 [4 + 2] 环加成反应生成的可能产物; (b) 基于 M05-2X/6-311g(d,p) 水平计算的过渡态和产物相对于反应物的能量^[5]
Fig. 2 (a) Possible product formed from the [4 + 2] cycloaddition of DCPD and CPD; (b) relative energies of TSs and products with respect to reactants calculated at M05-2X/6-311g(d,p) level^[5]

酸催化可有效调控 DCPD/CPD 加成反应产物的分布。酸催化起到 4 个可能的作用:(1) 加快加成反应速率;(2) 降低挂式产物路径的活化能,提高 *exo*-TCPD 的动力学竞争性;(3) 使 *endo*-DCPD 异构为 *exo*-DCPD,然后参与反应生成 *exo*-TCPD;(4) 使

生成的 *endo*-TCPD 异构为 *exo* 构型。酸性分子筛如 H β 和 Al-MCM-41 可使 *endo*-DPCD 异构为 *exo*-DCPD, 而且弱 Lewis 酸对该反应有利^[7,8]。HZSM-5 的孔径尺寸太小, 异构反应产物 *exo*-DCPD 收率很低, 同时, 由于微孔对大分子的限制作用, 上述反应中没有 *exo*-TCPD 生成。但经过碱处理得到的多级孔 HZSM-5 分子筛, 可同时催化 DCPD/CPD 的 [4 + 2] 和 [2 + 2] 加成反应, 使产物种类增加, 有利于改善所得燃料的低温性质^[9]。而且该反应具有较好的可调性, 通过反应条件优化可以分别高选择性地得到 *exo*-DCPD (收率 50.6%, 选择性 79.3%) 或 TCPD (收率 36.3%, 选择性 84%, 图 3)。更重要的是, 由酸催化生成的 *exo*-TCPD 在加成产物中的比例达到 79%, 极大地改善了燃料低温性能。类似地, 在 H β 表面生长介孔分子筛也可以提高 TCPD 的收率^[10-12]。

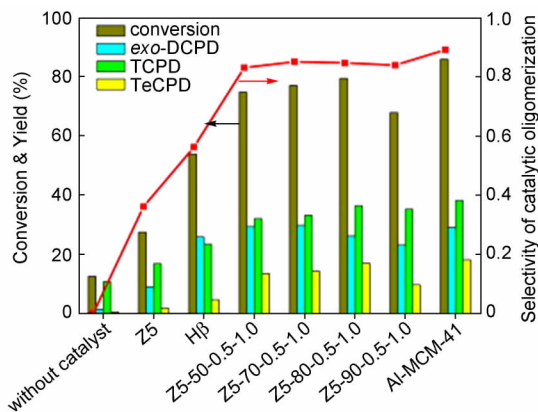


图3 多级孔 HZSM-5 催化 DCPD 低聚反应的活性和选择性^[9]

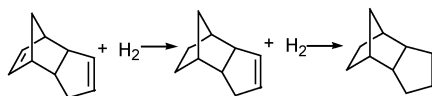
Fig. 3 Catalytic oligomerization of DCPD using hierarchical HZSM-5^[9]

3.2 加氢反应

多环烯烃中双键的空间位阻较大, 需要高活性的加氢催化剂或较高的反应温度, 但在高温下烯烃会聚合生成积炭或者分解生成小分子, 大幅降低目标产物的选择性和收率, 因此寻求高活性和高选择性的加氢催化剂是提高目标产物收率的关键。

最简单的加氢反应是 DCPD 加氢为四氢双环戊二烯 (THDCPD), DCPD 中有两个双键, 量子化学计算表明降冰片烯 (NB) 双键的活性高于环戊烯 (CP) 双键, 更容易发生加氢反应 (图式 1)^[13]。常用的加氢催化剂为雷尼镍催化剂, 但是反应温度较高, 导致副产物较多, 在 383 K 下 DCPD 只有 NB 双键加氢, 没有 THDCPD 生成; 升高温度到 413 K 并反应 13 h

后生成 59.2% 的 THDCPD, 但副产物环戊烷的含量高达 34.9%^[13]。当采用高活性的非晶态镍为催化剂时, 383 K 下反应 4 h THDCPD 的收率即达到 71.2%。根据 DCPD 两个双键的活性差异, 分步加氢可获得更高收率: 393 K 下反应 1 h 将 NB 双键加氢, 然后 403 K 下反应 4 h 将 CP 键加氢, THDCPD 收率达到 98.5%, 动力学拟合表明, 两步加氢的活化能分别为 22.8 和 40.9 kJ/mol^[13]。



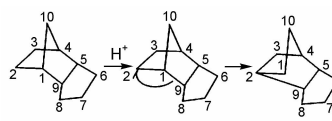
图式 1 双环戊二烯的加氢历程^[13]

Scheme 1 Hydrogenation pathway of DCPD^[13]

当分子结构从二聚物 DCPD 增加到三聚物 TCPD 时, 加氢反应难度更大, 需要用贵金属作为加氢催化剂。同样, TCPD 的 NB 双键也比 CP 双键加氢活性高^[14]。利用 KBH₄ 常温还原合成的非晶态 Pd-B/Al₂O₃ 的加氢活性明显高于常规氢气还原的 Pd/Al₂O₃^[15]。与 DCPD 加氢反应类似, TCPD 加氢反应也需两步来实现, 动力学实验表明, 该反应按照 Eley-Rideal 模型进行, 两步加氢的活化能分别为 11.11 和 34.71 kJ/mol^[16]。

3.3 异构反应

异构反应是多环烷烃在酸催化作用下经由碳正离子进行构型转变, 生成热力学上更稳定的分子结构的过程。如前所述, 这也是改善燃料低温性质的关键步骤。桥式四氢双环戊二烯 (*endo*-THDCPD) 通过 Wagner-Meerwein 重排转化为更稳定的 *exo*-THDCPD (图式 2)。此外, 在高温高压下 *endo*-DCPD 也可以通过解离再聚合的方式生成大量的 *exo*-DCPD^[17], 前面所述的催化 *endo*-DCPD 异构反应也可以制备 *exo*-DCPD^[7-9], 这为合成 *exo*-THDCPD 提供了新的途径, 即先异构后加氢。在高温临氢及 Au/SiO₂-Al₂O₃ 催化作用下, 可以直接将 *endo*-DCPD 转化为 *exo*-THDCPD^[18]。

