



含氧芳基塑料加氢脱氧制备环烷烃航空燃料

李占超^{1,2,3*}, 吴丰恒¹, 孔冲亚¹, 杨喜钰¹, 张凯明¹, 周生斌^{1,2}, 赵群⁴

1. 四川轻化工大学化学与环境工程学院, 绿色催化四川省高校重点实验室, 自贡 643002

2. 精细化工助剂及表面活性剂四川省高校重点实验室, 自贡 643002

3. 钒钛资源综合利用四川省重点实验室, 攀枝花 617000

4. 昆明理工大学环境科学与工程学院, 昆明 650500

*通讯作者, E-mail: pp19881208@126.com

收稿日期: 2025-03-26; 接受日期: 2025-04-27; 网络版发表日期: 2025-05-08

四川省科技计划(编号: 2022YFG0301)、钒钛资源综合利用四川省重点实验室开放基金(编号: 2024FTSZ09)、精细化工助剂及表面活性剂四川省高校重点实验室开放基金(编号: 2024JXY05)、绿色催化四川省高校重点实验室开放基金(编号: LYJ2307)、四川轻化工大学研究生创新基金(编号: Y2023059)和四川轻化工大学大学生创新创业训练(编号: CX2024053)资助项目

摘要 开发航空燃料的合成新途径是解决日益严重的化石能源危机的重要手段之一。含氧芳基塑料(PET、PBT、PC、PPO、PEEK)具有特殊的结构单元, 使得它具有转化为环烷烃航空燃料的价值。加氢脱氧反应(HDO)是实现含氧芳基塑料化学转化为环烷烃的重要方法, 重点在于保留C—C键的同时实现C—O活化来提高产物的选择性。本文根据含氧芳基塑料的单体结构进行了分类, 详细介绍了最近含氧芳基塑料转化为环烷烃航空燃料的方法和催化剂进展, 全面讨论了催化剂活性组分的作用、催化反应途径和可能的反应机理、影响产物选择性的因素、可降解的塑料类型等。最后, 对含氧芳基塑料加氢脱氧制备环烷烃航空燃料的进一步研究提出了一些建议: 通过借鉴木质素加氢脱氧的研究工作指导开发高性能催化剂, 引入机器学习来设计和筛选催化剂; 通过调控催化剂来提高环烷烃的选择性; 利用多种技术手段深入研究塑料中C—O键活化和断裂机理; 推进塑料混合物及实际塑料废弃物的转化。

关键词 含氧芳基塑料, 环烷烃航空燃料, 催化剂, 加氢脱氧

1 引言

航空燃料是一种重要的液体推进剂, 主要由C、H元素构成, 它被广泛应用在航天航空领域, 可以为飞行器提供飞行动力^[1]。航空燃料分为两大类: 航空汽油(aviation gasoline), 用在具有往复式发动机的小型飞机上; 航空煤油(jet fuel), 用在具有燃气涡轮发动机和冲压发动机的飞机上, 包括商用客机、货机和军用飞

机, 是目前广泛使用的航空燃料。航空燃料的能量密度越高, 燃料单位体积所含有的能量越大, 能有效提高飞行器的飞行性能^[2]。由于飞行器的使用环境通常为高空、低温, 因此对航空燃料的低温性能也有严格要求。通过提高航空燃料的密度或体积燃烧热值、降低燃料的冰点及黏度可以提高燃料的综合性能。传统的航空燃料主要通过石油蒸馏精制或人工合成得到, 具有来源丰富、合成成本低、可以大量制备的优势^[3]。

引用格式: Li Z, Wu F, Kong C, Yang X, Zhang K, Zhou S, Zhao Q. Catalytic conversion of oxygen-containing aromatic plastic wastes into cycloalkanes aviation fuels. *Sci Sin Chim*, 2025, 55: 1242–1254, doi: 10.1360/SSC-2025-0094

但是石油及石油化学品具有不可再生性, 石油基航空燃料燃烧会产生大量的 CO_2 , 导致温室效应的加剧和生态环境的破坏, 开发可持续航空燃料势在必行^[4-6]. 因此, 大力发展可持续航空燃料(sustainable aviation fuels, SAF)对于实现“双碳”发展目标至关重要. 生物质航空燃料是目前可持续航空燃料领域发展的重点方向, 相关的研究文章大量出现, 以生物质原料或生物质平台分子为反应物, 通过直接加氢脱氧(hydrodeoxygenation, HDO)或C-C键偶联、HDO反应就可以得到生物质航空燃料^[7-11]. 生物质原料通过直接加氢脱氧所制备的燃料主要为 C_6 的链烷烃或者 $\text{C}_6\sim\text{C}_9$ 的单环烷烃, 密度偏低($<0.78\text{ g cm}^{-3}$), 体积燃烧热值也低, 但是存在冰点低、流动性较好的特点. 通过生物质平台分子C-C键偶联、HDO反应制备的燃料具有长碳链或双环、多环结构^[12], 具有更高的密度($>0.80\sim0.99\text{ g cm}^{-3}$)和体积燃烧热值. 但是, 合成步骤多、合成效率低、很难大量生产. 目前生物质原料来源有限, 价格波动较大, 生物质平台分子的价格较贵, 使得生物质航空燃料价格不具有竞争性, 无法进行大规模制备. 因此, 开发价格低廉、性能优异、可以大规模制备的航空燃料合成新途径就显得尤为重要.

