

综述与专论

DOI: 10.11949/0438-1157.20251416

木质素衍生物制备高密度特种燃料研究进展

呼延成, 张旭, 谭艳红, 曹景沛

(中国矿业大学江苏省碳资源清洁利用重点实验室, 江苏 徐州 221008)

摘要: 高密度特种燃料因具有高能量密度、低冰点等优异性能, 对提升飞行器航程、载荷与机动性具有关键意义, 是国防航空领域的战略性能源。目前, 此类燃料主要依赖石油资源, 在“碳达峰、碳中和”背景下, 开发可再生替代路线尤为迫切。木质素作为木质纤维素中富含芳环结构的主要组分之一, 尚未得到高效利用, 其独特的环状骨架为构建高密度燃料提供了理想前体。本文系统综述了木质素平台化合物(如苯酚类、苯甲醛类、苯醌、环己酮等)转化为高密度特种燃料的研究进展, 重点阐述了烷基化、羟醛缩合、Diels-Alder反应、迈克尔加成等构建多环燃料前体的方法, 并分析了当前合成过程中面临的挑战。未来研究需关注燃料分子结构与性能之间的构效关系, 以突破高密度、高热值、低冰点难以兼具的瓶颈, 还应开展全生命周期碳排放分析和技术经济性评估, 为技术可持续性与产业化决策提供支撑。本综述旨在为木质素基高密度特种燃料的研究提供参考, 并为其可持续开发提供思路。

关键词: 生物燃料; 生物质; 可持续性; 高密度; 木质素; 多环烷烃

中图分类号: TQ 031.2

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 07-3691-21

Research progress on preparing high-density specialty fuels from lignin derivatives

HUYAN Cheng, ZHANG Xu, TAN Yanhong, CAO Jingpei

(Jiangsu Key Laboratory for Clean Utilization of Carbon Resources, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221008, Jiangsu, China)

Abstract: High-density specialty fuels, possessing high energy density and low freezing point, are strategic energy sources in aviation and national defense. They can effectively enhance the flight range, payload capacity and maneuverability of aircrafts. Currently, these fuels mainly rely on petroleum resources. Under the background of “carbon peaking and carbon neutrality”, the development of renewable alternative routes is particularly urgent. Lignin, a major component of lignocellulose, is rich in aromatic structures and represents an ideal precursor for constructing high-density specialty fuels. This paper systematically reviews research progress in converting lignin-derived platform compounds (*e.g.*, phenols, benzaldehydes, benzoquinones and cyclohexanone) into high-density specialty fuels. It highlights methods for constructing polycyclic fuel precursors, including alkylation, aldol condensation, Diels-Alder reaction and Michael addition. Furthermore, current challenges in the synthetic process are discussed. Future efforts should be directed towards understanding structure-property relationships to

收稿日期: 2025-12-16 修回日期: 2026-01-29

通信作者: 曹景沛(1983—), 男, 博士, 教授, caojingpei@cumt.edu.cn

第一作者: 呼延成(1989—), 男, 博士, 教授, ychu@cumt.edu.cn

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金(2023QN1009)

引用本文: 呼延成, 张旭, 谭艳红, 曹景沛. 木质素衍生物制备高密度特种燃料研究进展[J]. 化工学报, 2026, 77(7): 3691–3711

Citation: HUYAN Cheng, ZHANG Xu, TAN Yanhong, CAO Jingpei. Research progress on preparing high-density specialty fuels from lignin derivatives[J]. CIESC Journal, 2026, 77(7): 3691–3711

simultaneously achieve high density, high heating value and low freezing point. It is also essential to conduct life-cycle analysis and techno-economic assessment to support the sustainability and industrial decision-making of the technology. This review aims to provide a reference for research on lignin-based high-density fuels and offer insights for their sustainable development.

Keywords: biofuel; biomass; sustainability; high density; lignin; polycyclic alkanes

引 言

随着国防科技的快速发展,现代超声速飞行器对航程、载荷与机动性能的要求日益提升,对燃料的能量密度、热值及低温性能也提出了更为严苛的标准。高密度特种燃料因具备高密度、高热值和低冰点等特性,成为提升超声速飞行器推进性能的关键。在油箱体积受限的情况下,此类燃料可显著提高单位体积内的能量储备^[1],被广泛应用于战斗机、导弹等高超声速平台,是保障国防安全的重要战略能源。因此,开发综合性能优异的高密度特种燃料,并探索多元化的制备路线,已成为国防与能源领域共同关注的前沿方向。

目前广泛应用的高密度特种燃料仍主要依赖于我国紧缺的石油资源,其中最具代表性的是挂式四氢二环戊二烯(JP-10)和四氢二甲基环戊二烯(RJ-4)。JP-10是以石油基衍生的环戊二烯为原料,经过Diels-Alder反应、加氢饱和、异构化三步反应合成制得。JP-10密度为0.936 g/ml,冰点低至-79℃,体积热值为39.6 MJ/L,性能优越。类似地,石油基甲基环戊二烯经过同样的反应过程,可以合成另一种常用的高密度特种燃料RJ-4(图1)。分子结构决定性质,从JP-10和RJ-4结构来看,其含有多个环烷烃结构,存在并环与桥环,且具有张力,这种紧凑的分子构型是其高能量密度的根本原因^[2]。在“碳达峰、碳中和”的战略背景下,发展基于可再生资源的高密度特种燃

料,不仅对降低石油依赖、保障能源安全具有重要意义,也是推动国防能源体系绿色转型的必然方向。

木质纤维素类非粮生物质是地球上最丰富的可再生资源,由于其不与粮食竞争,其高值转化已成为战略新兴产业^[3-7]。木质素作为木质纤维素的重要组成部分,含量仅次于纤维素,是以4-香豆醇(*p*-coumaryl alcohol)、松柏醇(coniferyl alcohol)和芥子醇(sinapyl alcohol)等为单体通过C—C键或C—O—C键连接而形成的无定形三维芳香族聚合物^[8-9](图2)。高密度特种燃料的核心在于其多环结构。因此,富含芳环的木质素被视为制备此类燃料的理想原料^[10]。仿照石油化工平台转化过程,木质素首先经过碳碳键和碳氧键断裂解聚^[11-14],获得系列木质素基环状平台化合物,如苯酚类、苯甲醛类、芳烃、环己酮、环己醇与苯醌等,再通过碳碳偶联反应,构建核心多环结构,最后加氢脱氧(HDO)制备高密度特种燃料^[15-16]。成功的关键是碳碳偶联形成多环结构,所发展的策略有烷基化、羟醛缩合、Diels-Alder反应、迈克尔加成等。本文总结了木质素衍生物合成高密度特种燃料的研究进展,以期为非粮生物质的高值利用提供科学参考。

1 木质素基苯酚类化合物制备高密度特种燃料

木质素衍生的酚类化合物具有六元环结构,可

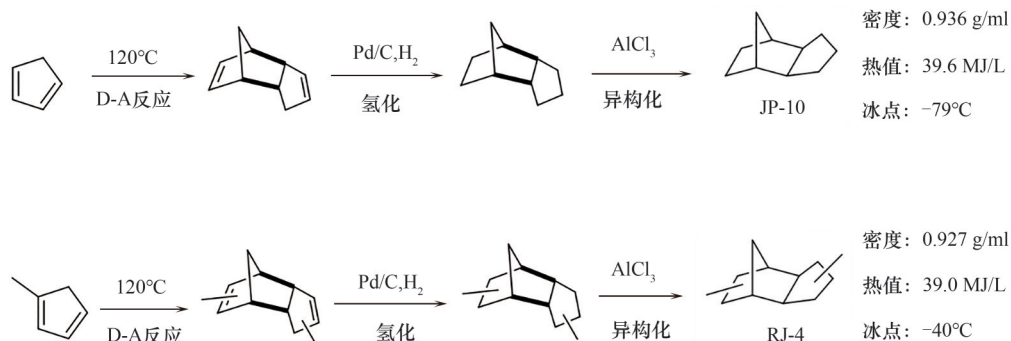


图1 高密度特种燃料性质

Fig. 1 Properties of high-density specialty fuels

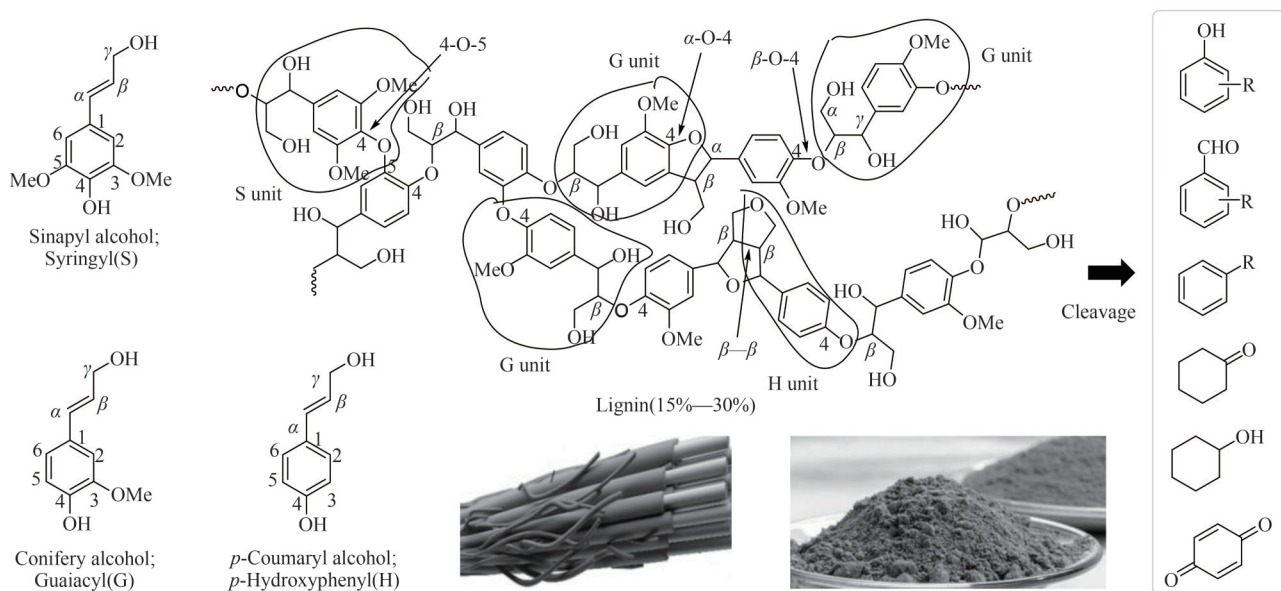


图2 木质素结构及其衍生的平台化合物

Fig. 2 Structures of lignin and lignin derived platform chemicals

通过烷基化反应引入烷基侧链合成高密度燃料前体。4-乙基苯酚是重要的木质素平台化合物,可由木质素通过温和氢解转化的方法制得,质量收率为3.1%^[17]。苯甲醇可以通过木质素快速热解加氢得到的甲苯经过选择性亚甲基C—H氧化获得^[18]。Li等^[19]于2018年报道了以4-乙基苯酚与苯甲醇为原料合成了具有高性能的高密度特种燃料(图3)。研究发现,以磷钨酸(HPW)为催化剂,在110℃下反应2 h,单烷基化产物的选择性达71%。Brønsted酸对烷基化反应的促进作用要显著优于Lewis酸,这是由于苯甲醇在Brønsted酸位上吸附质子,更利于苄基碳正离子的形成,进而与4-乙基苯酚发生烷基化反应。随后,在HZSM-5和Pd/C作用下,烷基化产物发生加氢脱氧,得到双环燃料,密度0.873 g/ml,黏度10.7 cSt(1 cSt=10⁻⁶ m²/s),热值37.28 MJ/L。与二环己基甲烷(-20℃)比较,所制备的含有乙基燃料冰点为-42℃,说明引入烷基支链有助于降低燃料冰点,改善燃料耐低温性能。

2021年,Bai等^[20]报道了以木质素衍生物苯酚和乙酸苄酯为原料,经过烷基化和加氢脱氧两步反应制备高密度特种燃料的方法(图4)。苯酚是最简单的木质素衍生物,可以通过木质素热解得到^[21-22]。Yan等^[23]发现水溶液中,HY分子筛(硅铝比30)催化剂可以实现木质素C—C与C—O键的选择性断裂,直接生成苯酚,质量收率达到8.2%。蒙脱石(MMT)是一种天然的硅酸盐矿物质,具有较高的酸量、酸强度,其结构中Lewis酸位点可以活化乙酸苄酯,生成稳定的苄基碳正离子,再与富电子苯酚发生反应,生成烷基化产物。以MMT为催化剂,在140℃下反应2 h,烷基化产物的总收率为70%。以Pd/C和HZSM-5为催化剂,180℃下烷基化产物可实现完全加氢脱氧,主产物是全氢茚(收率75.20%),这是由于在酸性下,会发生分子内环化反应。由于三个环的存在,该燃料的密度为0.956 g/ml、热值为38.9 MJ/L,但冰点稍高,为-21.5℃,只适合作为现有燃料的添加剂。

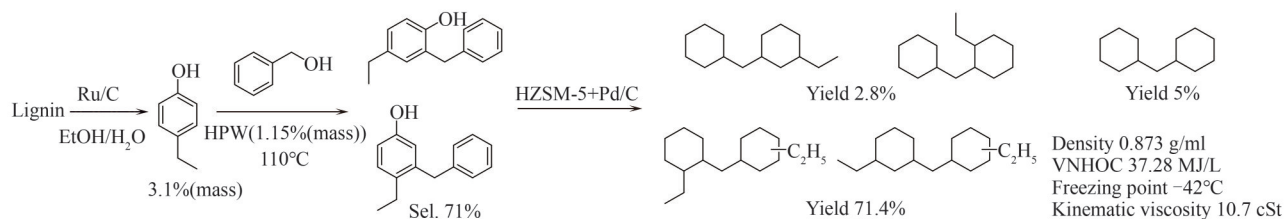


图3 4-乙基苯酚和苯甲醇为原料制备高密度特种燃料

Fig. 3 Preparation of high-density specialty fuel using 4-ethylphenol and benzyl alcohol as feedstocks