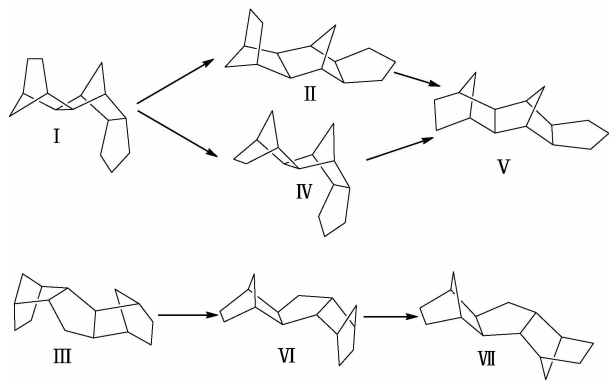


图式 2 桥式四氢双环戊二烯的异构机理

Scheme 2 Isomerization mechanism of *endo*-THDCPD

THDCPD 的异构反应途径则较复杂^[19]。通过

热加成和加氢反应得到的产物含有三个主要成分(I、II、III,图式3),理论上有多种反应途径,而且全挂式的结构在热力学上最稳定。但是,以 AlCl_3 为催化剂时只有桥式降冰片基能够转化为对应的挂式构型,即反应途径为 $\text{I} \rightarrow \text{IV}$, $\text{II} \rightarrow \text{V}$, $\text{III} \rightarrow \text{VI} \rightarrow \text{VII}$ 。采用二氯乙烷等溶剂有利于稳定碳正离子,较低的反应温度也有利于放热反应的进行。异构得到的混合物密度达到 1.04 g/mL ,体积热值达到 44.1 MJ/L 、冰点 -41°C ,是一种性能优异的高密度燃料^[19]。



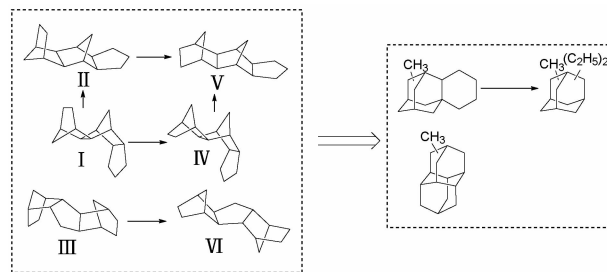
图式3 THTCPD 异构化反应的可能路径^[19]

Scheme 3 Possible isomerization pathways of THTCPD^[19]

异构反应常用的酸催化剂如硫酸和 AlCl_3 等存在腐蚀性强、产生大量废渣、不能重复利用等问题。固体酸催化剂如分子筛更环保,可用来催化 endo -THDCPD 异构为 exo -THDCPD。其中,微孔分子筛HY、HUSY等具有较好的反应活性,而且通过F改性后可进一步提高活性^[20~22]。但这些催化剂的反应温度较高(例如:液相 195°C 、气相 130°C),催化剂的积炭失活问题较为严重。酸性离子液体(IL)是更好的选择^[22~25],以铝氯酸离子液体为例,当 AlCl_3 与阳离子的比例超过0.5时,会生成 $[\text{AlCl}_4]^-$ 、 $[\text{Al}_2\text{Cl}_9]^-$ 、 $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$ 等酸性中心来催化异构化反应。在反应温度低于 100°C 的情况下, endo -THDCPD 异构反应的转化率达到99%、 exo -THDCPD 选择性接近100%^[25]。更重要的是,极性的离子液体与非极性的产物互不相容,静置即可分离,对IL进行简单处理后,可以重复使用4次而无明显的活性降低,平均每次反应的IL用量仅为2.7 wt%^[25]。

从热力学的角度来看,碳数十以上的多环结构中最稳定的结构当属金刚烷骨架,在酸催化异构反应中,只要能够克服能垒就能重排为金刚烷骨架结构。例如,当增加催化剂用量并延长反应时间时, endo -THDCPD 和 exo -THDCPD 都会异构为金刚烷,

实际上这也是工业上生产金刚烷的方法。在离子液体催化异构反应中,增加 AlCl_3 与阳离子的比例及反应温度也可以得到金刚烷,收率达50.9%^[25]。虽然金刚烷不适合作为液体燃料,当反应物的碳数超过十时,重排生成烷基取代的金刚烷衍生物则是很好的高密度液体燃料^[1]。前面也提到, AlCl_3 不能催化THTCPD的桥式环戊基转化为对应的挂式构型,即使提高催化剂用量和反应温度也不能得到全挂式产物,说明该反应的能垒很高。而当使用IL时,可以很容易地得到全挂式的结构,而且还可以进一步发生骨架重排反应,生成多甲基取代的金刚烷和二金刚烷混合物(图式4),转化率98.6%,金刚烷类选择性大于80%^[26]。IL不仅是酸催化剂,还起到了溶剂的作用,显著降低异构和重排反应中正碳离子的活化能垒。而且,离子液体可以很容易地催化一系列多环烷烃异构为取代基金刚烷,说明离子液体催化是合成金刚烷燃料的有效途径^[26,27]。与THTCPD的异构产物相比,虽然金刚烷燃料的密度稍有降低(1.01 g/mL),但是其冰点低至 -70°C ,低温性质得到显著改善;而且氢含量从10.89%增加到11.43%,燃烧性能进一步优化^[26]。



图式4 THTCPD 异构化/重排反应路径^[26]

Scheme 4 Isomerization/rearrangement pathway of THTCPD^[26]