塑料制品的出现给人类生产、生活带来了极大的方便, 其产量也随着社会经济的发展而不断增加. 据统计, 2022年全球塑料制品产量到达3.67亿吨, 并且仍以3%~4%的速度逐年增长, 预计2050年全球塑料产量将达到11亿吨^[13]. 我国目前是世界上最大的塑料制品生产和消费国, 2020年我国塑料制品产量约7603万吨, 表观消费量约为1.3亿吨, 由此产生了大量的塑料废弃物, 其中40%存留在环境中, 50%被填埋处理或焚烧, 有效回收的只占10%. 由于塑料制品的耐久性和耐分解性, 加上使用量大、平均使用周期短和不合理的后处理, 造成了严重的环境污染和资源浪费^[14-16]. 为解决废弃塑料制品带来的环境问题, 提高塑料制品中碳资源的循环利用率, 开发经济高效的废弃塑料回收技术, 是实现废弃塑料高值化利用的关键. 目前, 废弃塑料的回收包括机械循环和化学循环, 其中化学循环(chemical recycling)包括热裂解、催化热解和化学解聚, 可以用来制备碳氢燃料或回收塑料单体, 是目前研究的重点^[17-19]. 含氧芳基塑料是塑料单体结构中含有芳基和含氧官能团的塑料, 属于工程塑料类. 相对于通用塑料, 工程塑料在机械性能、耐久性、耐热性

等方面优秀, 加工方便, 可以替代金属材料, 被广泛应用于电子电气、汽车、建筑、办公设备、机械、航空航天等行业. 工程塑料目前已成为世界塑料工业中增长速度最快的领域. 含氧芳基塑料主要包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚碳酸酯(PC)、聚苯醚(PPO)和聚醚醚酮(PEEK), 其中PET使用量巨大, 约占塑料市场份额的6.2%; PC的全球年产能约为600万吨, 广泛应用于包装、片材和汽车行业^[20,21]; PBT、PPO和PEEK也是非常重要的塑料产品, 每年的需求量都在增加. 含氧芳基塑料的结构单体中含有大量的碳元素和苯环结构, 是制备环烷烃类航空燃料的有效原料, 亟待进行基础研究和开发利用. 利用环境中大量废弃的含氧芳基塑料制备航空燃料, 可以实现化石资源的二次利用, 减少对石油的直接消耗, 降低 CO_2 排放, 减少塑料废弃物对环境的污染, 对于航空产业的未来发展具有重要意义^[22].

本文以含氧芳基塑料的单体结构为分类, 详细介绍了将含氧芳基塑料转化为环烷烃的催化方法及催化剂最新进展, 包括催化剂组成、反应影响因素、反应机理等, 深入理解催化剂活性位点对塑料解聚及中间体加氢脱氧的作用. 最后, 对含氧芳基塑料废弃物转化环烷烃航空燃料的研究提出了建议: 开展高性能催化剂的设计、提高产物中环烷烃的选择性、借助新技术深入研究塑料中C-O键活化和断裂机理、推进塑料混合物及实际塑料废弃物的转化研究. 通过以上的工作总结, 以期为今后由含氧芳基塑料废弃物制备环烷烃航空燃料的研究提供一些有用的借鉴.

2 转化聚酯类塑料为航空燃料

2.1 聚对苯二甲酸醇酯(PET、PBT)

聚对苯二甲酸醇酯包括聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT), 其中以聚对苯二甲酸乙二醇酯为主, 它们具有良好的力学性能和化学稳定性, 被广泛应用于薄膜、纤维、塑料及其他工业领域. 我国作为PET生产和消费大国, 每年用于生产PET所消耗的石油超过1800万吨, 这给我国的石油需求带来了巨大压力, 同时废弃的PET塑料难以降解, 给自然环境造成的压力也越来越大. 由于PET单体是对苯二甲酸乙二醇酯, 通过加氢脱氧反应可以得到具有较高密度的1,4-二甲基环己烷、甲基环己烷和环己烷