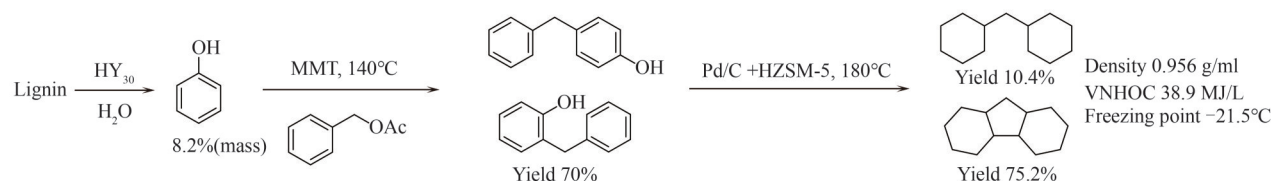


图 4 苯酚和乙酸苄酯为原料制备高密度特种燃料

Fig. 4 Preparation of high-density specialty fuel from phenol and benzyl acetate as feedstocks

2017年, Nie等^[24]以苯甲醚与苄基醚为原料合成了高密度特种燃料(图5)。苯甲醚是木质素热解焦油中的主要成分^[25]。在苯甲醚与苄基醚的烷基化反应中, 蒙脱土 K10(MMT-K10)表现出最好的催化性能, 烷基化产物选择性为 80.6%。MMT-K10的层状结构使苄基醚更容易与酸性位点接触, 生成关键的苄基碳正离子。此外, 苯甲醇也可以与苯甲醚发生烷基化反应生成二苯基甲烷, 但反应选择性低于苄基醚, 这是因为苄氧基比羟基更容易离去, 并且苯甲醇在烷基化反应中会产生更多的水, 降低 MMT-K10的活性。三种木质素衍生的酚类化合物在与苄基醚的烷基化反应中显示了不同的活性, 顺序是苯酚>苯甲醚>愈创木酚。这与取代基对苯环电子云密度的影响一致, 酚羟基为强活化基团, 甲氧基为弱活化基团, 愈创木酚的邻位甲氧基

表现出位阻效应。选取 Pd/C 和 HZSM-5 为加氢脱氧的双功能催化剂, 全氢茚产物的选择性显著高于二环己基甲烷, 全氢茚的生成来自加氢过程中的分子内环化。

2023年, Yang等^[26]开发了一种以木质素油和半纤维素衍生的环戊醇为原料, 通过烷基化和加氢脱氧两步反应制备高密度特种燃料的方法(图6)。以酚类混合物为原料, HY-5.3(硅铝比 5.3)作为催化剂, 190°C反应 20 h, 酚类混合物的转化率达到 85.7%, 双环烃和三环烃的选择性达到 99%。在 H-β 和 Pd/C 催化下, 烷基化产物很容易进行加氢脱氧反应, 生成多环燃料, 其表现出优异的低温性能和黏度(冰点小于 -60°C、运动黏度 5.59 cSt), 以及高的能量密度(密度 0.91 g/ml、热值 42.89 MJ/L)。特别是, 从山毛榉粉末解聚获得的

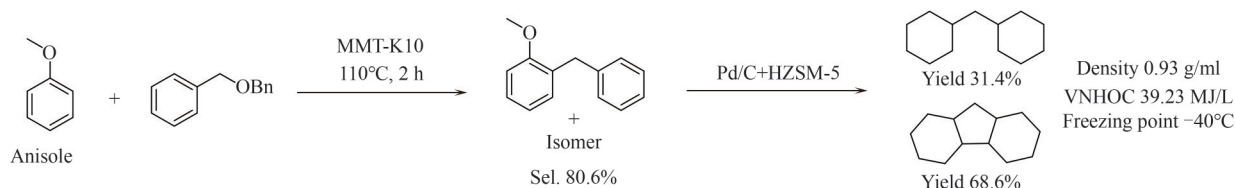


图 5 苯甲醚和苯甲基醚为原料制备高密度特种燃料

Fig. 5 Preparation of high-density specialty fuel using anisole and benzyl methyl ether as feedstocks

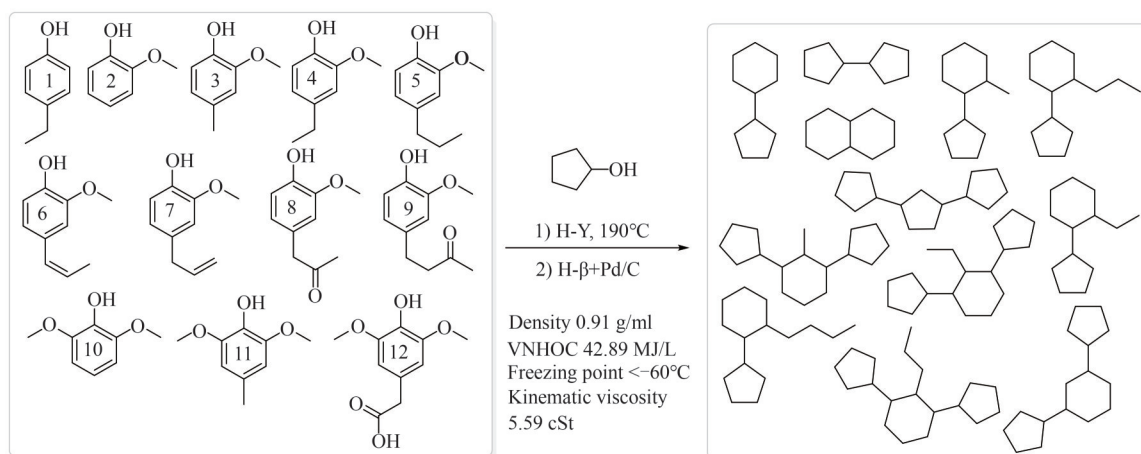


图 6 木质素油和环戊醇为原料制备高密度特种燃料

Fig. 6 Preparation of high-density specialty fuel using lignin oil and cyclopentanol as feedstocks

真实木质素油[含有约70%(质量)酚类单体]也适用于该反应,转化率为80%。该工艺直接采用真实木质素油为原料,无须复杂提纯步骤,原料成本较低,且所用HY-5.3分子筛催化剂具备良好的可循环性与再生性能。反应转化效率高,催化剂稳定性强,结合原料成本优势,使本方法具备规模化应用潜力。

酸催化苯酚与环酮或环醇烷基化反应,再进行加氢脱氧反应,可得到密度较高的双环或多环烷烃。该过程需要两步反应,涉及目标产物的分离与纯化,成本较高。Shen等^[27]开发了双功能Pt/H- β 催化剂催化苯酚和环己醇一锅法烷基化和加氢脱氧合成高密度特种燃料(图7)。首先,通过碱处理来增加催化剂介孔比表面积和体积,以减少负载金属对分子传输的影响。当碱处理浓度为0.2 mol/L时,苯酚转化率最高,可达83%以上,双环和三环烷烃的产率分别为58.2%、25.2%。但当碱处理浓度增加到0.4 mol/L时,苯酚的转化率下降至40%。这是因为碱处理的浓度过高,硅原子和铝原子会同时被除去,造成沸石骨架结构的部分坍塌,降低其比表面积和总酸含量,使得碳正离子不能完全与苯酚烷基化。

Yu等^[28]报道了以苯酚或者木质素油为原料,在双功能催化剂Pd/H- β 作用下,串联加氢烷基化和脱氧反应,一步法高效合成高密度特种燃料(图8)。第一步,苯酚在钯催化剂上逐渐加氢生成环己酮/醇,环己酮/醇可通过连续的脱水-加氢反应直接转

化为环己烷。环己醇脱水生成的碳正离子与苯酚发生C—C偶联反应生成双环化合物,再进一步加氢生成联环己烷。双环化合物可以进一步与醇产生的碳正离子烷基化形成三环化合物。环己醇的加氢脱氧和烷基化反应之间存在竞争关系。因此,需要控制反应条件抑制环己醇加氢脱氧,以提高烷基化反应速率。以0.2%(质量)Pd的最佳负载量,在180℃和5 MPa H₂条件下,苯酚完全转化,双环类烷烃是主要产物,选择性为86%。特别是,成分复杂的木质素油(含有苯酚、愈创木酚、4-乙基苯酚、香兰素等多种酚类和醛类化合物)同样适用于该路径。该方法无须对原料进行精细分离纯化,可直接以木质素油为反应原料,通过一步转化即可合成性能接近JP-10的高密度燃料,在简化流程、降低原料成本方面表现出显著的工业化潜力。

2024年,Liu等^[29]报道了在填充HUSY分子筛的固定床反应器中,氮气压力下无须使用溶剂,实现木质素衍生酚类与环戊醇的液相烷基化反应(图9)。与气相烷基化反应相比,液相反应具有热传递效率高、条件温和、节约资源等优点。在所考察的不同结构分子筛中,HUSY-150由于其大比表面积、高孔体积和适中的酸量,显示出较好的催化性能和稳定性。在180℃时,HUSY-150实现了环戊醇的完全转化,多环产物选择性大于95%。进一步地,将原料范围从苯酚扩展到其他酚类包括愈创木酚、2,6-二甲氧基苯酚和木质素油替代物,HUSY-150也保持稳定的催化活性,表现出良好的普适性。

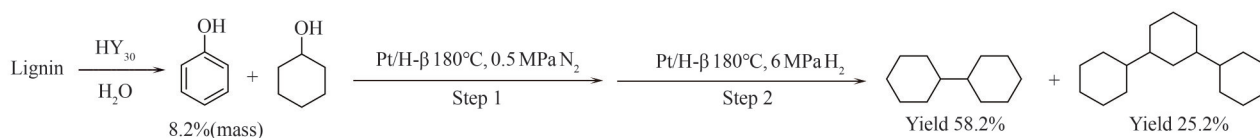


图7 苯酚和环己醇为原料制备高密度特种燃料

Fig. 7 Preparation of high-density specialty fuel using phenol and cyclohexanol as feedstocks

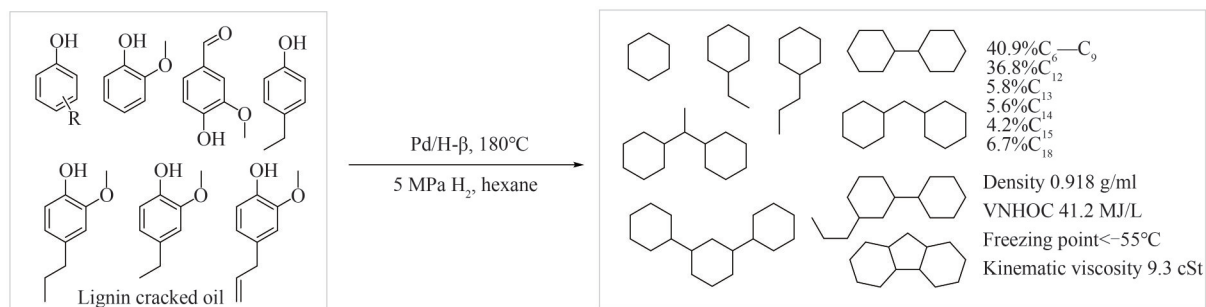


图8 木质素油为原料制备高密度特种燃料

Fig. 8 Preparation of high-density specialty fuel using lignin oil as feedstock

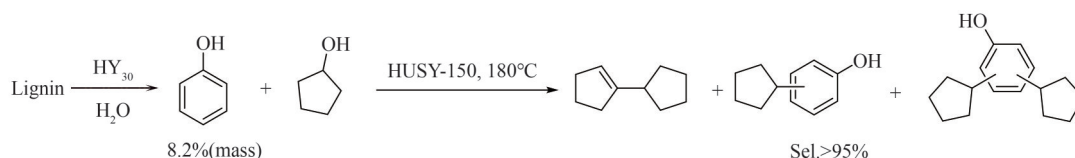


图 9 苯酚和环戊醇为原料制备高密度特种燃料前体

Fig. 9 Preparation of high-density specialty fuel precursor using phenol and cyclopentanol as feedstocks

2018年, Pino等^[30]提出了一种以糠醛和愈创木酚为原料, 三步法合成高密度特种燃料的新方法(图10)。糠醛是重要的生物基化学品, 由木糖脱水制备得到, 已实现工业化^[31]。愈创木酚是常见的木质素衍生物, Shen等^[32]采用 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 为催化剂, 成功实现了木质素向愈创木酚的高选择性解聚, 并获得21.2%的质量收率。第一步, 糠醛在 $\text{Cu}/\text{MgAl}-0.5$ 催化剂上, 会发生氢化/重排, 高产率转化为环戊醇。第二步, 以HY-30为催化剂, 十氢化萘为溶剂, 愈创木酚与环戊醇摩尔比为3:1, 在 160°C 下反应6 h, 其主要三环产物收率71.8%。第三步, 使用催化性能较优的 Ru/MWCNT 催化剂对烷基化产物进行加氢脱氧。碳纳米管(MWCNT)由于具有较高的比表面积和孔结构, 减少了产物传递的限制, 且金属Ru具有强亲氧性, 可以提高脱氧的反应效率。该路线制备的混合燃料密度为 0.865 g/ml 、冰点小于 -60°C , 在 -20°C 下的运动黏度仅为 6.06 cSt , 有望作为一种高密度特种燃料或添加剂。