4 高张力燃料合成

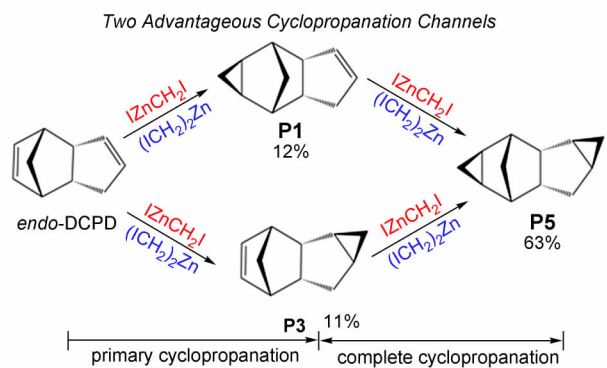
随着燃料分子环结构的增加,氢含量逐渐降低,导致其质量热值下降,在一定程度上抵消了密度增加带来的增益。值得注意的是,三元及四元环结构的C—H键角处于扭曲状态(键角明显小于 109.5°),含有一定的张力能,从而储存额外的能量^[28~32],成为一类很有前景的高密度燃料。但是,多数张力环结构极不稳定,合成比较困难,具有实用价值的燃料种类比较有限。

4.1 环丙烷化燃料

环丙烷化反应是通过在燃料分子中引入高张力

三元环来提高燃料的密度和体积热值,该方法一般以多环烯烃作为原料。构建三元环的最简单方式是对双键进行环丙烷化。例如,双环戊二烯、降冰片二烯、降冰片烯等的双键可以发生环丙烷化反应,在增加密度的同时提高热值^[28]。

环丙烷化是经典的 Simmons-Smith 反应,理论上该反应的路径比较复杂,研究其反应机理是调控反应的基础。对桥式双环戊二烯(*endo*-DPCD)与 Simmons-Smith 锌类卡宾体 IZnCH_2I 环丙烷化反应的计算表明,该反应是通过动力学上占优势的亚甲基转移协同反应机理进行^[33]。在该机理中,*endo*-DPCD 和 IZnCH_2I 形成反应络合物,随后经过一种“蝴蝶型”结构的过渡态得到产物。气相条件下, IZnCH_2I 从 *endo*-DPCD 两个双键上方进攻所需的能量较低,为 16.17 ~ 18.43 kcal/mol;而从双键下方进攻时,反应能垒为 21.80 ~ 31.13 kcal/mol,因此, IZnCH_2I 倾向于从 *endo*-DPCD 两个双键的上方进攻,得到初步环丙烷化产物 P1、P3,并进一步环丙烷化得到完全环丙烷化产物 P5,显示出高度的立体选择性(图式 5)。考虑溶剂化效应的影响后,反应络合物比过渡态变得更加“不稳定”,反应能垒降低 0.5 ~ 0.77 kcal/mol。此外,在乙醚溶液中 IZnCH_2I 还能二聚成为 $(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}$ 并参与环丙烷化反应,使能垒进一步降低 0.18 ~ 2.3 kcal/mol^[33]。实际上,等摩尔的 *endo*-DPCD 与 $(\text{ICH}_2)_2\text{Zn}$ 在乙醚中回流反应得到全环丙化产物 P5(含量为 63%)和两种半环丙化产物 P1、P3(含量分别为 12% 和 11%)^[34],与上述计算结果完全吻合。



图式 5 *endo*-DPCD 与 IZnCH_2I 环丙烷化反应的优势路径(数字为实验所得产物的含量)^[33,34]

Scheme 5 Pathways of *endo*-DPCD cyclopropanation with IZnCH_2I (the data are the percentage of product in experiment)^[33,34]

当环戊二烯的其中一个双键被环丙烷化后,密度和质量热值达到 0.99 ~ 1.00 g/mL 和 41.9 ~ 42.56 MJ/L,而两个双键均被环丙烷化后,密度和质量热值增加到 1.02 g/mL 和 43.0 MJ/L^[34]。类似地,降冰片烯的环丙烷化产物密度和质量热值分别为 0.94 g/mL 和 39.0 MJ/L,而降冰片二烯的两个双键被环丙烷化后,密度和质量热值增加到 1.00 g/mL 和 43.09 MJ/L^[34],充分显示三元环不仅增加燃料的密度也增加其体积热值。

4.2 四环庚烷燃料

四环[2.2.1.0^{2,6}.0^{3,5}]庚烷含有更高的张力能(392.9 kJ/mol),是一种非常有潜力的绿色高能碳氢燃料。它通过光化学价键异构反应合成^[32],降冰片二烯发生分子内[2+2]加成反应,密度从 0.90 g/mL 增加到 0.98 g/mL,热值也从 38.63 MJ/L 提高到 43.50 MJ/L^[35]。由于降冰片二烯分子只能被波长小于 230 nm 的光激发,因此需要光敏催化剂的能量跃迁或电荷传递来实现价键异构反应。光敏催化剂可分为两类:一类是有机光敏剂,反应效率比较高,但是存在副反应多、分离困难等问题;另一类是半导体光催化剂,如 TiO_2 ,具有选择性高、易分离等优势^[36,37]。但是 TiO_2 的光催化效率较低,主要原因是光生电荷复合较严重。通过向 TiO_2 中掺杂 Fe、V 等过渡金属离子可以形成电荷捕获和转移中心,促进电荷分离^[36];将 Ti 原子分散在 MCM-41 骨架中形成低配位的孤立 Ti 物种也可以促进电荷分离^[30];将 Fe、V、Cr 掺杂和 Ti 掺杂结合,可进一步提高活性(图 4)^[31,38];利用 V 掺杂和介孔载体分散制

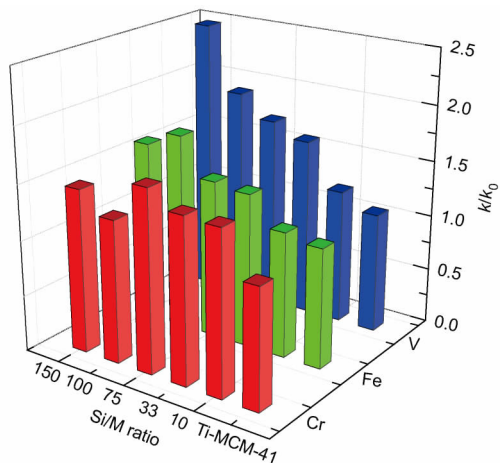


图 4 金属掺杂(V, Fe, Cr)-Ti-MCM-41 的光催化降冰片二烯异构反应活性^[38]