等环烷烃类航空燃料, 对于开发可持续航空燃料产业具有重要意义. Tang等^[23]通过醇解、无溶剂氢化及加氢脱氧三步反应将PET塑料转化为以C₇~C₈环烷烃为主的航空燃料. 他们研究发现, 甲醇对PET塑料的醇解具有很高的反应活性. 在不加催化剂、温和反应条件下(200℃, 3.5 h), PET可以高产率(97.3%)醇解为对苯二甲酸二甲酯(DMT). 随着反应体系温度的降低, DMT可以自动从甲醇中结晶出来, 实现了物质的有效分离. 含少量DMT的甲醇溶剂可以回收再用于PET塑料的醇解. 然后, 他们利用商业化Pt/C还原DMT中的芳香环, 以99.2%的产率得到环己烷-1,4-二羧酸二甲酯(DMCD). 最后, 他们开发了一种新型的双金属Ru-Cu/SiO₂催化剂, 在最优反应条件下(370℃, 6 MPa H₂), DMCD经加氢脱氧后得到的C₇~C₈环烷烃最高收率可达75%, 同时C₇~C₈芳烃的收率低于20%, 反应不需要溶剂, 从而提高了工艺效率. 他们研究发现, 在高温下环烷烃会发生脱氢形成少量芳烃组分. Ru-Cu合金小颗粒的形成有助于Ru-Cu/SiO₂催化剂提高加氢脱氧性能. 根据检测到的产物, 他们提出了DMCD的加氢脱氧反应途径: DMCD中的酯基首先氢化形成醇中间体, 然后再经过脱水、氢化形成环烷烃; 甲基环己烷的形成则需要DMCD首先脱羧再进行后续步骤. 该工作为利用PET废弃塑料制备环烷烃航空燃料提供了一种可行的方法, 但是存在步骤多、加氢脱氧反应温度高的问题(图1).

Li等^[24]通过制备一种高效的纳米催化剂Ru/TiO₂,

在200℃、6 MPa H₂、少量水中将PET、PBT塑料一步转化为C₆~C₈环烷烃航空燃料和甲烷. 他们首先研究了一系列纳米催化剂(Ru/TiO₂、Pb/TiO₂、Pt/TiO₂、Ni/TiO₂、Mn/TiO₂、Rh/TiO₂), 发现Ru/TiO₂对模型底物乙二醇二苯甲酸酯(EGD)具有优秀的加氢脱氧能力, 可以得到相应的烷烃产物. 他们进一步探究了不同载体(C、γ-Al₂O₃、SBA-15、Nb₂O₅)对催化剂活性的影响. X射线光电子能谱(XPS)表征说明Ru和TiO₂之间产生强相互作用, TiO₂给Ru转移电子使得Ru纳米粒子活性增高; Ru/TiO₂的拉曼光谱相对TiO₂发生蓝移也说明了Ru和TiO₂存在强相互作用. 与此同时, 水在载体表面发生吸附、活化也可以有效催化酯基的水解. 他们提出了EGD在Ru/TiO₂上生成环烷烃的反应途径, 涉及苯环的氢化、酯基的水解、环己烷羧酸氢化为环己基甲醇及C-C键的氢化裂解形成最终产物, 其中环己烷羧酸氢化为环己基甲醇是反应速率决定步骤. Ru/TiO₂可以催化环己基甲醇羟基附近的C-C键发生断裂, 导致环己烷的形成. 将该催化剂应用于实际的PET塑料, 在最优的反应条件下(200℃, 6 MPa H₂), C₆~C₈环烷烃的总收率可达72.9%, 其中环己烷是主要产物(53.5%). 这项工作实现了PET向环烷烃的定向转化, 为PET的化学循环提供了一种有前景的方法(图2).

最近, 将双相反应体系用于生物质衍生物转化为增值化学品的工作取得了显著进展. 双相反应体系相对单相反应体系具有明显的优势, 它是通过一种新的催化途径来实现转化的^[25]. 在双相反应过程中, 固体