2023年, Ren等^[33]采用4-甲基愈创木酚和甲醛

为原料, 两步法合成高密度特种燃料(图11)。还原催化分馏是木质素优先策略的关键方法, 能够实现木质素向4-烷基愈创木酚的高选择性转化, 其中, 4-甲基愈创木酚是主要成分之一^[34]。第一步, 在酸催化下, 4-甲基愈创木酚和甲醛缩合得到双酚产物。在所研究的催化剂中, 40%负载量的 HPW/SiO_2 催化剂对该反应表现出最高的活性, 在 50°C 、6 h的温和条件下, 双酚产物的收率为64%。此外, 该催化体系也适用于甲醛与4-乙基愈创木酚或4-丙基愈创木酚的缩合反应。第二步, 双酚产物在双功能催化剂 $\text{Ru}/\text{H-ZSM}-5$ 上, 进行加氢脱氧生成 C_{14} 和 C_{15} 双环烷烃, 收率可达89%。所获得燃料密度为 0.90 g/ml 、冰点为 -26.6°C 、热值为 41.6 MJ/L 。由于冰点相对较高, 该燃料可作为添加剂, 提高已有燃料的能量密度。

2024年, Liu等^[35]开发了以木质素衍生物苯酚和苯甲醇为原料, 以 Ru/C 和 NbOPO_4 为催化剂, 实现无溶剂一锅法制备高密度特种燃料(图12)。以酒石酸络合的氢氧化铌为铌源, 磷酸氢二铵为磷源, 通

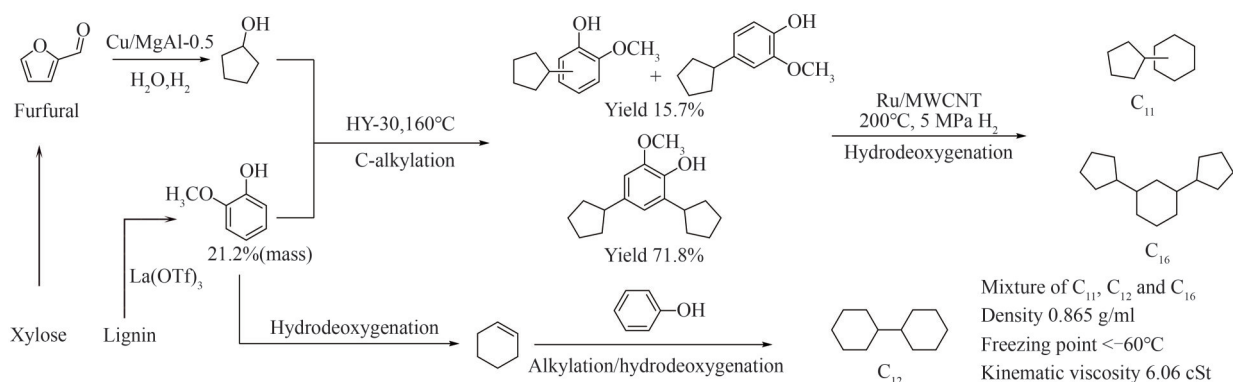


图 10 愈创木酚和糠醛为原料制备高密度特种燃料

Fig. 10 Preparation of high-density specialty fuel using guaiacol and furfural as feedstocks

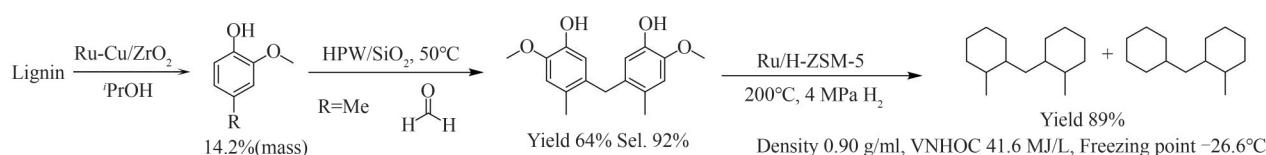


图 11 4-甲基愈创木酚和甲醛为原料制备高密度特种燃料

Fig. 11 Preparation of high-density specialty fuel using 4-methylguaiacol and formaldehyde as feedstocks

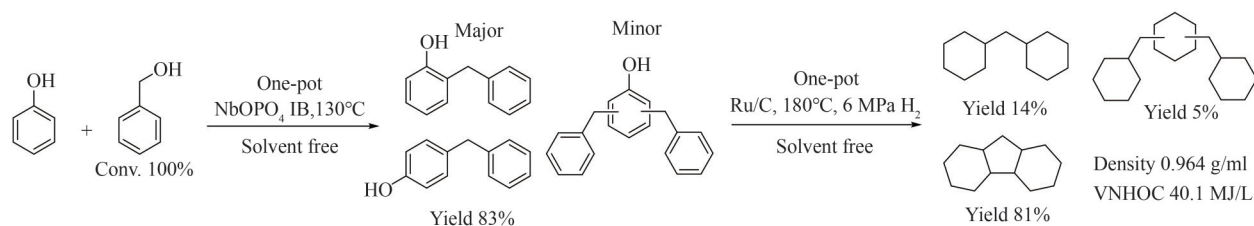


图12 苯酚和苯甲醇为原料制备高密度特种燃料

Fig. 12 Preparation of high-density specialty fuel using phenol and benzyl alcohol as feedstocks

过水热合成法制备了介孔磷酸氧铌($\text{NbOPO}_4\text{-IB}$)催化剂,其具有二维层状纳米片结构,在反应中能够暴露更多的反应位点,且具有良好的酸性和耐水性,可有效催化苯酚与苯甲醇的烷基化反应。在无溶剂条件下,以 $\text{NbOPO}_4\text{-IB}$ 为催化剂,苯酚与苯甲醇的摩尔比为4:1,130°C反应2 h,双环产物收率达到83%。过量的苯酚在反应中也会加氢脱氧成环己烷,该溶剂可以提高氢气转移能力,从而促进含氧烷基化产物的加氢脱氧。最后,经过减压蒸馏分离得到双环和三环燃料,密度为0.964 g/ml、热值为40.1 MJ/L。该一锅法工艺可以有效降低设备投资与操作成本,且燃料性能超过JP-10,具备商业化潜力。

木质素衍生苯酚类化合物的烷基化/加氢脱氧已成为制备高密度特种燃料的有效途径。对于苯酚,烷基化主要生成双环前体,经加氢脱氧并伴随分子内环化,可得到双环与三环烷烃的混合燃料,其密度可接近JP-10。而对于富电子的愈创木酚,则可发生两次烷基化形成三环结构,进一步加氢脱氧后得到高密度三环燃料。值得关注的是,直接使用真实木质素油(酚类混合物)同样可实现燃料制备,有助于进一步降低原料成本。烷基化与加氢脱氧过程均依赖酸性催化剂,将两步反应整合为一锅法或一步法,可显著提升工艺效率。例如,采用Pt/H- β 等双功能催化剂可实现烷基化与加氢脱氧的连续进行,从而简化工艺流程。然而,当前路径仍依赖

贵金属催化剂进行加氢脱氧,制约了其大规模应用的经济性。因此,未来产业化潜力的方向是以真实木质素油为原料,结合高效、低成本的非贵金属催化体系,构建一锅/一步法烷基化-加氢脱氧集成工艺。该路线能够同时实现原料来源广泛、工艺过程简化与催化剂成本可控,有望在保持产物性能的前提下降低全流程生产成本,从而具备较强的工业应用竞争力。

2 木质素基苯甲醛类化合物制备高密度特种燃料

苯甲醛、对羟基苯甲醛与香兰素等芳香醛类化合物可通过木质素选择性氧化解聚获得^[36-39],是制备生物质燃料的重要原料。羟醛缩合是构建多元环燃料前体的重要反应,需要借助酸碱催化剂实现。传统的均相酸/碱催化剂在使用时分离困难且易造成环境污染。相比之下,固体酸碱催化剂凭借分离简单和易于回收等优势,在催化缩合反应中有着巨大潜力^[40]。Zhang等^[41]在2019年开发了 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂,用于促进甲基苯甲醛与酮类的羟醛缩合反应。在水相加氢脱氧条件下,该缩合产物可同时发生分子内环化生成双环高密度特种燃料(图13)。甲基异丁基酮(MIBK)可以由可再生丙酮的自缩合得到^[42],甲基苯甲醛可以由乙醛通过羟醛缩合与环化脱氢制得^[43]。第一步,在 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化下,2-甲基苯甲醛和甲基异丁基酮120°C反应6 h,所得缩合产物的收率为86.2%。 $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的高活

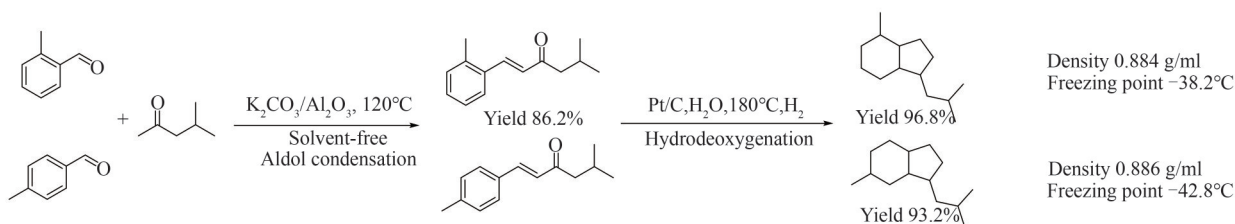


图13 甲基苯甲醛和酮类化合物为原料制备高密度特种燃料

Fig. 13 Preparation of high-density specialty fuel using methylbenzaldehydes and ketones as feedstocks

性是由于其较大的碱位浓度和较高的比表面积。该催化体系还适用于其他酮类如丙酮、丁酮^[44]、2-戊酮^[45]和环戊酮^[46]的缩合反应。最后,以Pt/C为催化剂,在水相中对缩合产物进行加氢脱氧可合成双环烷烃。高温下水中的质子优先对烷基侧链醇部分脱水,生成碳正离子,芳环会进攻碳正离子发生分子内环化,最后再对苯环加氢得到双环烷烃,其密度为0.884 g/ml,冰点为-38.2℃。

2021年,Han等^[47]报道了固体酸催化剂也可实现甲基异丁基酮(MIBK)和2-甲基苯甲醛的缩合反应,进而合成双环燃料(图14)。Amberlyst-15是一种中孔型酸性树脂,具有成本低、孔结构好、比表面积大、酸强度合适和稳定性高等优点。在2-甲基苯甲醛和MIBK的羟醛缩合反应中,Amberlyst-15树脂表现出最高的催化活性。在MIBK与2-甲基苯甲醛摩尔比为2:1,100℃反应10 h条件下,羟醛缩合产物的收率可达89.8%。最后,在商用催化剂Ru/C作用下,水相中进行加氢脱氧,所得双环烷烃的产率为96%,其密度为0.895 g/ml、冰点为-43℃。该方法也适用于MIBK和木质素衍生的其他芳香醛化合物合成高密度双环烷烃。

2018年,Xu等^[48]报道了以甲基苯甲醛和环己酮为原料,两步法合成高密度特种燃料(图15)。第一步,在离子液体催化下,2-甲基苯甲醛(或4-甲基苯甲醛)和环己酮进行无溶剂羟醛缩合得到C₁₄含氧化合物。由乙醇胺和乙酸形成的EAOAc离子液体对该

缩合反应表现出最高的活性和良好的稳定性,EAOAc离子液体既是反应的催化剂又能为反应提供溶剂环境。乙醇胺会与环己酮反应生成烯胺,提高其亲核性,且乙酸也会与甲基苯甲醛的羰基进行作用,提高其亲电性。由于羟醛缩合反应会生成水,降低EAOAc离子液体的循环活性,但经过真空干燥处理后便能恢复活性。第二步,在商业Pd/C催化下,缩合产物进行水相加氢脱氧,可选择性地生成三环烷烃,收率为92.5%,密度为0.99 g/ml、冰点为-22℃。

2020年,Timothy等^[49]报道了甲基苯甲醛和丙酮制备高密度特种燃料的新方法(图16)。以质子化钛纳米管(PTNT)为催化剂,2-甲基苯甲醛和丙酮在80℃下反应6 h,很容易发生缩合反应,产物收率为76%。表征结果证明,PTNT高的催化活性归因于其纳米管形态、较高的比表面积、较大的酸中心数量和酸强度。PTNT催化剂还具有高的循环稳定性。随后,采用Pt/C催化剂,在相对温和条件下(130℃,5 MPa H₂,2 h),即可对缩合产物进行水相加氢脱氧,得到双环燃料,收率为92%,其密度为0.91 g/ml、冰点为-44℃。在同样条件下,以4-甲基苯甲醛和丙酮为原料制得的燃料密度为0.94 g/ml、冰点为-41℃。

2021年,Wang等^[50]报道了当归内酯与苯甲醛合成可再生烷基萘(ANs)的新方法,整个过程包括缩合、加氢、脱羧/烷基化三步反应(图17)。当归内酯是乙酰丙酸的脱水产物^[51],苯甲醛可以通过木质素

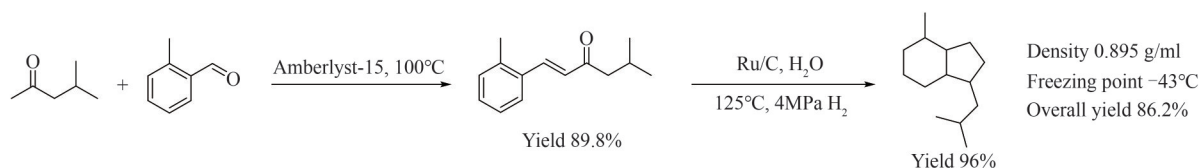


图14 甲基异丁基酮和芳香醛为原料制备高密度特种燃料

Fig. 14 Preparation of high-density specialty fuel using methyl isobutyl ketone and methylbenzaldehyde as feedstocks