Fig. 4 Activity of M (V, Fe and Cr)-Ti-MCM-41 for the photoisomerization of norbornadiene^[38]

备的 TiO_2 量子点 also 具有很高的异构反应活性^[37]。另外,通过对 TiO_2 表面化学和缺陷结构进行调控^[39-41]或采用其他半导体光催化剂^[42-48]可望进一步提高四环庚烷的合成收率。

虽然四环庚烷的张力结构使其化学反应活性大幅提高,但仍能在常温下长期稳定保存。一般情况下,碳氢化合物的反应活性较低,不会与强氧化剂如 N_2O_4 和 HNO_3 等发生自燃,但四环庚烷则与这些氧化剂迅速自燃。点火试验发现^[35],四环庚烷与 N_2O_4 的自燃点火延迟期仅为 29 ms(图 5),完全满足自燃推进剂的使用要求。而且,四环庚烷/ N_2O_4 的密度比冲比偏二甲肼/ N_2O_4 高 18.9%^[35],显示四环庚烷作为高能绿色推进剂的良好前景。

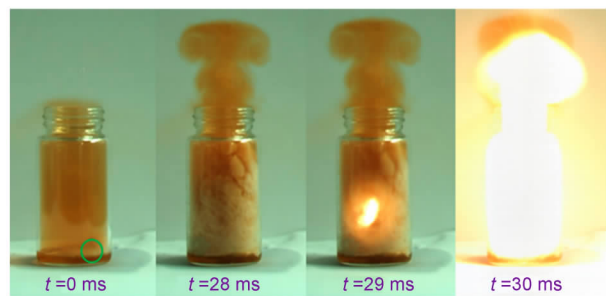


图 5 高速摄像机拍摄的四环庚烷- N_2O_4 自燃过程^[35]

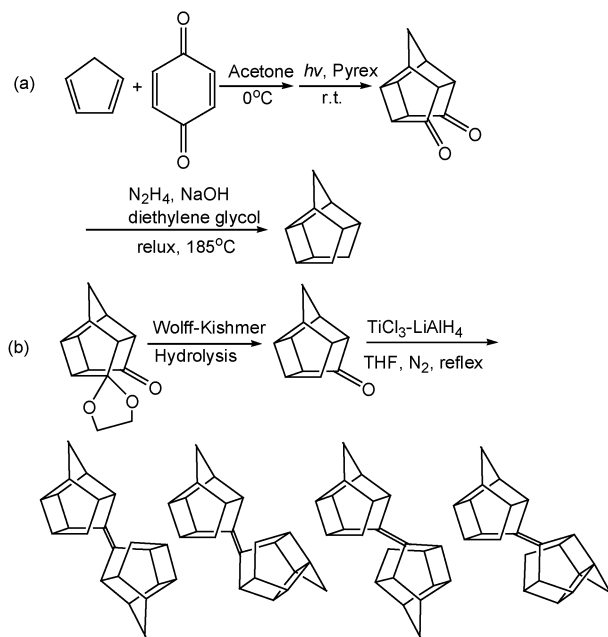
Fig. 5 Ignition process of quadricyclane- N_2O_4 recorded by high-speed camera^[35]

4.3 五环十一烷及其二聚体燃料

五环[5.4.0.0^{2,6}.0^{3,10}.0^{5,9}]十一烷(PCU)是一种高度笼状化的固体烃类,密度为 1.21 g/mL,体积热值达 51.66 MJ/L。PCU 可作为高能炸药成分提高炸药的爆热,也可用于液体燃料的能量添加剂^[49]。在航空煤油 RP-3 中添加 25% 的 PCU 可以使密度提高 7.8%、质量热值增加 9.5%^[49]。PCU 的合成路线为:以 DCPD 裂解得到的 CPD 为原料,与对苯二醌发生[2+2] Diels-Alder 加成反应,再进行黄鸣龙还原反应(图式 6)。通过反应条件优化,全程收率可达 60.2%^[50]。

PCU 的挥发性较高,使用起来比较困难,将其制备成二聚体可以克服这一缺陷。PCU 二聚体密度为 1.2 ~ 1.3 g/mL,体积热值为 58.8 ~ 65.0 MJ/L,具有高密度和高热值的优异性能。通过 TiCl_3 - LiAlH_4 还原反应(图式 6)合成的 PCU 二聚体具有 4 种同分异构体^[51],通过反应条件优化可以调控产物构型并提高目标产物收率^[52,53]。

化学进展, 2015, 27(11): 1531 ~ 1541



图式 6 PCU(a)及 PCU 二聚体(b)的合成路径^[50,51]

Scheme 6 The synthesis pathway of PCU and PCU dimers^[50,51]

5 生物质高密度燃料合成

随着化石资源的日益枯竭和对温室气体排放的关注,以生物质为原料合成化学品和运输燃料日益被重视^[54]。以链状烷烃为主要成分的生物航煤已经得到很大发展^[55];而对于高密度燃料合成来说,需要以多环结构的分子为原料,通过 C—C 偶联来形成更大和环数更多的分子结构,并辅助以加氢或脱氧等后续处理。

5.1 以松节油及蒎烯合成燃料

蒎烯来源于松节油,是典型的多环生物质原料,通过二聚和加氢反应可得到密度为 0.93 g/mL 的燃料^[56,57]。二聚反应是一个酸催化连串反应(图式 7),蒎烯先异构为柠檬烯、蒎品烯等分子,然后再聚合成二聚体^[58]。其中催化剂至关重要:微孔分子筛能催化异构反应但不能催化二聚反应;层状分子筛 MMT-K10 能够催化生成少量二聚体;而介孔 Al-MCM-41 分子筛活性则非常高,二聚体的收率达到 65%^[58]。

蒎烯在松节油中的含量约为 88% ~ 95%,进一步研究发现,松节油中的所有成分都可以在酸催化的作用下发生二聚反应,甚至里面的含氧化合物也能转化。 α -蒎烯、 β -蒎烯以及松节油在酸催化反应后的产物分布基本相同(图 6)^[58,59],说明松节油可