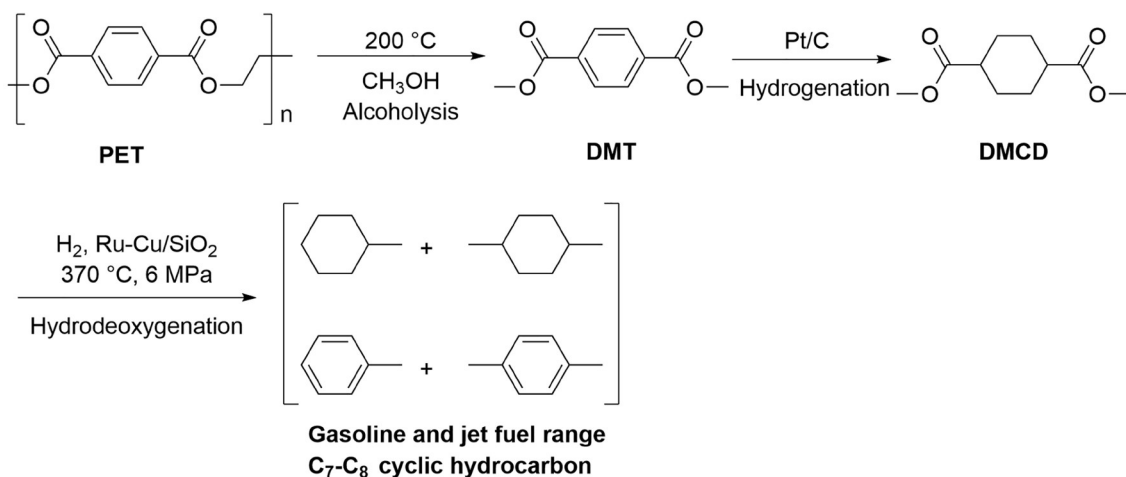


图1 三步法催化降解PET塑料为C₇~C₈环烷烃航空燃料

Figure 1 The three-step route for synthesis of aviation fuels range C₇~C₈ cycloalkane with PET wastes.

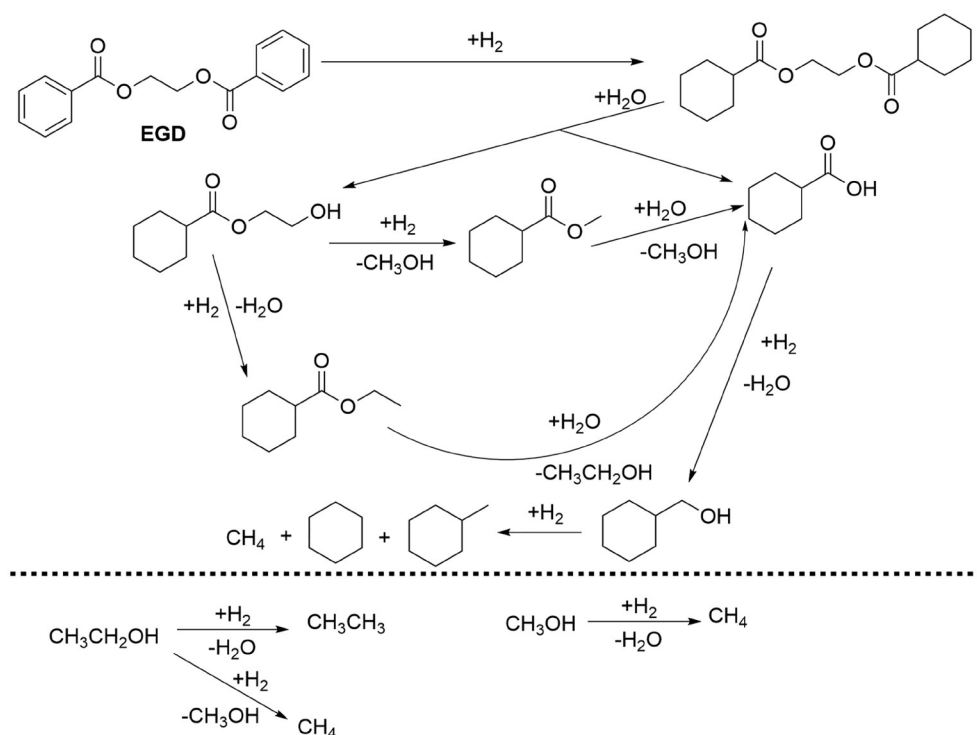


图 2 Ru/TiO₂催化EGD为环烷烃反应历程

Figure 2 Reaction pathway of converting EGD to cycloalkane over Ru/TiO₂.

纳米催化剂颗粒不仅在液-液界面分散,而且通过形成乳液液滴来提高反应速率^[26],由固体纳米催化剂所稳定的皮克林乳液为催化界面反应提供了场所,增加了接触表面积,并有效地将产物与系统相分离。Murahi等^[27]在双相反应体系($\text{H}_2\text{O}/n\text{-dodecane}$),利用 Ru/TiO_2 催化PET加氢脱氧转化为 $\text{C}_6\text{--C}_8$ 的环烷烃航空燃料。在 220°C 、50 bar H_2 ,水:十二烷体积比为4:1的条件下,反应12 h, PET的转化率为90%,环烷烃的选择性为99%。他们研究了亲水、中性和亲油型载体对催化剂催化PET氢化脱氧反应的影响,发现由亲水型载体 TiO_2 所制备的 Ru/TiO_2 性能最好,通过形成水包油(O/W)乳液、质子转移诱导酸性和高度分散Ru纳米颗粒来裂解双相反应体系中化合物的C-O键。在反应过程中, Ru/TiO_2 被吸附在O/W乳液体系的界面上,形成稳定的乳液液滴。乳液液滴的形成可以增加界面附近的部分氢浓度,并诱导水和 TiO_2 之间的质子转移,从而分别加速氢化和脱水速率。疏水性的 $\text{C}_6\text{--C}_8$ 环烷烃会自发从水相进入十二烷相,对反应起到了促进作用。他们通过模型化合物的研究确定了PET在双相体系中的具