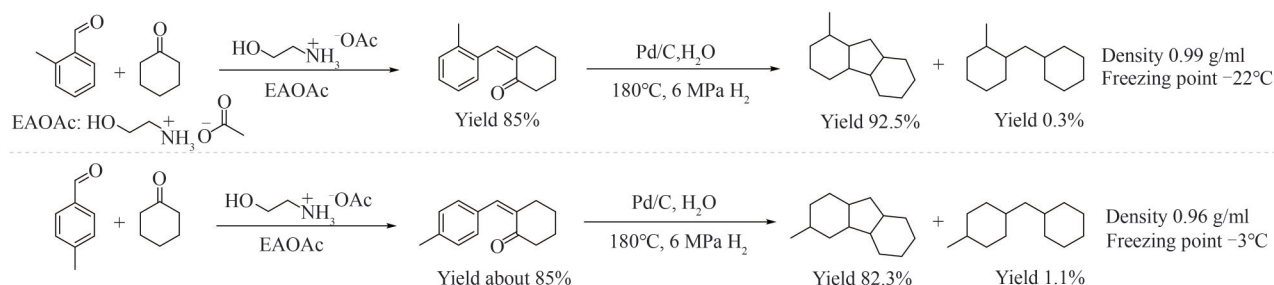


图15 甲基苯甲醛和环己酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 15 Preparation of high-density specialty fuel using methylbenzaldehyde and cyclohexanone as feedstocks

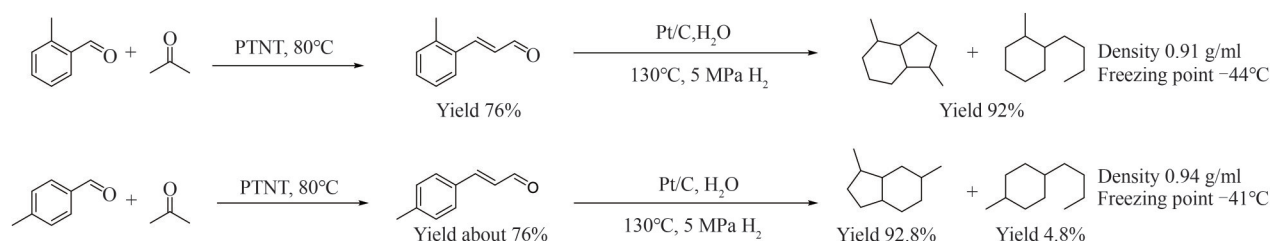


图 16 甲基苯甲醛和丙酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 16 Preparation of high-density specialty fuel using methylbenzaldehyde and acetone as feedstocks

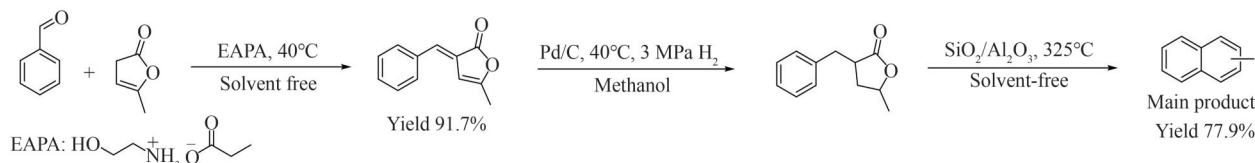


图 17 苯甲醛和当归内酯合成可再生烷基萘

Fig. 17 Synthesis of renewable alkyl naphthalene from benzaldehyde and angelica lactone

光催化氧化降解获得^[39]。乙醇胺(EA)是一种从纤维素生产的化学品,可以与有机酸形成可再生的离子液体^[52]。第一步,对于苯甲醛与当归内酯的缩合反应,乙醇胺与丙酸形成的EAPA离子液体表现出最高的催化活性,缩合产物收率达到91.7%。第二步,使用商用Pd/C催化剂,甲醇为溶剂,在40℃、3 MPa H₂条件下对羟醛缩合产物进行双键加氢。第三步,在SiO₂/Al₂O₃催化下,氢化产物发生脱羧/烷基化反应,烷基萘的收率为77.9%。催化剂表征结果表明, SiO₂/Al₂O₃催化剂具有高的比表面积、孔容和平均孔径,有利于反应物与酸性中心之间的接触,这可能是SiO₂/Al₂O₃催化剂在脱羧/烷基化反应中表现出优异性能的原因。SiO₂/Al₂O₃催化剂使用6 h后失活明显,但重新煅烧又能恢复活性。

2022年, Gao等^[53]发展了由香兰素和环己酮制备高密度特种燃料的方法(图18)。香兰素可以由碱木质素氧化降解得到,质量收率达到30%^[54]。首先,以硫酸化二氧化钛纳米纤维(STNF)为催化剂,香兰素和环己酮在150℃反应10 h,很容易生成单缩合产物(收率81%),同时也伴有13%双缩合产物的

产生。对于后续加氢脱氧反应,选择Pd/C和H-Y混合物作为双功能催化剂, Pd/C的金属位点用于催化加氢, H-Y分子筛的酸性位点用于脱氧。反应除了生成双环烷烃主产物(产率60%),还会有少许三环烷烃生成(收率31.1%),这是由于在脱水后会形成碳正离子,芳环会发生分子内环化进攻该中间体,进而生成三环烷烃。所得燃料密度为0.95 g/ml、体积热值为39.2 MJ/L,遗憾的是冰点(-17℃)比常规的燃料冰点(-47℃)要高很多,但是可以作为现有燃料调和油来提高其密度和热值。

2023年, Wang等^[55]报道了环酮和香兰素合成高密度特种燃料的路线(图19)。首先,在硫酸催化下,环酮与香兰素很容易发生羟醛缩合反应,环己酮的缩合产物收率为78.8%,环戊酮的缩合产物收率为82.6%。第二步,以环己烷为溶剂, Pd/HY为催化剂,在260℃、4 MPa H₂条件下,缩合产物反应24 h,得到三环燃料。以环己酮和香兰素为原料制备的燃料密度为0.946 g/ml、冰点为-35℃。以环戊酮和香兰素为原料制备的燃料密度为0.943 g/ml、冰点为-32℃。两者的密度都与目前使用的石油基标

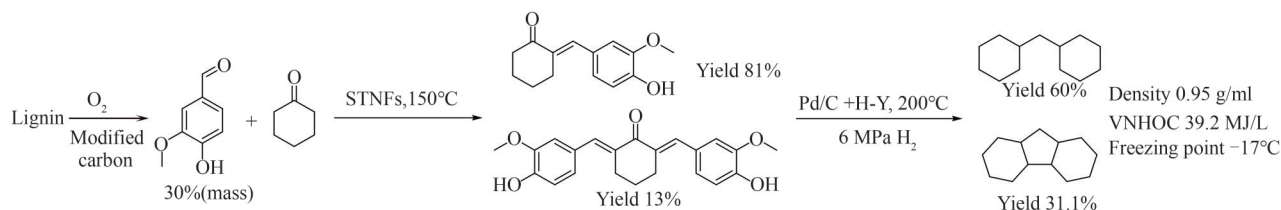


图 18 香兰素和环己酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 18 Synthesis of high-density specialty fuel using vanillin and cyclohexanone as feedstocks

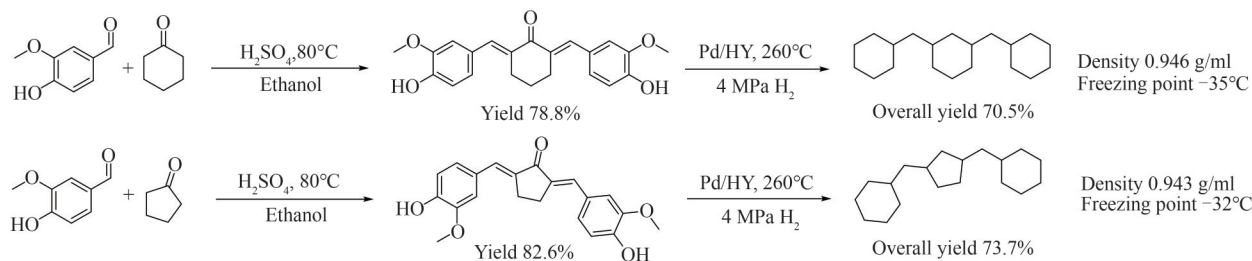


图 19 香兰素与环酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 19 Preparation of high-density specialty fuel using vanillin and cycloketones as feedstocks

杆燃料 JP-10 相当, 尽管冰点略高, 但仍可作为性能改进型添加剂用于燃料调配。木质素制备香兰素的工艺相对成熟, 因此, 以香兰素为原料制备高密度特种燃料具备一定的应用前景。

2023 年, Zhang 等^[56]同样以环戊酮和香兰素为原料合成了高密度特种燃料(图 20)。在乳酸乙醇胺离子液体(LAIL)作用下, 环戊酮和香兰素会高效发生羟醛缩合反应, 单缩合和双缩合产物的收率分别为 82.8% 和 12.4%。乙醇胺和乳酸作为催化剂分别加入到体系中并未检测到目标产物的生成, 证明乙醇胺和乳酸之间的协同作用促进了反应的进行。该催化体系也适用于其他芳香醛如丁香醛、对羟基苯甲醛、苯甲醛等的缩合反应, 产物的收率均大于 80%。最后, 以 Pd/C 和 HZSM-5 为催化剂, 羟醛缩合产物发生加氢脱氧, 环烃总收率为 72.5%, 其中双环烷烃是主要产物。双功能催化剂 Pd/Nb₂O₅ 能够更好地催化加氢脱氧反应, 环烃总收率为 79.6%。所得燃料密度 0.89 g/ml, 冰点低于 -60°C。

2022 年, Wang 等^[57]开发了木质纤维素衍生的 1, 3-环己二酮与醛类(丁醛、糠醛、苯甲醛)两步合成高密度特种燃料(图 21)。1, 3-环己二酮可以由生物质衍生的丙酮和丙二酸缩合得到^[58-59]。丁醛可以由木质纤维素发酵产生的丁醇氧化获得^[60]。在室温、水为溶

剂且无须催化剂的条件下, 丁醛与 1, 3-环己二酮反应 4 h, 经历羟醛缩合与迈克尔加成的连续过程, 得到双环缩合产物, 分离收率为 76%。接着, 在 Pd/C 和醋酸催化下, 缩合产物进行加氢脱氧得到双环燃料。基于该方法, 进一步将其拓展至木质素衍生的苯甲醛与 1, 3-环己二酮的缩合反应。由于苯甲醛在水中溶解度较低, 反应采用水/乙醇(体积比 4:1)为混合溶剂, 室温无催化剂条件下反应 2 h, 以 96% 的收率得到三环缩合产物。然而, 该三环产物在后续加氢脱氧条件下会发生碳碳键断裂, 仅得到双环烷烃, 其原因是在高温下会发生逆迈克尔加成反应。值得关注的是, 当反应在对甲苯磺酸(*p*-TSA)催化、80°C 条件下进行 2 h, 苯甲醛与 1, 3-环己二酮生成了结构不同的四环缩合产物。该四环产物在相同加氢脱氧过程中未发生环系丢失, 以 89% 的收率顺利转化为三环烷烃。

2025 年, Zhang 等^[61]开发了以环酮、苯甲醛和异戊二烯为原料, 三步法生产螺环高密度特种燃料的方法(图 22)。螺环化合物具有紧密的分子结构, 相比于一般结构的环烷烃, 具有更高的密度和热值, 是一种潜在的制备高性能燃料方案。苯甲醛和环酮首先在碱性条件下进行羟醛缩合。第二步, 在 Lewis 离子液体 urea/AlCl₃ 的催化作用下, 羟醛缩合产物与异戊二烯进一步反应生成螺环 Diels-Alder

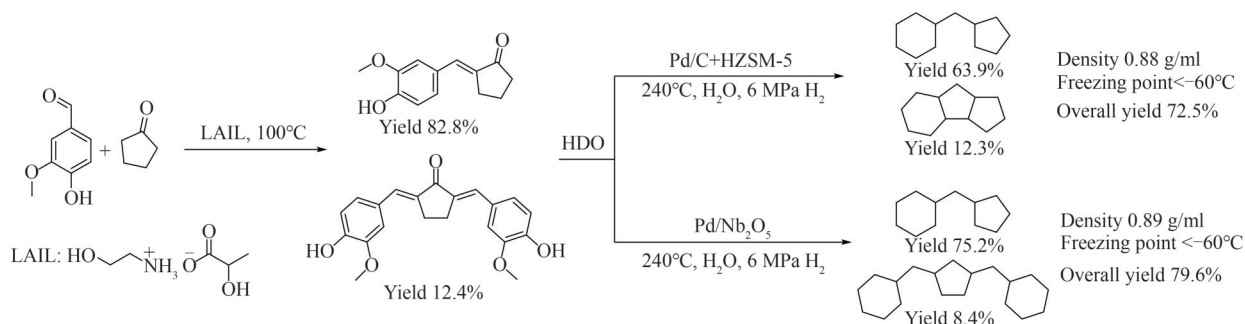


图 20 香草醛和环戊酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 20 Preparation of high-density specialty fuel using vanillin and cyclopentanone as feedstocks