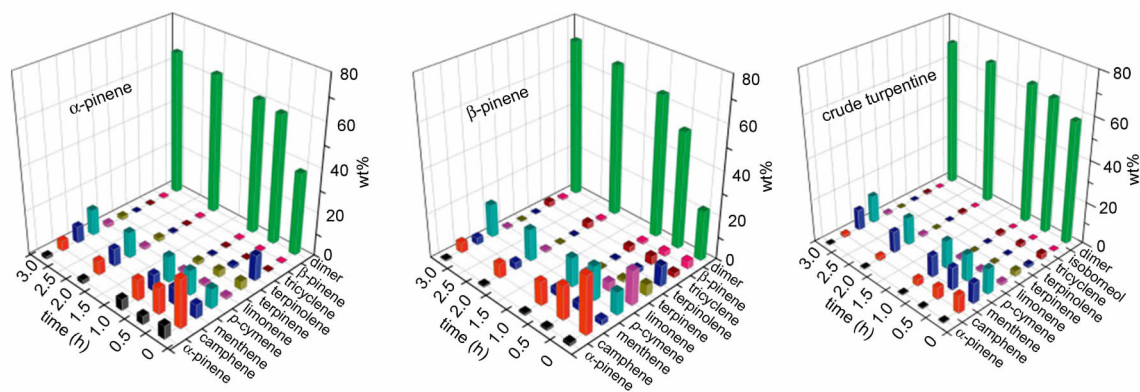
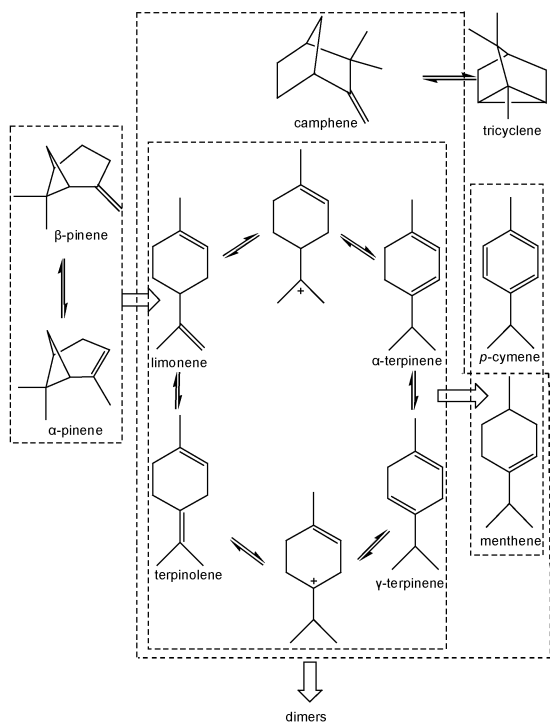


图6 HPW/MCM-41 催化 α -蒎烯、 β -蒎烯和松节油二聚的产物分布^[60]

Fig. 6 Product distribution in dimerization of α -pinene and β -pinene and crude turpentine catalyzed by HPW/MCM-41^[60]



图式7 蒎烯异构及二聚反应路径图^[58]

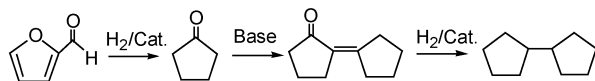
Scheme 7 Pathways of isomerization and dimerization of pinene^[58]

以高效地直接转化为高密度燃料,而且 HPW/MCM-41 的活性比 Al-MCM-41 的活性更高,二聚物的收率达到 71%^[60]。

5.2 以纤维素和木质素衍生物合成燃料

聚木糖类半纤维素能水解得到木糖,在酸性条件下脱水得到糠醛;纤维素水解得到葡萄糖果糖,在酸性条件下脱水得到 5-(羟甲基)糠醛,二者能得到种类繁多的后续衍生物。糠醛在双金属催化剂作用下选择性加氢脱氧生成环戊酮^[54],环戊酮在 NaOH 催化作用下发生 Aldol 自缩合反应生成 2-环戊烯基环

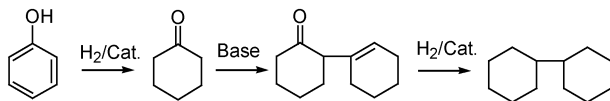
戊酮^[61],经过加氢脱氧得到双环戊烷(图式 8),其密度为 0.87 g/mL,热值为 36.90 MJ/L。2-环戊烯基环戊酮还可以进一步与环戊酮缩合,通过加氢脱氧得到密度为 0.91 g/mL 的三环燃料^[62];缩合产物也可与糠醛或 5-(羟甲基)糠醛在碱催化下发生 Aldol 交叉缩合反应,得到 1,3-支链环戊烷 C15 或 C17 的前驱体(收率 >90%)^[63];并且,糠醛选择性加氢脱氧产物 2-甲基呋喃与环戊酮在酸催化下会发生烷基化反应,得到 1,1-支链环戊烷 C15 的前驱体^[64]。



图式8 由糠醛合成双环戊烷

Scheme 8 Synthesis of bicyclic C_{10} hydrocarbon from furaldehyde

木质素由苯酚和苯酚的取代物通过醚键组合而成,其含氧量比半纤维素少。木质素在热解和水解之后能得到大量苯酚和苯酚的取代物^[65]。最近,苯酚加氢直接转化成环己酮取得了很大进展^[66~68],通过环己酮自缩合反应生成 2-环己烯基环己酮,加氢脱氧后得到双环己烷(图式 9),密度为 0.88 g/mL,体积热值为 38.11 MJ/L^[68]。