体反应途径, 首先PET水解为对苯二甲酸, 然后通过加氢、氢解或脱羧为含单氧的化合物, 最后加氢脱氧为C₆~C₈环烷烃。Ru/TiO₂具有很好的催化稳定性, 循环使用4次后PET转化率和环烷烃产率都没有降低。本研究为利用PET废弃塑料一步合成C₆~C₈环烷烃航空燃料提供了一种可行的方案(图3)。

2.2 聚碳酸酯

聚碳酸酯(PC)是分子链中含有碳酸酯基结构的高分子聚合物,分为脂肪族类、芳香族类、脂肪族-芳香族类。由于脂肪族类、脂肪族-芳香族类的机械性能低,从而限制了它们的应用。芳香族类聚碳酸酯是一种综合性能优良的工程塑料,其制品广泛应用在机械、电子电器工业、交通运输和纺织工业、医疗和生活日用品中,是五大工程塑料中增长最快的^[21]。制备芳香族类聚碳酸酯的主要原料是双酚A (2,2-二(4-羟基苯基)丙烷, BPA), 它具有双六元环结构,具有转化为高密度航空燃料的潜力。目前利用废弃PC塑料制备航空燃料包括两步法和一步法。Tang等^[28]通过甲醇解、

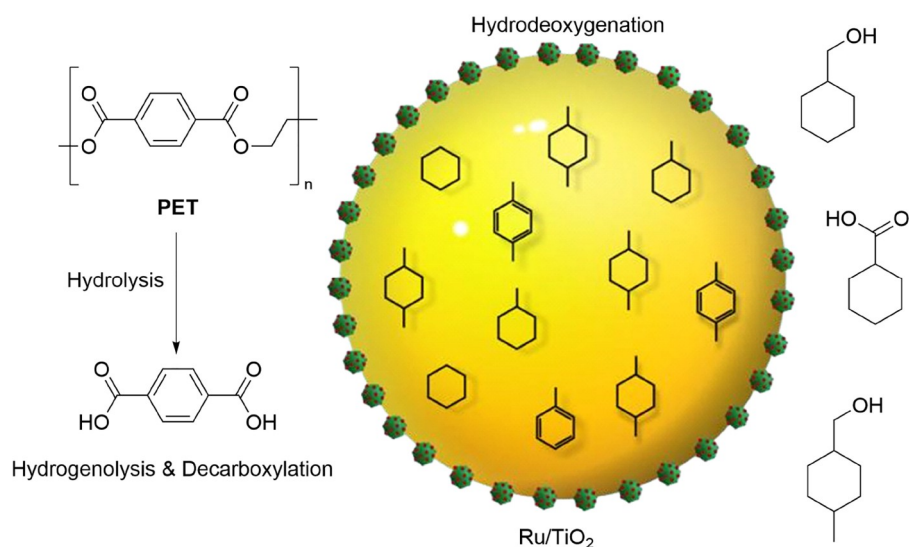


图3 (网络版彩图)由Ru/TiO₂所稳定的O/W皮克林乳液界面反应过程

Figure 3 (Color online) The catalytic reaction at the oil-water interface of a stabilized Pickering emulsion droplet over Ru/TiO₂.

加氢脱氧两步反应,以80%产率制备了2,2-二环己基丙烷航空燃料.他们首先在无催化剂条件下,研究了甲醇、乙醇、1,2-丙二醇、乙二醇对PC塑料醇解为双酚A的影响,发现甲醇的醇解效果最好.醇解反应在180℃进行3 h,双酚A的产率达到90%.当甲醇量为40 mL,PC质量超过7 g时,双酚A的产率会呈降低趋势.然后,他们研究了Pt/C、Pd/C、Ru/C对双酚A的加氢脱氧能力,发现Pt/C的氢化效果较好,但是不能实现有效的脱氧,通过添加大量H-β分子筛可以显著提高脱氧效果,主要是因为H-β分子筛具有高的酸强度及三维孔结构.在最优的反应条件下,C₁₅的产率达到87%.同时他们发现,对于双酚E和双酚F,在加氢脱氧条件下更容易发生分子内关环形成三环烷烃,H-β分子筛的增加则会降低三环烷烃的比例.该工作所获得的C₁₃~C₁₅环烷烃航空燃料具有较高的密度,可以作为航空燃料或燃料添加剂,以提高喷气燃料的性能.相对于两步法,直接的一步转化更有效率.Wang等^[29]利用Rh/C+H-USY实现了PC塑料的水相加氢脱氧(APH-DO)反应制备2,2-二环己基丙烷喷气燃料.他们研究了Rh/C+H-USY、Pd/C+H-USY、Ru/C+H-USY三种催化体系,发现Rh/C+H-USY对PC的催化性能最好.NH₃-TPD和N₂-BET表明H-USY分子筛的酸性强度和大的比表面积有利于底物中羟基的脱除.对于纯PC颗粒,在200℃、3.5 MPa H₂下反应12 h,2,2-二环己基丙烷