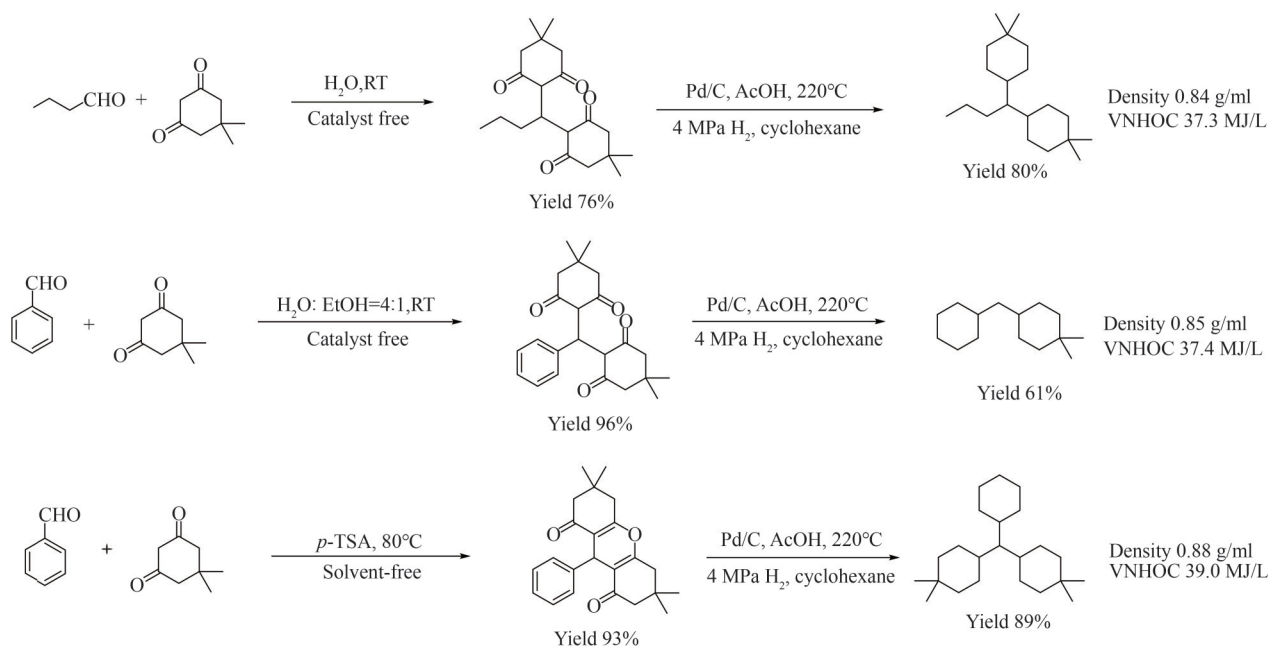


图 21 醛类化合物和 1,3-环己二酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 21 Preparation of high-density specialty fuel using aldehydes and 1,3-cyclohexanedione as feedstocks

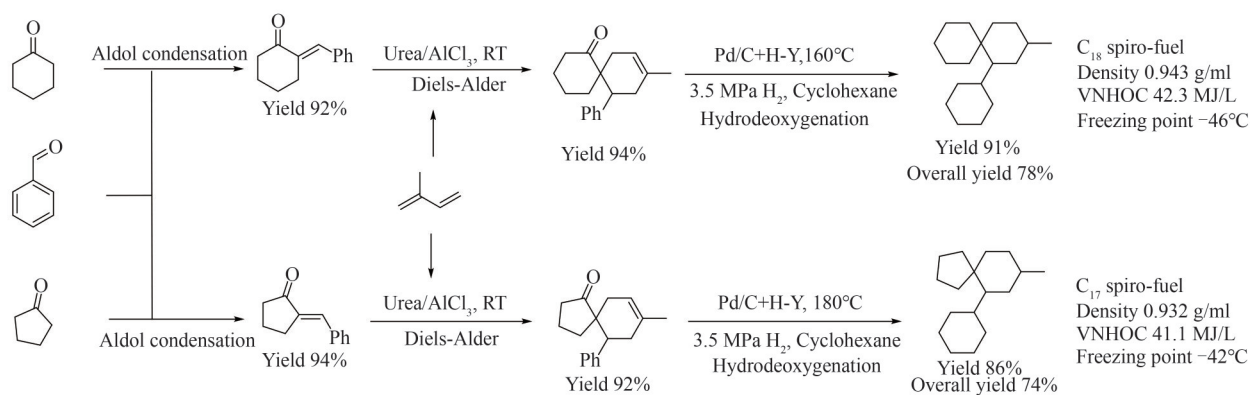


图 22 苯甲醛、环酮和异戊二烯为原料制备高密度特种燃料

Fig. 22 Preparation of high-density specialty fuel using benzaldehyde, cycloketone and isoprene as feedstocks

产物。结果表明,urea/ AlCl_3 催化剂对该反应具有良好的催化性能和重复使用性。第三步,以 H-Y 和 Pd/C 为催化剂,Diels-Alder 产物最终加氢脱氧得到螺多环燃料,H-Y 和 Pd/C 复合催化剂在四次加氢脱氧反应中也表现出良好的稳定性。所得的螺环燃料密度大于 0.93 g/ml、热值大于 41 MJ/L、冰点低于 -40°C ,其性能优于燃料 RJ-4,具有替代传统石油衍生的高密度特种燃料潜力。

木质素衍生苯甲醛类化合物可通过羟醛缩合与加氢脱氧反应制备高密度特种燃料。该路线主要生成双环烷烃,其密度通常低于 0.90 g/ml,但通过调控催化剂可提高双缩合产物的比例,进而获得更

多三环烷烃,使燃料密度得到提升。此外,通过水相加氢脱氧可实现分子内环化路径,构建新的环系,形成结构更紧凑的稠多环燃料(密度 $> 0.95 \text{ g/ml}$)。羟醛缩合中间体也可进一步通过 Diels-Alder 反应引入新环,最终合成螺多环类燃料,其密度可达到 JP-10 的水平。目前研究采用纯品苯甲醛与香兰素为原料,而如何从木质素高效、低成本地获得这两种醛仍是主要瓶颈。因此,未来具备前景的路径是以高效解聚木质素获得的醛类混合物为原料,通过设计新型廉价金属加氢脱氧催化剂,构建可定向合成高性能螺环/稠环燃料的集成工艺,在实现原料成本降低的同时,以优异的燃料性能提升整体技术路

线的经济竞争力。

3 木质素基苯醌制备高密度特种燃料

对苯醌可以通过木质素或其模型化合物选择性氧化得到^[62]。苯醌结构中存在的碳碳双键是一个很活泼的反应位点,是优秀的 Diels-Alder 反应亲双烯体。通过对苯醌与双烯体反应构建多环骨架也是制备高密度特种燃料的方式。2022 年, Liu 等^[63]报道了一种以苯醌与 2-甲基-2,4-戊二醇(MPD)为原料,通过两步反应合成高密度特种燃料的路线(图 23)。其中,苯醌可以通过对苯二酚的选择性氧化制得^[64-65]。首先,在氯化胆碱(ChCl)与甲磺酸(MSA)形成的低共熔溶剂(DES)体系^[66-67]中,MPD 会发生脱水生成共轭二烯,收率达到 94%。由于 DES 极性较高而产物二烯极性较低,反应结束后体系自发分相,在 0℃静置后通过倾倒即可实现产物分离。反应后的酸性 DES 经干燥除去水分后可直接循环使用。所得共轭二烯可顺利与苯醌发生 Diels-Alder 反应。所得加成产物在 Pd/C 与 HZSM-5 催化下进行加氢脱氧,最终生成的双环烷烃密度为 0.91 g/ml、冰点在 -48.1~-37.1℃之间。值得注意的是,该 DES 体系可以顺利放大 100 倍,证明了该方法具备规模化生产潜力,为从生物质原料制备高密度特种燃料提供了有价值的参考路径。

2022 年, Luo 等^[68]报道了以异戊二烯与对苯醌为原料,两步合成三环烷烃的方法(图 24)。在无催化剂的 Diels-Alder 反应中,主要生成对苯醌与一分子异戊二烯的加成产物,其收率为 88.8%,而三环产

物收率仅为 6.8%。单独使用 V_2O_5 对产物分布影响甚微。然而, V-TiO₂ 催化剂在该反应中表现出对三元环产物的高选择性,收率为 77.2%。研究推测, V 与 TiO₂ 之间的协同作用是促使对苯醌与两分子异戊二烯发生 Diels-Alder 反应的关键。该催化剂富含 V^{4+} 和 V^{5+} 的 VO_x 基团,这些基团能够通过吸附羰基氧原子,活化对苯醌及其双环中间体。最后在 240℃、12 h 条件下对 Diels-Alder 产物进行加氢脱氧,三环烷烃的收率为 91%。该产物的环系结构更为紧凑,具有更高的体积热值(45.7 MJ/kg)。

2024 年, Zhang 等^[69]开发了以环戊酮和对苯醌为原料, 四步合成多环高密度特种燃料的方法(图 25)。首先,在 Zn/TiCl₄ 作用下,环戊酮发生还原偶联反应,以 78% 的产率得到邻二醇。随后,以固体酸性树脂 Amberlyst-15 为催化剂,在强极性的咪唑型离子液体介质中,邻二醇脱水转化为共轭二烯烃。研究表明,当离子液体为 [Hmim]Cl (即阳离子为己基取代的咪唑,阴离子为氯离子)时,共轭二烯的收率最高。Amberlyst-15/[Hmim]Cl 催化体系循环使用五次后仍保持良好活性。机理上,咪唑环与邻二醇之间形成的强氢键有助于活化 C—O 键,促进其断裂生成碳正离子;氯离子则通过静电作用稳定该碳正离子中间体,从而抑制副反应途径,提高目标产物的选择性。第三步,共轭二烯与苯醌在 60℃ 下发生 Diels-Alder 环加成,产物收率为 88%。最后,以 Pd/C 和 H-Y 为双功能催化剂,环己烷为溶剂,在 200℃、3.5 MPa H₂ 条件下反应 10 h,实现加氢脱氧,得到 C₁₆ 四环燃料。四步反应的总产率为 54%。得益于其紧凑的多环结构,该燃料表现出优异的综合

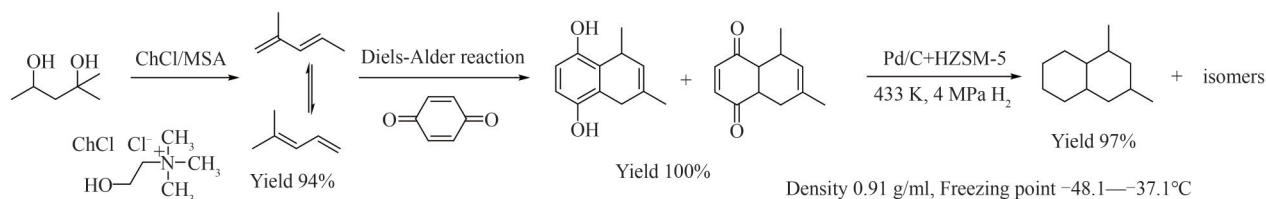


图 23 苯醌和 MPD 为原料制备高密度特种燃料

Fig. 23 Preparation of high-density specialty fuel using benzoquinone and MPD as feedstocks

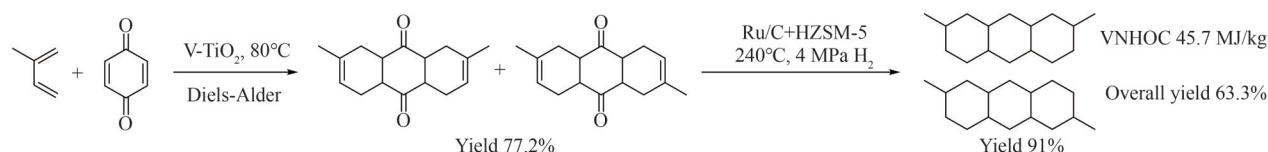


图 24 异戊二烯和苯醌为原料制备高密度特种燃料

Fig. 24 Preparation of high-density specialty fuel using isoprene and benzoquinone as feedstocks

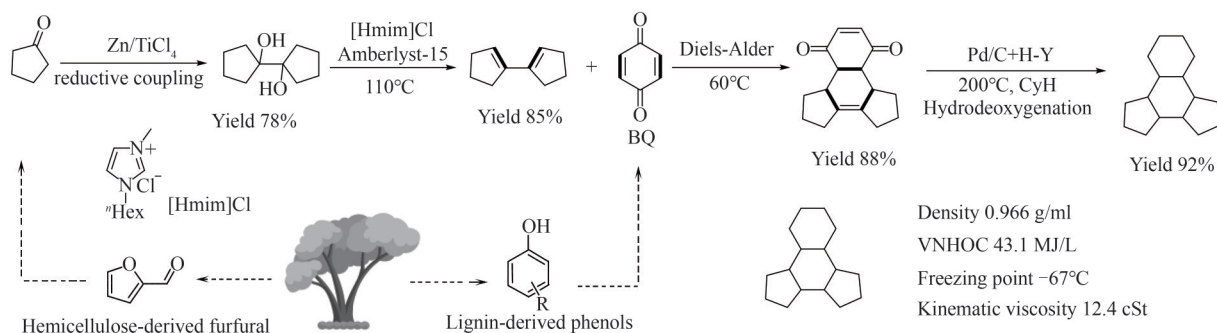


图25 环戊酮与对苯醌为原料制备高密度特种燃料

Fig. 25 Preparation of high-density specialty fuel using cyclopentanone and benzoquinone as feedstocks

性能:密度0.966 g/ml、热值43.1 MJ/L、冰点-67°C、运动黏度12.4 cSt。

木质素衍生苯醌通过 Diels-Alder 反应及后续加氢脱氧制备高密度特种燃料是一条可行的技术路线。特别是,苯醌与环戊酮经过四步反应合成的稠合四环 C_{16} 燃料,其密度与热值均优于 JP-10,冰点与黏度也与之相近,展现出良好的性能潜力。然而,目前从木质素到苯醌的转化涉及多步反应,整体收率较低,制约了该路径的工业化推进。短期内,基于苯醌的高密度特种燃料实现规模化应用仍面临较大挑战。未来若能通过优化木质素的解聚与定向氧化工艺,提升苯醌的合成效率,以及开发高活性的非贵金属加氢脱氧催化剂,将会增强该路线的经济性与可行性。

4 木质素基环己酮制备高密度特种燃料

2015年,Deng等^[70]以木质素衍生物环己酮为原料,成功制备了高密度特种燃料(图26)。环己酮可由苯酚通过催化加氢获得^[71]。以木质素油为原料,经氯改性的Pd-Cl/ZrO₂催化剂进行选择性加氢还原,也可高效获得环己酮^[72]。该研究采用金属有机框架材料MIL-101封装磷钨酸(PTA@MOF)作为催化剂,其在环己酮缩合反应中展现出优异的催化性能,单缩合产物的选择性达95%。该催化剂具有独