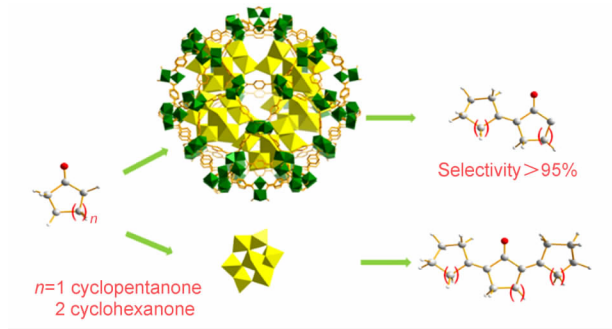


图式9 由苯酚合成双环己烷

Scheme 9 Synthesis of bicyclic C_{12} hydrocarbon from phenol

实际上,酸催化剂也能催化环状酮的 Aldol 反应,但是生成的二缩合物容易进一步反应生成大分子的三缩合物。择形催化是抑制大分子副产物的常

用方式,但微孔分子筛(如 HZSM-5 等)的孔道太小,连二缩合物都难以生成;而介孔分子筛(如 Al-MCM-41 等)的孔道太大起不到择形作用。最近的研究表明包裹磷钨酸(PTA)的有机金属骨架(MOF)是很好的择形催化剂(图式 10)^[68]。一方面,MOF 空腔中包裹的 PTA 提供高稳定性的酸性催化中心;另一方面,MOF 空腔的尺寸可以通过 PTA 包裹量来调节优化,限制大分子副产物的生成,使得环戊酮(或环己酮)的二缩合物选择性高达 95%。



图式 10 MOF 包裹磷钨酸(上)和磷钨酸(下)催化环状酮自缩合反应^[68]

Scheme 10 Self-condensation of cyclic ketone catalyzed by MOF-encapsulating phosphotungstic acid (upper) and phosphotungstic acid (down)^[68]

6 纳米悬浮燃料合成

虽然化学合成是目前制备高密度燃料的主要方式,但也面临一些问题:一方面,碳氢化合物的密度不会随着环结构的增加而无限地增加;另一方面,燃料的低温性质随密度的增加逐步恶化,具体表现为冰点显著升高,甚至不能在常温下保持液体状态。因此,需要新的途径来制备密度和能量更高的液体燃料。

一个有潜力的方法是借鉴固体推进剂,添加高能金属颗粒及其化合物来提高热值和比冲。但是,向液体燃料中添加高能颗粒面临巨大挑战:必须使密度很大的固体颗粒分散在液体燃料中,保证一定时间内不聚集不沉降,形成稳定的悬浮液。这个问题的关键是对固体颗粒表面进行改性,使其与碳氢燃料兼容。虽然前期有将 Au、Al、B、C、Pd 等纳米催化剂颗粒分散在碳氢燃料中的报道^[69~73],但这些颗粒的浓度均在 ppm 级别,对于能量增益没有太大作用。

最近研究表明,将表面活性剂键合在硼、铝、碳等纳米颗粒的表面可以大幅提高颗粒在碳氢燃料中

的分散稳定性^[35,74]。表面未改性的硼颗粒在燃料中超声分散 1 h 后,仍有 70% 的颗粒尺寸超过 190 nm(图 7a),远远大于原料的 30 nm,说明颗粒在燃料中发生了严重团聚,分散性很差。表面改性后的纳米硼颗粒大小分布在 10~50 nm(图 7b),与原料颗粒尺寸相吻合。这说明,表面改性能够有效抑制纳米硼颗粒之间的接触和聚集,避免生成大颗粒,进而提高颗粒在燃料中的分散稳定性。当燃料中添加 30 wt% 纳米硼颗粒后并长期放置后,分散在燃料中的颗粒逐渐沉降到底部。但放置 6 周后仍有 12.7 wt% 分散在燃料中,如果把纳米硼颗粒假想为球形(硼密度为 2.3 g/cm³,半径为 15 nm),最初约 9.2×10^{16} 个纳米硼颗粒分散在燃料中,而 6 周后仍有约 3.9×10^{16} 个颗粒悬浮在燃料中(图 7c)。

更重要的是,悬浮燃料的密度随颗粒含量的增加而线性增加,当在 JP-10 中添加 30% 纳米硼颗粒

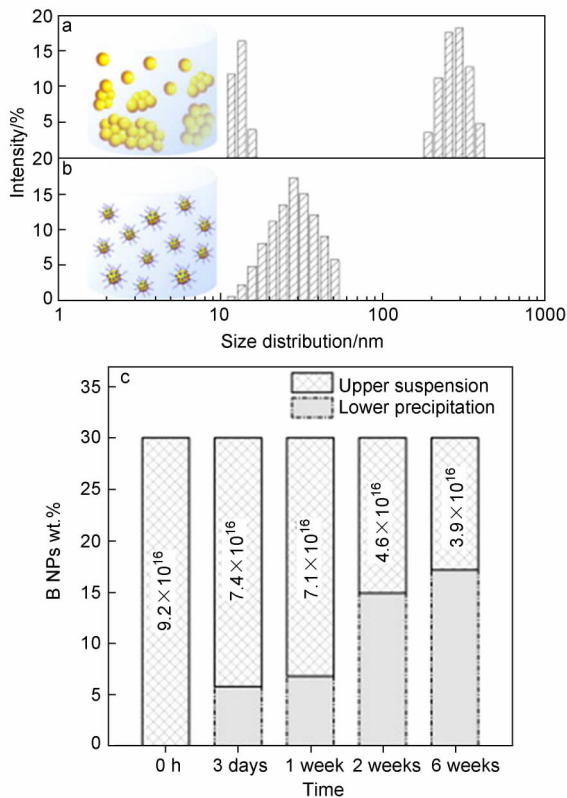


图 7 硼颗粒(1 wt%)/JP-10 (a)和表面改性的硼颗粒(1 wt%)/JP-10 (b)的粒径分布图,(c)表面改性的硼颗粒(1 wt%)/JP-10 静止不同时间后的颗粒物浓度^[74]

Fig. 7 Particle distribution of (a) pristine BNPs (1 wt%)/JP-10 suspension, (b) surface modified BNPs (1 wt%)/JP-10 suspension. (c) Particle concentration of surface modified B NPs (30 wt%)/JP-10 suspension after standing for different times^[74]