的产率为94.9%.Rh/C+H-USY催化剂在反应条件下是稳定的,三次重复实验中未观察到明显的催化剂失活.使用切碎的DVD光盘作为反应底物时,在相同的反应条件下,2,2-二环己基丙烷的产率也达到86.9%.该工作获得的燃料具有高密度(0.92 g cm⁻³)和高体积燃烧热值(39.6 MJ L⁻¹),它可以加入到喷气燃料中以提高飞机的航程和有效载荷(图4).

Manal等^[30]制备了双金属双功能催化剂Ru-Ni/H-βBeta,将其应用于双酚A及PC塑料的氢化脱氧反应制备航空燃料.对比Ru-Ni/H-βBeta、Ru/H-βBeta、Ni/H-βBeta的XPS及H₂-TPR结果发现,Ru-Ni/H-βBeta中Ru和Ni具有强相互作用,电子从Ni传递给Ru,形成了Ru-Ni合金结构,Ru-Ni/H-βBeta中90%的金属Ru元素被还原为Ru⁰.对比单金属催化剂,双金属催化剂明显具有更高的催化性能.Ru/Ni质量比会影响产物分布和催化活性,当Ru/Ni质量比为1:0.5时,催化剂催化性能和对2,2-二环己基丙烷的选择性最佳.最佳的Ni含量促进了Ru-Ni合金的高度分散性,并可以优先吸附反应底物;Ru位点氢的解离吸附有助于底物中芳香环的还原,Ni位点则会导致C_{sp}²-C_{sp}³键的裂解.溶剂的极性对双酚A的加氢脱氧反应产物分布具有显著影响.他们研究了4种不同溶剂(甲醇、水、四氢呋喃、癸烷),发现在癸烷中2,2-二环己基丙烷的选择性最高,这可能是由于在非极性溶剂中,亨利常数更低,有利于H₂的溶

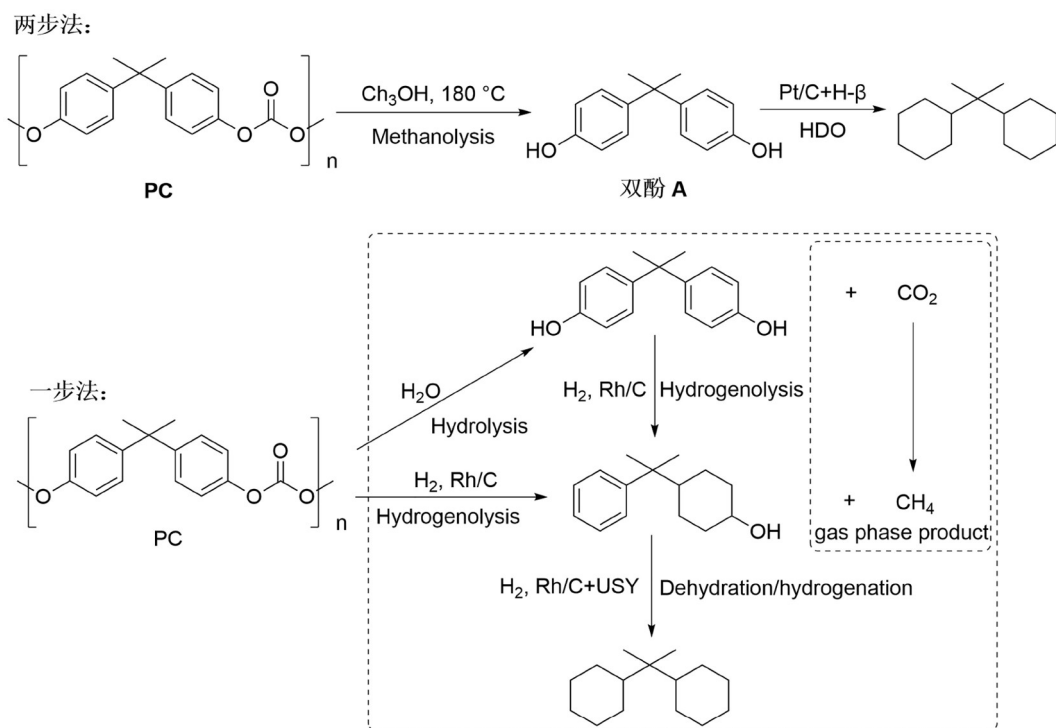


图 4 两步法和一步法催化PC塑料制备2,2-二环己基丙烷燃料

Figure 4 The second-step and one-step routes for synthesis of 2,2-dicyclohexylpropane with PC wastes.