特的笼型结构,磷钨酸均匀分散在MOF笼内,提供丰富的酸性位点;通过调节磷钨酸(PTA)的负载量,可实现对催化剂孔径的调控。此外,该催化剂还表现出良好的抗PTA浸出性能,在连续使用5次后仍能保持稳定的催化活性。后续以Pd/H-β为催化剂,在250°C下反应48 h进行加氢脱氧,得到双环己烷,收率为84.9%。该燃料密度为0.887 g/ml、冰点为1.2°C、热值为38.11 MJ/L。

2017年,Xie等^[73]进一步开发了一种利用环酮合成螺环高密度特种燃料的方法(图27)。首先,在Zn/TiCl₄作用下,环戊酮或环己酮发生还原偶联反应制备邻二醇。研究发现,当使用Et₂O作为溶剂时反应选择性最高,相应产物的收率分别为76.1%和78.5%。随后,加入SnCl₄促使邻二醇发生重排,成功构建螺环结构,产物的选择性分别为94.4%(环戊酮路线)和79.4%(环己酮路线)。最后,通过Wolff-Kishner-Huang还原反应将酮羰基还原,螺环燃料的收率分别为64.7%和52.0%。所得燃料的性能如下:环戊酮制备的燃料密度为0.870 g/ml、冰点为-76°C、热值为37.17 MJ/L、运动黏度为2.12 cSt;环己酮制备的燃料密度为0.893 g/ml、冰点为-51°C、热值为38.41 MJ/L、运动黏度为4.37 cSt。该燃料凭借其优良的低温流动性与低黏度特性,可作为现有普通航空燃料的高性能调合组分,来提高能量密度。

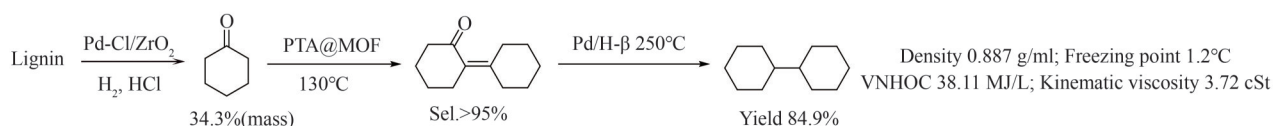


图26 环己酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 26 Preparation of high-density specialty fuel using cyclohexanone as feedstock

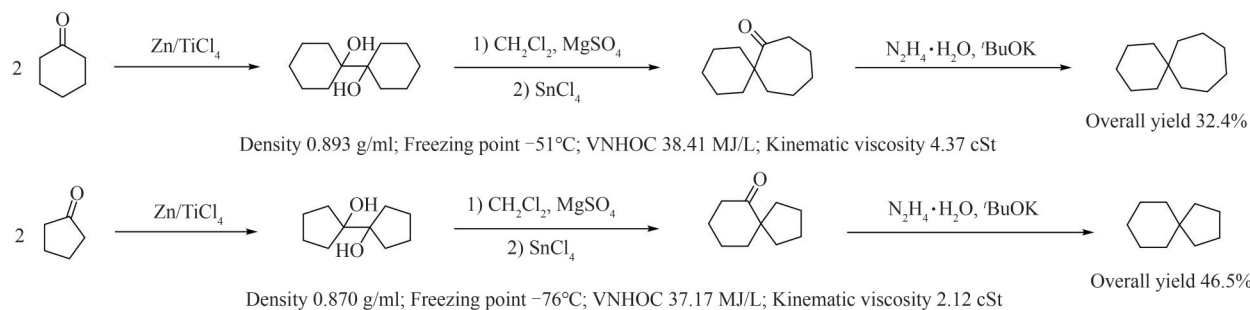


图 27 环酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 27 Preparation of high-density specialty fuel using cycloketone as feedstock

十氢萘具有较高热稳定性和能量密度,是喷气燃料 JP-7 和 JP-900 的重要组分^[74]。2018 年, Nie 等^[75]报道了环醇和甲基环烷烃一步合成支链十氢萘的方法(图 28)。环醇可以通过苯酚或者糠醛选择加氢得到^[76-77],甲基环烷烃则是通过木质素的加氢裂解得到^[78-79]。燃料合成过程涉及脱水、烷基化、重排及氢转移等步骤。研究表明,单独以环醇为原料,反应也可生成支链十氢萘,但选择性较低(仅 31.9%),主要原因是环醇脱水形成的碳正离子中间体易发生聚合与结焦。在体系中引入甲基环烷烃后,支链十氢萘的选择性提升至 70% 以上。甲基环烷烃在此过程中不仅作为氢源参与反应,还作为溶剂有效抑制了环醇的聚合副反应。所得燃料的密度为 0.876 g/ml、热值为 37.1 MJ/L、冰点低于 -100°C 。与普通十氢萘相比,该燃料在保持高密度的同时,冰点显著降低,且可通过一步法合成,也避开传统的煤基萘加氢路线,展现出作为高密度特种燃料的应用潜力。

2019 年, Wang 等^[80]报道了一种以木质素衍生的环己酮为原料制备甲基十氢萘的方法(图 29)。该路线分为三步:首先,以乙醇胺和乙酸形成的离子液体(EAOAc)为催化剂,环己酮发生羟醛缩合反应,收率为 85.3%。反应机理上,环己酮先与乙醇胺生成烯胺中间体,随后对另一分子环己酮进行亲核加成,经脱水后得到缩合产物。由于反应生成水,离子液体在重复使用前需进行脱水处理。第二步,使用 Ru/C 与 H- β 组成的双功能催化剂,在 160°C 、3 MPa H_2 条件下反应 8 h,实现加氢脱氧,得到二环己烷。第三步,以 La-Y 为催化剂,在 170°C 下反应 12 h,使二环己烷发生异构化,生成取代十氢萘。经羟醛缩合与加氢脱氧两步得到的二环己烷冰点为 8°C ,而经过异构化三步法获得的最终产物冰点降至 -23.5°C 。La-Y 催化剂在该步骤中表现出最高的异构化活性,这归因于其具有较大的孔径和丰富的酸中心。该路径不仅为十氢萘的制备提供了替代方案,也有望在未来减轻对石油等不可再生资源的依赖。

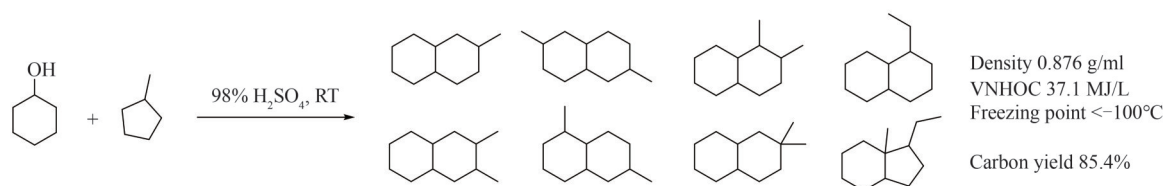


图 28 环己醇和甲基环戊醇为原料制备高密度特种燃料

Fig. 28 Preparation of high-density specialty fuel using cyclohexanol and methylcyclopentanol as feedstocks

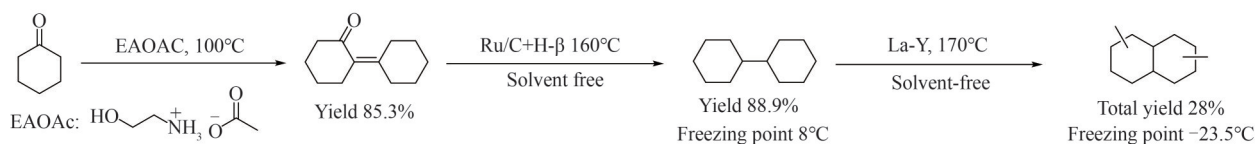


图 29 环己酮为原料合成甲基十氢萘路线

Fig. 29 Synthesis of methyldecalin using cyclohexanone as feedstock

羟醛缩合是构建高密度燃料前体的关键反应,但反应生成的水会吸附于催化剂酸性位点或孔道内,导致催化剂酸强度下降、活性位点减少,使得催化剂失活。因此,制备兼具高酸量和强疏水性的催化剂,成为突破高密度特种燃料制备瓶颈的关键^[81]。2021年,Nie等^[82]研制了一种疏水性酸性树脂催化剂R-x,并将其用于催化环酮制备高密度特种燃料(图30)。R-x的制备首先通过二乙烯基苯与乙烯基咪唑共聚,再经磺化引入酸性位点,同时形成疏水微环境。该催化剂在环酮的羟醛缩合反应中表现出高活性,产物包括单缩合与双缩合的双环及三环产物,最高收率达85%。其催化性能归因于较高的酸量、酸强度及较大的比表面积。后续在Pd/H- β 催化下进行加氢脱氧,得到的混合燃料密度为0.91 g/ml、冰点低于-71°C、黏度为9.28 cSt。该工艺直接采用环酮混合物作为原料,所合成的双环及三环燃料在关键性能上接近石油基标杆燃料JP-10。所用催化剂表现出良好的活性与循环稳定性,显示出该路线具备进一步开发与应用的价值。

2024年,Hu等^[83]报道了以环己酮和降冰片烯(NBE)为原料,通过光诱导环加成合成高密度燃料的方法(图31)。降冰片烯由乙烯与环戊二烯经

Diels-Alder反应制得,其中乙烯和环戊二烯可由木糖或半纤维素为原料选择性合成^[84]。首先,在未添加光敏剂的条件下,NBE的转化率仅为7.5%,加入光敏剂苯乙酮(AP)吸收光能,能有效地将NBE转化到激发态,并通过促进光敏剂与底物间的三重态-三重态能量传递(TTET)显著提升反应效率,NBE的转化率为85.7%。随后,使用Pd/C与H-Y组成的催化体系,在160°C下反应10 h进行加氢脱氧。所得燃料密度为0.938 g/ml、冰点小于-55°C、热值为39.87 MJ/L,且仍保持较低黏度,有利于其在真实低温环境中的应用。

木质素衍生苯酚经选择性加氢脱氧可有效转化为环己烯^[85-86],其是制备高密度特种燃料的良好原料。2020年,Xie等^[87]报道了以环己烯和异佛尔酮为原料,通过光促[2+2]环加成合成结构紧凑四环高密度燃料的方法(图32)。其中,异佛尔酮可通过可再生丙酮的三聚反应制备得到^[88]。在光照条件下,异佛尔酮与环己烯发生[2+2]环加成反应,主要生成两者之间的共环加成产物。理论计算表明,异佛尔酮自环加成的能垒高于其与环己烯的共环加成,因此共环加成在动力学上占优,实验结果与此一致。同时,异佛尔酮本身也是良好的光敏剂,其羰基作为发色团有助于光能吸收与转化。

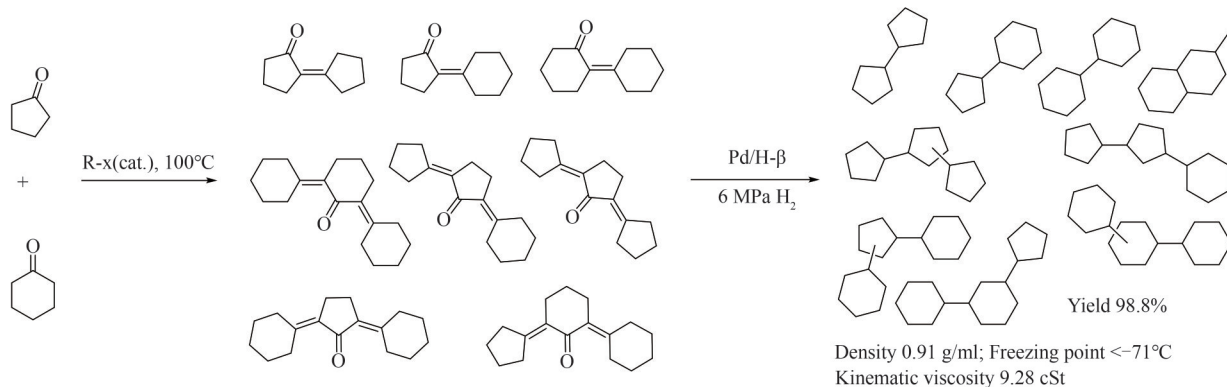


图30 环戊酮和环己酮为原料制备高密度特种燃料

Fig. 30 Preparation of high-density specialty fuel using cyclopentanone and cyclohexanone as feedstocks

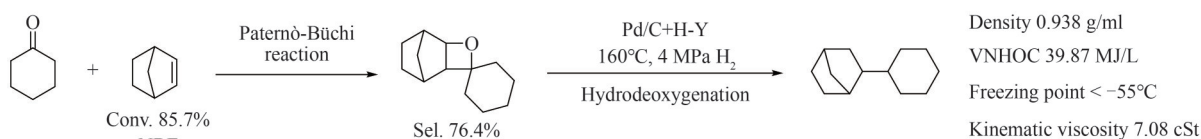


图31 环己酮和降冰片烯为原料制备高密度特种燃料

Fig. 31 Preparation of high-density specialty fuel using cyclohexanone and norbornene as feedstocks

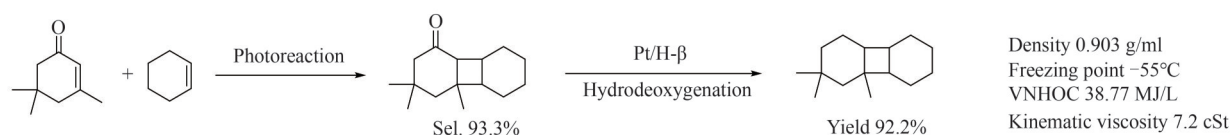


图 32 异佛尔酮和环己烯为原料制备高密度特种燃料

Fig. 32 Preparation of high-density specialty fuel using isophorone and cyclohexene as feedstocks

随后,使用 Pt/H- β 催化剂对环加成产物进行加氢脱氧,多环烷烃的收率达 92.2%。该燃料密度为 0.903 g/ml、冰点为 -55°C、热值为 38.77 MJ/L、运动黏度为 7.2 cSt,综合性能与 JP-10 相近,展现出良好的应用潜力。