后,密度从 0.94 g/mL 增加到 1.08 g/mL,体积热值达到 49.4 MJ/L,高于目前体积热值最高的 RJ-5 燃料(44.9 MJ/L);而且燃料保持较好的液体流动性(室温动力黏度为 13.5 mPa·s)^[74]。可见,高能粒子添加是一种提高液体燃料密度和热值的重要手段。而且,这些纳米颗粒还可以促进燃料的点火和燃烧性能^[69~73],特别是在四环庚烷燃料中添加少量(0.25 wt%)硼或碳颗粒后,可以缩短与 N₂O₄ 自燃的点火延迟期^[35]。

7 结论

高密度液体碳氢燃料在提高航空航天飞行器性能方面发挥了重要作用,近年来高密度燃料的种类已经发展到多环类燃料、烷基金刚烷类燃料、高张力烃类燃料、高密度生物质燃料和纳米悬浮燃料等。合成原料则从常规的石化中间体拓展到生物质衍生物和煤液化产物等新原料。本质上来说,高密度燃料的研究是产品工程,需要综合运用各学科的最新进展,量子化学计算有助于理解化学反应本质并为合成反应的调控提供理论依据;而实现燃料高效合成的核心是各种催化剂及其改进,除常规的加成、加氢、异构等催化过程外,光催化也在燃料合成方面占有重要地位;随着纳米科学的不断发展,新型纳米材料也逐步应用于燃料(作为能量添加剂或功能催化剂),极大地开拓了燃料的研究思路。

参考文献

- [1] Chung H S, Chen C S H, Kremer R A, Boulton J R. *Energy Fuels*, 1999, 13: 641.
- [2] 邹吉军(Zou J J), 郭成(Guo C), 张香文(Zhang X W), 王莅(Wang L), 米镇涛(Mi Z T). 推进技术(*Journal of Propulsion Technology*), 2014, 35: 1419.
- [3] 邹吉军(Zou J J), 张香文(Zhang X W), 王莅(Wang L), 米镇涛(Mi Z T). 含能材料(*Chinese Journal of Energetic Materials*), 2007, 15: 411.
- [4] Zhang X, Jiang Q, Xiong Z Q, Zou J J, Wang L, Mi Z. *Chem. Res. Chinese Univ.*, 2008, 24: 175.
- [5] Li Y, Zou J J, Zhang X, Wang L, Mi Z. *Fuel*, 2010, 89: 2522.
- [6] 张香文(Zhang X W), 姜凯(Jiang K), 邹吉军(Zou J J), 王莅(Wang L), 米镇涛(Mi Z T). *化工学报(CIESC Journal)*, 2007, 58: 2658.
- [7] Han H, Zou J J, Zhang X, Wang L. *Appl. Catal. A*, 2009, 367: 84.
- [8] Zou J J, Xu Y, Zhang X, Wang L. *Appl. Catal. A*, 2012, 421/422: 79.
- [9] Deng Q, Zhang X, Wang L, Zou J J. *Chem. Eng. Sci.*, 2015, 135: 540.
- [10] Kim S, Han J, Kwon T S, Park Y K, Jeon J K. *Catal. Today*, 2014, 232: 69.
- [11] Kwak K Y, Kim M S, Lee D W, Cho Y H, Han J, Kwon T S, Lee K Y. *Fuel*, 2014, 137: 230.
- [12] Wang W, Cong Y, Chen S, Sun C, Wang X, Zhang T. *Top. Catal.*, 2015, 58: 350.
- [13] Zou J J, Zhang X, Kong J, Wang L. *Fuel*, 2008, 87: 3655.
- [14] 王磊(Wang L), 邹吉军(Zou J J), 孔京(Kong J), 张香文(Zhang X W), 王莅(Wang L), 米镇涛(Mi Z T). *化工学报(CIESC Journal)*, 2009, 60: 912.
- [15] Zou J J, Xiong Z, Wang L, Zhang X, Mi Z. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2007, 271: 209.
- [16] Zou J J, Xiong Z, Zhang X, Liu G, Wang L, Mi Z. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46: 4415.
- [17] Zhang X, Jiang K, Jiang Q, Zou J J, Wang L, Mi Z. *Chinese Chem. Lett.*, 2007, 18: 673.
- [18] Sibi M G, Singh B, Kumar R, Pendem C, Sinha A K. *Green Chem.*, 2012, 14: 976.
- [19] Wang L, Zhang X, Zou J J, Han H, Li Y, Wang L. *Energy Fuels*, 2009, 23: 2383.
- [20] 张香文(Zhang X W), 苗谦(Miao Q), 邹吉军(Zou J J), 邢恩会(Xing E H), 王莅(Wang L), 米镇涛(Mi Z T). *化工学报(CIESC Journal)*, 2007, 58: 3059.
- [21] Xing E, Zhang X, Wang L, Mi Z. *Green Chem.*, 2007, 9: 589.
- [22] Sun C M, Li G. *Appl. Catal. A*, 2011, 402: 196.
- [23] Huang M Y, Wu J C, Shieu F S, Lin J J. *Catal. Commun.*, 2009, 10: 1747.
- [24] Huang M Y, Wu J C, Shieu F S, Lin J J. *Fuel*, 2010, 90: 1012.
- [25] Wang L, Zou J J, Zhang X, Wang L. *Fuel*, 2012, 91: 164.
- [26] Wang L, Zou J J, Zhang X, Wang L. *Energy Fuels*, 2011, 25: 1342.
- [27] Ma T, Feng R, Zou J J, Zhang X, Wang L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2013, 52: 2486.
- [28] Oh C H, Park D I, Ryu J H, Cho J H, Han J S. *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2007, 28: 322.
- [29] Zou J J, Zhu B, Wang L, Zhang X, Mi Z. *J. Mole. Catal. A*, 2008, 286: 63.
- [30] Zou J J, Zhang M Y, Zhu B, Wang L, Zhang X, Mi Z. *Catal. Lett.*, 2008, 124: 139.
- [31] Zou J J, Liu Y, Pan L, Wang L, Zhang X. *Appl. Catal. B*, 2010, 95: 439.
- [32] 王文涛(Wang W T), 丛昱(Cong Y), 王晓东(Wang X D), 张涛(Zhang T). 含能材料(*Chinese Journal of Energetic Materials*), 2014, 22: 141.
- [33] Feng R, Zou J J, Zhang X, Wang L, Zhao H. *J. Org. Chem.*, 2012, 77: 10065.
- [34] Simmons H E, Blanchard E P, Smith R D. *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86: 1347.
- [35] Pan L, Feng R, Peng H, E X T F, Zou J J, Wang L, Zhang X.