解造成的^[31]. 机理研究表明, PC通过氢解解聚为双酚A, 双酚A再经过连续氢化为氢化双酚A, 然后在布朗斯特酸作用下脱羟基, 最后氢化为2,2-二环己基丙烷. Ru-Ni/H- β Beta对双酚A (150 $^\circ$ C、3 MPa、10 h)和PC塑料(180 $^\circ$ C、3 MPa、10 h)的加氢脱氧反应转化率接近100%, 对2,2-二环己基丙烷的选择性大于90% (图5). 当PC塑料反应量为2 g时, 底物转化率为90%, 2,2-二环己基丙烷的选择性为89%. 该双功能催化剂可以有效分离和回收, 具有足够的稳定性. 热重分析(TGA)显示催化剂上有焦炭形成, 但对催化性能影响不显著, 活化后的催化剂性能得到完全恢复. 该工作中所提出的Ru-Ni双金属催化策略对于PC塑料降解催化剂的设计提供了有效的帮助, 它还可以应用于其他含氧物质的加氢脱氧反应中.

Tomishige等^[32,33]报道了被贵金属所改性的亲氧金属氧化物, 包括 ReO_x 、 MoO_x 或 WO_x 对生物质含氧衍生物的加氢脱氧具有很高的活性. 由于含氧芳基塑料单体主要是酚酯或芳基醚, 和木质素结构相似, 可以借鉴这方面的工作进行含氧芳基塑料的催化降解.

Wei等^[34]研究了一系列的贵金属-金属氧化物负载催化剂 $\text{M-ReO}_x/\text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Pd}, \text{Ir}, \text{Pt}$)对PC降解为 C_{15} 二环烷烃的影响, 他们发现 $\text{Ru-ReO}_x/\text{SiO}_2$ ($\text{Re/Ru} = 0.5$)的催化效果最好. 控制实验表明, 反应过程中苯环和酯基之间的C-O键会首先发生氢解, 得到 C_{15} 芳烃和 C_{15} 单酚; 随后 C_{15} 芳烃氢化为环烷烃, C_{15} 单酚氢化为 C_{15} 环醇, 再加氢脱氧为 C_{15} 环烷烃, C_{15} 环醇的加氢脱氧是速率决定步骤. 反应的活性位点是被 ReO_x 部分覆盖的Ru金属纳米粒子, 亲氧的 ReO_x 物种可以对底物进行吸附活化, H_2 可以在Ru和 ReO_x 的界面处被活化并异裂产生 H^- 和 H^+ , H^- 则促进C-O键的氢解. 为了提高 $\text{Ru-ReO}_x/\text{SiO}_2$ 的催化活性, 他们在反应体系中加入分子筛作为共催化剂来提高反应效率, 最后发现HZSM-5 ($\text{Si/Al} = 25$)的效果较好. 当 $\text{Ru-ReO}_x/\text{SiO}_2\text{:HZSM-5}$ ($\text{Si/Al} = 25$)质量比为1:1、反应温度180 $^\circ$ C、反应时间6 h, PC可以完全转化为环烷烃, 烷烃总产率为99.1%, C_{15} 二环烷烃收率达到93.4%, 与单一的 Ru-ReO_x 催化相比, 大大缩短了反应时间(图6). 他们通过控制实验研究了HZSM-5在反应中的作用, 发现HZSM-5的加入不改变反应途

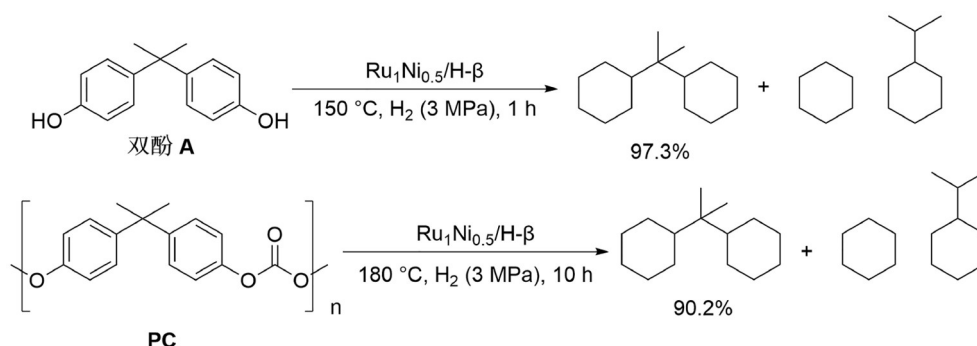


图 5 $\text{Ru}_1\text{Ni}_{0.5}/\text{H-}\beta$ 催化双酚A和PC制备2,2-二环己基丙烷航空燃料

Figure 5 The synthesis of 2,2-dicyclohexylpropane from BPA and PC by $\text{Ru}_1\text{Ni}_{0.5}/\text{H-}\beta$.