木质素衍生环己酮可通过多条路径转化为高密度特种燃料。羟醛缩合路线主要生成单缩合产物,经加氢脱氧后得到双环烷烃,密度低于 0.90 g/ml;通过调控反应路径可提高双缩合产物的比例,进而获得三环烷烃,其密度可接近 JP-10。另一路径是通过环己酮的还原偶联、重排与脱氧制备螺双环燃料,该产物黏度较低,但密度同样难以突破 0.90 g/ml。近年来发展的光催化环加成策略为构建多环燃料提供了新途径。环己酮及其衍生物在光催化下可与烯烃等发生 [2+2] 环加成,后续经加氢脱氧所得的多环烷烃能量密度高、黏度低,综合性能与 JP-10 相当。目前,由苯酚制备环己酮的工艺已相对成熟。若能进一步提升木质素到苯酚的转化效率,环己酮作为下游原料的经济性将得到增强。因此,未来以低成本环己酮为原料,结合温和的光催化环加成与高效加氢脱氧工艺来制备高密度特种燃料,是一条具有工业化潜力的技术路线。

5 结 论

高密度特种燃料在提升飞行器性能、保障国防安全方面具有不可替代的战略意义,但目前其生产仍高度依赖石油资源。在全球能源转型与碳中和目标驱动下,开发基于可再生资源的合成路线至关重要。木质素作为储量丰富的生物质组分之一,其芳环结构为构建高密度多环燃料骨架提供了天然优势。通过烷基化、羟醛缩合、Diels-Alder 反应及迈克尔加成等策略,已实现从木质素衍生物到高密度燃料的有效转化。表 1 对木

质素基高密度特种燃料性能做了总结,部分燃料性能接近甚至优于石油基 JP-10,展现出良好的替代潜力。

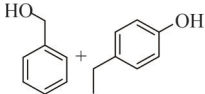
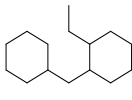
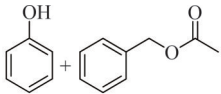
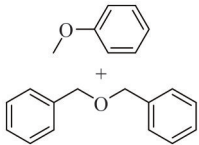
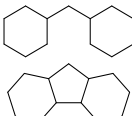
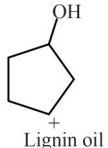
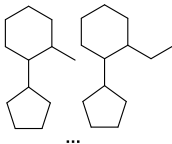
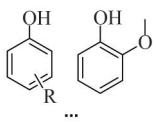
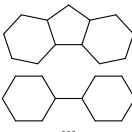
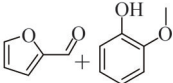
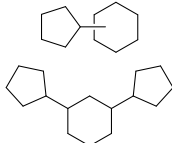
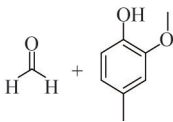
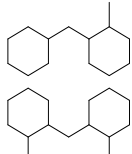
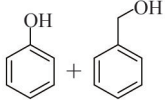
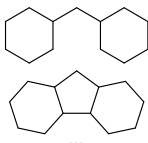
然而,该领域研究目前仍主要集中于转化路径的创新与燃料性能优化,缺乏系统性的全生命周期碳排放分析和技术经济性评估,这制约了对技术可持续性与工业化前景的客观判断。未来工作中,需建立定量化的生命周期评价模型,核算从原料获取到燃料使用的全链条碳足迹,明确其相对于石油路线的真实减排潜力。同时,应开展经济性分析,识别关键成本构成,评估木质素燃料的价格竞争力与优化空间,为其产业化提供决策依据。

高密度特种燃料需同时满足高密度、高热值、低冰点及低黏度等多重指标,现有体系往往难以兼顾。未来的分子设计必须在构建多环骨架(如并环、桥环、螺环)的同时,通过合理引入烷基支链、调控环大小与张力,协同优化分子间作用力与空间位阻,从而平衡密度与低温流动性,提升综合性能。另一方面,现有体系中常用的贵金属催化剂成本较高,制约其规模化应用,开发非贵金属催化剂是降低成本的必然方向。此外,现有合成路线多涉及多步反应,导致总收率偏低、分离纯化复杂、能耗较大。发展串联催化工艺,耦合碳碳偶联与加氢脱氧等步骤,可显著提高步骤经济性,具有显著的经济与环境效益。

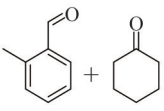
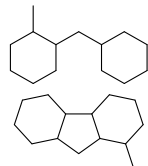
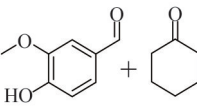
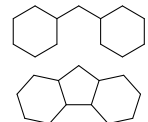
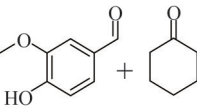
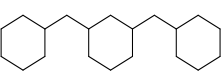
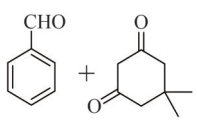
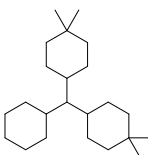
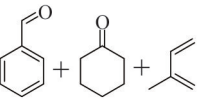
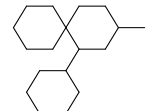
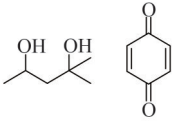
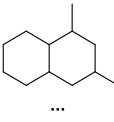
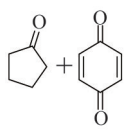
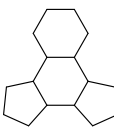
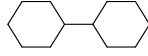
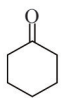
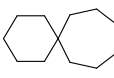
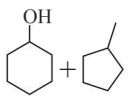
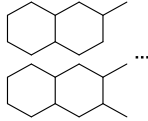
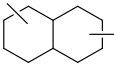
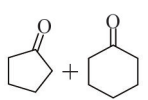
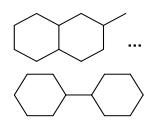
总之,木质素基高密度特种燃料的开发是一项涵盖分子设计、催化创制、工艺集成与评估的系统工程。尽管目前尚未实现大规模替代石油基燃料,但其在双碳战略背景下的价值日益凸显。未来研究应在深化构效关系认知、创制高效稳定催化剂、开发绿色节能工艺的同时,强化全生命周期碳排放分析和技术经济性评估,推动技术从实验室走向产业应用,为构建可持续航空能源体系提供关键技术支撑。

表1 石油基和木质素基高密度特种燃料性能

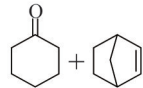
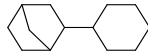
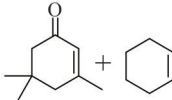
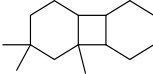
Table 1 Performance of petroleum-based and lignin-based high-density specialty fuels

Material	Chemical structure of fuel	Density/ (g/ml)	Combustion heat/ (MJ/L)	Freezing point/°C	Ref.
	 JP-10	0.936	39.6	-79	[2]
	 RJ-4	0.927	39.0	-40	[2]
	 ...	0.873	37.28	-42	[19]
	 ...	0.956	38.9	-21.5	[20]
	 ...	0.93	39.23	-40	[24]
 Lignin oil	 ...	0.91	42.89	<-60	[26]
 ...	 ...	0.918	41.2	<-55	[28]
	 ...	0.865	—	<-60	[30]
	 ...	0.90	41.6	-26.6	[33]
	 ...	0.964	40.1	—	[35]

续表 1

Material	Chemical structure of fuel	Density/ (g/ml)	Combustion heat/ (MJ/L)	Freezing point/°C	Ref.
		0.99	—	-22	[48]
		0.95	39.2	-17	[53]
		0.946	—	-35	[55]
		0.88	39.0	—	[57]
		0.943	42.3	-46	[61]
	 ...	0.91	—	-48.1—-37.1	[63]
		0.966	43.1	-67	[69]
		0.887	38.11	1.2	[70]
		0.893	38.41	-51	[73]
	 ...	0.876	37.1	<-100	[75]
		—	—	-23.5	[80]
	 ...	0.91	—	<-71	[82]

续表 1

Material	Chemical structure of fuel	Density/ (g/ml)	Combustion heat/ (MJ/L)	Freezing point/°C	Ref.
		0.938	39.87	<-55	[83]
		0.903	38.77	-55	[87]

参考文献

- [1] Zhang X W, Pan L, Wang L, 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.
- [2] Wang X Y, Jia T H, Pan L, et al. Review on the relationship between liquid aerospace fuel composition and their physicochemical properties[J]. Transactions of Tianjin University, 2021, **27**(2): 87–109.
- [3] Wang C W, Zhang W L, Qiu X Q, et al. Hydrothermal treatment of lignocellulosic biomass towards low-carbon development: production of high-value-added bioproducts[J]. EnergyChem, 2024, **6**(6): 100133.
- [4] Zhang Z R, Song J L, Han B X. Catalytic transformation of lignocellulose into chemicals and fuel products in ionic liquids[J]. Chemical Reviews, 2017, **117**(10): 6834–6880.
- [5] Zhou C H, Xia X, Lin C X, et al. Catalytic conversion of lignocellulosic biomass to fine chemicals and fuels[J]. Chemical Society Reviews, 2011, **40**(11): 5588–5617.
- [6] Alonso D M, Wettstein S G, Mellmer M A, et al. Integrated conversion of hemicellulose and cellulose from lignocellulosic biomass[J]. Energy & Environmental Science, 2013, **6**(1): 76–80.
- [7] 呼延成, 张文静, 曹景沛. 生物质平台化合物催化转化制备芳香多元羧酸研究进展[J]. 洁净煤技术, 2024, **30**(1): 87–100.
Huyan C, Zhang W J, Cao J P. Research progress in catalytic conversion of biomass-based compounds into aromatic polycarboxylic acids[J]. Clean Coal Technology, 2024, **30**(1): 87–100.
- [8] Luo F X, Zhou T G, Li X, et al. Fragmentation of structural units of lignin promoted by persulfate through selective C—C cleavage under mild conditions[J]. Organic Chemistry Frontiers, 2015, **2**(9): 1066–1070.
- [9] Achyuthan K E, Achyuthan A M, Adams P D, et al. Supramolecular self-assembled chaos: polyphenolic lignin's barrier to cost-effective lignocellulosic biofuels[J]. Molecules, 2010, **15**(12): 8641–8688.
- [10] 吴义湘, 徐莹, 曾旭, 等. 木质素催化转化制备液体燃料的研究进展[J]. 燃料化学学报(中英文), 2025, **53**(7): 994–1008.
Wu Y X, Xu Y, Zeng X, et al. Research progress in catalytic conversion of lignin to produce liquid fuels[J]. Journal of Fuel Chemistry and Technology, 2025, **53**(7): 994–1008.
- [11] Chio C, Sain M, Qin W S. Lignin utilization: a review of lignin depolymerization from various aspects[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2019, **107**: 232–249.
- [12] Zhang C F, Wang F. Catalytic lignin depolymerization to aromatic chemicals[J]. Accounts of Chemical Research, 2020, **53**(2): 470–484.
- [13] Sun Z H, Fridrich B, de Santi A, et al. Bright side of lignin depolymerization: toward new platform chemicals[J]. Chemical Reviews, 2018, **118**(2): 614–678.
- [14] 陈浩楠, 胡晓虹, 马隆龙, 等. 木质素催化氧化过程中典型化学键断键研究[J]. 化工学报, 2023, **74**(11): 4367–4382.
Chen H N, Hu X H, Ma L L, et al. Study of typical chemical cleavage during catalytic oxidation of lignin[J]. CIESC Journal, 2023, **74**(11): 4367–4382.
- [15] 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.
- [16] 简雅婷, 余强, 陈小燕, 等. 木质素制备生物液体燃料进展[J]. 化工进展, 2021, **40**(S2): 109–116.
Jian Y T, Yu Q, Chen X Y, et al. Progress in the preparation of liquid biofuels from lignin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, **40**(S2): 109–116.
- [17] Ye Y Y, Zhang Y, Fan J, et al. Selective production of 4-ethylphenolics from lignin *via* mild hydrogenolysis[J]. Bioresource Technology, 2012, **118**: 648–651.
- [18] Tanwar L, Börgel J, Ritter T. Synthesis of benzylic alcohols by C—H oxidation[J]. Journal of the American Chemical Society, 2019, **141**(45): 17983–17988.
- [19] Li Z, Pan L, Nie G K, et al. Synthesis of high-performance jet fuel blends from biomass-derived 4-ethylphenol and phenylmethanol [J]. Chemical Engineering Science, 2018, **191**: 343–349.
- [20] Bai J, Zhang Y, Zhang X H, et al. Synthesis of high-density components of jet fuel from lignin-derived aromatics *via* alkylation and subsequent hydrodeoxygenation[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2021, **9**(20): 7112–7119.
- [21] 周安宁, 白状伟, 贺新福, 等. 木质素催化热解产物高值化调控研究进展[J]. 洁净煤技术, 2025, **31**(1): 1–16.
Zhou A N, Bai Z W, He X F, et al. Research progress in regulation of lignin catalytic pyrolysis products[J]. Clean Coal Technology, 2025, **31**(1): 1–16.
- [22] 张颖, 翟勇祥. 木质素的催化加氢转化[J]. 化工学报, 2017, **68**(3): 821–830.
Zhang Y, Zhai Y X. Catalytic hydroprocessing of lignin[J]. CIESC Journal, 2017, **68**(3): 821–830.
- [23] Yan J, Meng Q L, Shen X J, et al. Selective valorization of lignin to phenol by direct transformation of C_{sp2}—C_{sp3} and C—O bonds [J]. Science Advances, 2020, **6**(45): eabd1951.
- [24] Nie G K, Zhang X W, Han P J, et al. Lignin-derived multi-cyclic