RSC Adv. , 2014, 4: 50998.

[36] Pan L, Zou J J, Zhang X, Wang L. Ind. Eng. Chem. Res. , 2010, 49: 8526.

[37] Pan L, Wang S, Zou J J, Huang Z F, Wang L, Zhang X. Chem. Commun. , 2014, 50: 988.

[38] Zou J J, Pan L, Wang L, Zhang X. Molecular Photochemistry- Various Aspects, InTech, 2012, 41.

[39] Pan L, Zou J J, Wang S, Huang Z F, Yu A, Wang L, Zhang X. Chem. Commun. , 2013, 49: 6593.

[40] Pan L, Wang S, Zou J J, Huang Z F, Wang L, Zhang X. Chem. Commun. , 2014, 50: 988.

[41] Wang S, Pan L, Song J J, Mi W, Zou J J, Wang L, Zhang X. J. Am. Chem. Soc. , 2015, 137: 2975.

[42] Pan L, Zou J J, Wang S, Huang Z, Zhang X, Wang L. Appl. Surf. Sci. , 2013, 268: 252.

[43] Huang Z F, Zou J J, Pan L, Wang S, Zhang X, Wang L. Appl. Catal. B, 2014, 147: 167.

[44] Pan L, Wang S, Mi W, Song J, Zou J J, Wang L, Zhang X. Nano Energy, 2014, 9: 71.

[45] Huang Z F, Song J, Pan L, Wang Z, Zhang X, Zou J J, Mi W, Zhang X, Wang L. Nano Energy, 2015, 12: 646.

[46] Huang Z F, Song J, Pan L, Jia X, Li Z, Zou J J, Zhang X, Wang L. Nanoscale, 2014, 6: 8865.

[47] Huang Z F, Pan L, Zou J J, Zhang X, Wang L. Nanoscale, 2014, 6: 14044.

[48] Huang Z F, Song J, Pan L, Lv F, Wang Q, Zou J J, Zhang X, Wang L. Chem. Commun. , 2014, 50: 10959.

[49] 邱贤平 (Qiu X P), 韦伟 (Wei W), 王亚 (Wang Y), 陈克海 (Chen K H), 鲁统洁 (Lu T J), 金凤 (Jin F), 叶丹阳 (Ye D Y). 含能材料 (Chinese Journal of Energetic Materials), 2015, 23, 33.

[50] 史盛斌 (Shi S B), 范桂娟 (Fan G J), 杨世源 (Yang S Y), 廖龙渝 (Liao L Y), 张红梨 (Zhang H L), 李金山 (Li J S). 含能材料 (Chinese Journal of Energetic Materials), 2015, 23: 120.

[51] Alan P M, Deshpande N, Madhusudhan R G. American Chemical Society Division of Fuel Chemistry, 1989, 34: 946.

[52] 王希迪 (Wang X D). 大连理工大学硕士论文 (Master Dissertation of Dalian University of Technology), 2014.

[53] 赵庆华 (Zhao Q H), 刘济威 (Liu J W). 火炸药学报 (Chinese Journal of Explosives & Propellants), 2008, 31: 82.

[54] Huber G W, Iborra S, Corma A. Chem. Rev. , 2006, 106: 4044.

[55] Liu G, Yan B, Chen G. Renew. Sustain. Energy Rev. , 2013, 25: 59.

[56] Harvey B G, Wright M E, Quintana R L. Energy Fuels, 2010, 24: 267.

[57] Meylemans H A, Baldwin L C, Harvey B G. Energy Fuels, 2013, 27: 883.

[58] Zou J J, Chang N, Zhang X, Wang L. ChemCatChem, 2012, 4: 1289.

[59] Meylemans H A, Quintana R L, Harvey B G. Fuel, 2012, 97: 560.

[60] Nie G, Zou J J, Feng R, Zhang X, Wang L. Catal. Today, 2014, 234: 271.

[61] Yang J, Li N, Li G, Wang W, Wang A, Wang X, Cong Y, Zhang T. Chem. Commun. , 2014, 50: 2572.

[62] Sheng X, Li N, Li G, Wang W, Yang J, Cong Y, Wang A, Wang X, Zhang T. Sci. Rep. , 2014, 5: 9565.

[63] Yang Y, Du Z, Huang Y, Lu F, Wang F, Gao J, Xu J. Green Chem. , 2013, 15: 1932.

[64] Li G, Li N, Wang X, Sheng X, Li S, Wang A, Cong Y, Wang X, Zhang T. Energy Fuels, 2014, 28: 5112.

[65] Alonso D M, Bond J Q, Dumesic J A. Green Chem. , 2010, 12: 1493.

[66] Lorenzo D, Santos A, Simón E, Romero A. Ind. Eng. Chem. Res. , 2013, 52: 2257.

[67] Mahajan Y S, Kamath R S, Kumbhar P S, Mahajani S M. Ind. Eng. Chem. Res. , 2008, 47: 25.

[68] Deng Q, Nie G, Pan L, Zou J J, Zhang X, Wang L. Green Chem. , 2015, 17: 4473.

[69] E X T F, Zhang Y, Zou J J, Zhang X, Wang L. Mater. Lett. , 2014, 118: 196.

[70] E X T F, Zhang Y, Zou J J, Wang L, Zhang X. Ind. Eng. Chem. Res. , 2014, 53: 12312.

[71] Yue L, Lu X, Chi H, Guo Y, Xu L, Fang W, Li Y, Hu S. Fuel, 2014, 121: 149.

[72] Guo Y, Yang Y, Fang W, Hu S. Appl. Catal. A, 2014, 469: 213.

[73] Guo Y, Yang Y, Xiao J, Fang W. Fuel, 2014, 117: 932.

[74] E X T F, Zhi X, Zhang Y, Li C, Zou J J, Zhang X, Wang L. Chem. Eng. Sci. , 2015, 129: 9.