- high density biofuel by alkylation and hydrogenated intramolecular cyclization[J]. Chemical Engineering Science, 2017, **158**: 64–69.
- [25] Li C Z, Zhao X C, Wang A Q, et al. Catalytic transformation of lignin for the production of chemicals and fuels[J]. Chemical Reviews, 2015, **115**(21): 11559–11624.
- [26] Yang S C, Shi C X, Shen Z S, et al. Conversion of lignin oil and hemicellulose derivative into high-density jet fuel[J]. Journal of Energy Chemistry, 2023, **77**: 452–460.
- [27] Shen Z S, Zhang G W, Shi C X, et al. Bifunctional Pt/H- β catalyzed alkylation and hydrodeoxygenation of phenol and cyclohexanol in one-pot to synthesize high-density fuels[J]. Fuel, 2023, **334**: 126634.
- [28] Yu R, Shen Z S, Liu Y N, et al. Tandem hydroalkylation and deoxygenation of lignin-derived phenolics to synthesize high-density fuels[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2024, **66**: 104–109.
- [29] Liu Y N, Shi C X, Shen Z S, et al. Continuous liquid-phase alkylation of lignocellulose-derived phenolics and cyclopentanol under large space velocity for efficient synthesis of high-performance biofuel[J]. Chemical Engineering Science, 2024, **285**: 119635.
- [30] Pino N, Hincapié G, López D. Selective catalytic route for the synthesis of high-density biofuel using biomass-derived compounds[J]. Energy & Fuels, 2018, **32**(1): 561–573.
- [31] Qiu B B, Shi J C, Hu W, et al. Efficient and selective conversion of xylose to furfural over carbon-based solid acid catalyst in water- γ -valerolactone[J]. Energy, 2024, **294**: 130774.
- [32] Shen X J, Meng Q L, Mei Q Q, et al. Selective catalytic transformation of lignin with guaiacol as the only liquid product[J]. Chemical Science, 2020, **11**(5): 1347–1352.
- [33] Ren G Z, Li G Y, Wang A Q, et al. Synthesis of a high-density jet fuel with creosol and formaldehyde[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2023, **7**(9): 2080–2086.
- [34] Midhun Kumar M, Gurrall L, Paek C, et al. Selective production of guaiacol from lignin *via* catalytic transfer hydrogenolysis using Ru–Cu/Zirconia[J]. Molecular Catalysis, 2022, **530**: 112532.
- [35] Liu D N, Niu X P, Guo Z, et al. One-pot solvent-free sequential synthesis of high-density polycycloalkanes fuels from lignin-derivatives over laminated NbOPO₄ catalyst[J]. Fuel, 2024, **360**: 130570.
- [36] Mortier J, De Saegher T, Stevens C V, et al. Reductive-oxidative tandem catalysis for lignin depolymerization to benzoquinones and benzaldehydes[J]. ChemSusChem, 2025, **18**(24): e202501299.
- [37] 陈禹婷, 白宇辰. 木质素氧化解聚制备芳香醛研究进展[J]. 化工进展, 2023, **42**(12): 6576–6588.
- Chen Y T, Bai Y C. Research process of preparation of aromatic aldehyde by oxidative depolymerization of lignin[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2023, **42**(12): 6576–6588.
- [38] Tarabanko V E, Tarabanko N. Catalytic oxidation of lignins into the aromatic aldehydes: general process trends and development prospects[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2017, **18**(11): 2421–2449.
- [39] Wang Y L, Liu Y, He J H, et al. Redox-neutral photocatalytic strategy for selective C–C bond cleavage of lignin and lignin models *via* PCET process[J]. Science Bulletin, 2019, **64**(22): 1658–1666.
- [40] 张秋云, 杨松, 李虎. 制备生物柴油的固体酸催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2013, **32**(3): 575–583, 591.
- Zhang Q Y, Yang S, Li H. Research progress in the preparation of biodiesel with solid acid as the catalyst[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2013, **32**(3): 575–583, 591.
- [41] Zhang X J, Han F G, Lin S Z, et al. Synthesis of branched octahydro-indene with methyl benzaldehyde and methyl isobutyl ketone[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, **7**(14): 12023–12031.
- [42] Alotaibi M A, Kozhevnikova E F, Kozhevnikov I V. Hydrogenation of methyl isobutyl ketone over bifunctional Pt-zeolite catalyst[J]. Journal of Catalysis, 2012, **293**: 141–144.
- [43] Moteki T, Rowley A T, Flaherty D W. Self-terminated cascade reactions that produce methylbenzaldehydes from ethanol[J]. ACS Catalysis, 2016, **6**(11): 7278–7282.
- [44] Gong Y, Lin L, Shi J B, et al. Oxidative decarboxylation of levulinic acid by cupric oxides[J]. Molecules, 2010, **15**(11): 7946–7960.
- [45] Doménech P, Kurisingal Joseph B, Nielsen A T, et al. Optimization of the Pd-catalyzed alkylation of the fermentation-derived oxygenates acetone and butanol toward sustainable aviation fuel (SAF) intermediates[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, **62**(44): 18350–18361.
- [46] Zhang S J, Ma H, Sun Y X, et al. Selective tandem hydrogenation and rearrangement of furfural to cyclopentanone over CuNi bimetallic catalyst in water[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2021, **42**(12): 2216–2224.
- [47] Han F G, Xu J Y, Li G Y, et al. Synthesis of renewable aviation fuel additives with aromatic aldehydes and methyl isobutyl ketone under solvent-free conditions[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2021, **5**(2): 556–563.
- [48] Xu J L, Li N, Li G Y, et al. Synthesis of high-density aviation fuels with methyl benzaldehyde and cyclohexanone[J]. Green Chemistry, 2018, **20**(16): 3753–3760.
- [49] Timothy A A, Han F A, Li G Y, et al. Synthesis of jet fuel range high-density dicycloalkanes with methyl benzaldehyde and acetone[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2020, **4**(11): 5560–5567.
- [50] Wang R, Li G Y, Xu J L, et al. Synthesis of renewable alkylated naphthalenes with benzaldehyde and angelica lactone[J]. Green Chemistry, 2021, **23**(15): 5474–5480.
- [51] Belguendouz M N E H, Gancedo J, Rapado P, et al. Selective synthesis of γ -valerolactone from levulinic and formic acid over ZnAl mixed oxide[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, **414**: 128902.
- [52] Huang Q, Li Y, Jin X B, et al. Chloride ion enhanced thermal stability of carbon dioxide captured by monoethanolamine in hydroxyl imidazolium based ionic liquids[J]. Energy & Environmental Science, 2011, **4**(6): 2125–2133.
- [53] Gao H F, Han F G, Li G Y, et al. Synthesis of jet fuel range high-density polycycloalkanes with vanillin and cyclohexanone[J]. Sustainable Energy & Fuels, 2022, **6**(6): 1616–1624.
- [54] García-Rollán M, Rivas-Márquez M N, Bertran-Llorens S, et al. Biobased vanillin production by oxidative depolymerization of kraft lignin on a nitrogen- and phosphorus-functionalized activated carbon catalyst[J]. Energy & Fuels, 2024, **38**(8): 7018–7032.
- [55] Wang W, An L, Qian C, et al. Synthesis of renewable high-density fuel with vanillin and cyclopentanone derived from hemicellulose[J]. Molecules, 2023, **28**(13): 5029–5041.

- [56] Zhang X H, Song M J, Liu J G, et al. Synthesis of high density and low freezing point jet fuels range cycloalkanes with cyclopentanone and lignin-derived vanillins[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2023, **79**: 22–30.
- [57] Wang Y Z, Li Z C, Li Q, et al. Tandem reactions for the synthesis of high-density polycyclic biofuels with a double/triple hexane ring[J]. *ACS Omega*, 2022, **7**(23): 19158–19165.
- [58] Li Z C, Wang Y Z, Li Q, et al. High tension cyclic hydrocarbons synthesized from biomass-derived platform molecules for aviation fuels in two steps[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, **8**(1): 331–337.
- [59] Martínez-Zamora L, Ros G, Nieto G. Designing a clean label fish patty with olive, citric, pomegranate, or rosemary extracts[J]. *Plants*, 2020, **9**(5): 659–677.
- [60] Birgen C, Dürre P, Preisig H A, et al. Butanol production from lignocellulosic biomass: revisiting fermentation performance indicators with exploratory data analysis[J]. *Biotechnology for Biofuels*, 2019, **12**(1): 167.
- [61] Zhang W J, Huyan C, Tan Y H, et al. Catalytic production of high-energy-density spiro polycyclic jet fuel with biomass derivatives[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2025, **101**: 760–768.
- [62] Gao D H, Ouyang D H, Zhao X B. Electro-oxidative depolymerization of lignin for production of value-added chemicals[J]. *Green Chemistry*, 2022, **24**(22): 8585–8605.
- [63] Liu C W, Huyan C, Li G Y, et al. Synthesis of renewable alkylated decalins with *p*-quinone and 2-methyl-2, 4-pentanedio[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2022, **6**(3): 834–840.
- [64] Luo J W, Yao J, Li H R. The base-catalyzed aerobic oxidation of hydroquinones to benzoquinones under metal-free conditions[J]. *Green Chemistry*, 2022, **24**(8): 3218–3224.
- [65] Li C M, Li L Y, Sun L X, et al. Transformation of hydroquinone to benzoquinone mediated by reduced graphene oxide in aqueous solution[J]. *Carbon*, 2015, **89**: 74–81.
- [66] Malolan R, Gopinath K P, Vo D N, et al. Green ionic liquids and deep eutectic solvents for desulphurization, denitrification, biomass, biodiesel, bioethanol and hydrogen fuels: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2021, **19**(2): 1001–1023.
- [67] Verdía Bararú P, Choudhary H, Nakasu P S, et al. Recent advances in the use of ionic liquids and deep eutectic solvents for lignocellulosic biorefineries and biobased chemical and material production[J]. *Chemical Reviews*, 2025, **125**(12): 5461–5583.
- [68] Luo X L, Lu R, Si X Q, et al. Sustainable synthesis of high-density fuel *via* catalytic cascade cycloaddition reaction[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2022, **69**: 231–236.
- [69] Zhang X, Zhang W J, Huyan C, et al. Catalytic production of fused tetracyclic high-energy-density fuel with biomass-derived cyclopentanone and benzoquinone[J]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2024, **67**: 166–175.
- [70] Deng Q, Nie G K, Pan L, et al. Highly selective self-condensation of cyclic ketones using MOF-encapsulating phosphotungstic acid for renewable high-density fuel[J]. *Green Chemistry*, 2015, **17**(8): 4473–4481.
- [71] Li X L, Jiang H, Hou M M, et al. Enhanced phenol hydrogenation for cyclohexanone production by membrane dispersion[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, **386**: 120744.
- [72] Yu Q, Zhao W, Cui Y R, et al. Direct production of cyclohexanones from lignin *via* chlorine-mediated catalytic hydroprocessing [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2025, **64**(39): e202510322.
- [73] Xie J J, Zhang X W, Pan L, et al. Renewable high-density spiro-fuels from lignocellulose-derived cyclic ketones[J]. *Chemical Communications*, 2017, **53**(74): 10303–10305.
- [74] Lovestead T M, Bruno T J. A comparison of the hypersonic vehicle fuel JP-7 to the rocket propellants RP-1 and RP-2 with the advanced distillation curve method[J]. *Energy & Fuels*, 2009, **23**(7): 3637–3644.
- [75] Nie G K, Zhang X W, Pan L, 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.
- [76] Nakagawa Y, Ishikawa M, Tamura M, et al. Selective production of cyclohexanol and methanol from guaiacol over Ru catalyst combined with MgO[J]. *Green Chemistry*, 2014, **16**(4): 2197–2203.
- [77] Guo Q, Hou X L, Xu W, et al. Efficient conversion of furfural to cyclopentanol over lignin activated carbon supported Ni-Co catalyst[J]. *RSC Advances*, 2022, **12**(19): 11843–11852.
- [78] Chen M Y, Huang Y B, Pang H, et al. Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenols into alkanes over carbon nanotube supported Ru catalysts in biphasic systems[J]. *Green Chemistry*, 2015, **17**(3): 1710–1717.
- [79] Kasakov S, Shi H, Camaioni D M, et al. Reductive deconstruction of organosolv lignin catalyzed by zeolite supported nickel nanoparticles[J]. *Green Chemistry*, 2015, **17**(11): 5079–5090.
- [80] Wang R, Li G Y, Tang H, et al. Synthesis of decaline-type thermal-stable jet fuel additives with cycloketones[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(20): 17354–17361.
- [81] Drago R S, Getty E E. Preparation and catalytic activity of a new solid acid catalyst[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1988, **110**(10): 3311–3312.
- [82] Nie G K, Wang H Y, Li Q, et al. Co-conversion of lignocellulosic derivatives to jet fuel blending by an efficient hydrophobic acid resin[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, **292**: 120181.
- [83] Hu J X, Liu X L, Liu Y, et al. Photoinduced transposed Paternò-Büchi reaction for effective synthesis of high-performance jet fuel[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2024, **67**: 39–48.
- [84] Yu Z J, Zou Z F, Wang R, et al. Synthesis of cyclopentadiene and methylocyclopentadiene with xylose or extracted hemicellulose[J]. *Angewandte Chemie*, 2023, **135**(13): e202300008.
- [85] He H R, Meyer R J, Rioux R M, et al. Catalyst design for selective hydrogenation of benzene to cyclohexene through density functional theory and microkinetic modeling[J]. *ACS Catalysis*, 2021, **11**(19): 11831–11842.
- [86] Yu Y Y, Li Y L, Lou Y H, et al. Tunable transfer-hydrodeoxygenated upgrading of lignin-derived propylphenols to versatile value-added alkane-based chemicals[J]. *Advanced Science*, 2025, **12**(17): 2500687.
- [87] Xie J J, Zhang X W, Shi C X, et al. Self-photosensitized [2+2] cycloaddition for synthesis of high-energy-density fuels[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2020, **4**(2): 911–920.
- [88] Xu X B, Meng H, Lu Y Z, et al. Aldol condensation of refluxing acetone on CaC₂ achieves efficient coproduction of diacetone alcohol, mesityl oxide and isophorone[J]. *RSC Advances*, 2018, **8**(53): 30610–30615.