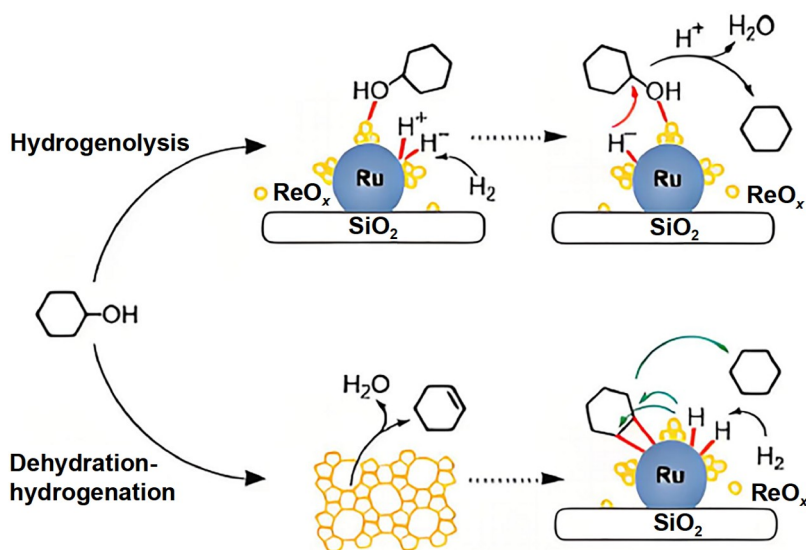


图 6 (网络版彩图)环己醇在 $\text{Ru-ReO}_x/\text{SiO}_2$ 和 $\text{Ru-ReO}_x/\text{SiO}_2+\text{HZSM-5}$ 上的加氢脱氧反应机理^[34]

Figure 6 (Color online) The HDO mechanism of cyclohexanol over $\text{Ru-ReO}_x/\text{SiO}_2$ and $\text{Ru-ReO}_x/\text{SiO}_2+\text{HZSM-5}$ ^[34].

径, 但会促进环醇脱水, 促进了速率决定步骤. 此外, 添加HZSM-5不会改变底物中苯环加氢的反应速率. 最后, 对于不同的PC颗粒、DVD、CD和PC塑料片的加氢脱氧反应, C_{15} 二环烷烃的收率分别为93.4%、82%、85.4%和91.2%. 催化剂回收后经过煅烧和还原, 催化性能可以得到恢复, 经过5次循环实验, C_{15} 二环烷烃的收率基本保持不变, 表明该催化剂具有较高的稳定性. 电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)表征也证明了催化剂的稳定性和长寿命.

在反应体系中加入三氟甲磺酸盐可以有效促进酚类及呋喃类化合物脱氧反应的进行, 降低反应温度, 提

高脱氧效率^[35-38]. Luo和Deng^[39]利用 $\text{La}(\text{OTf})_3+\text{Pd}/\text{C}$ 催化体系, 在较低温度(140°C)、6 MPa H_2 、少量醋酸中, 以95%产率得到2,2-二环己基丙烷. 他们研究了16种三氟甲磺酸盐对PC加氢脱氧的促进作用, 发现 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的效果最好, 这和三氟甲磺酸盐的强亲氧性有直接关系. 同时, 金属催化剂的种类也会导致产物分布发生改变. $\text{Ru}/\text{C}+\text{La}(\text{OTf})_3$ 和 $\text{Pt}/\text{C}+\text{La}(\text{OTf})_3$ 会导致PC中 $\text{C}_{\text{sp}^2}-\text{C}_{\text{sp}^3}$ 键的氢解, 从而产生单环化合物, 降低了2,2-二环己基丙烷的比例. 他们进一步研究了温度对反应的影响, 发现反应温度超过140°C, 单环烷烃明显增多. 因此, 合适的反应温度对2,2-二环己基丙烷的选择性至关重要. 他们也研究了不同的PC颗粒和颗粒尺

寸对HDO反应传质效应的影响. 对于不同尺寸大小的粉状PC, 2,2-二环己基丙烷的收率为95%, 表明尺寸大小对反应传质效应的影响很低. 对于PC小球颗粒(4 mm × 4 mm)和DVD微片(5 mm × 5 mm), 2,2-二环己基丙烷的收率仍高达95%, 说明该催化体系具有很强的适用性. 通过一系列的控制实验, 提出了可能的反应机理. PC在La(OTf)₃和Pd/C催化下, 苯环首先发生氢化得到氢化PC. 氢化PC被乙酸解聚为乙酸酯的中间体, 接着在La(OTf)₃催化下脱酯基得到二烯中间体, 或者氢化PC直接在La(OTf)₃作用下转化为二烯中间体. 最后, 二烯中间体经Pd/C氢化得到最终产物. 他们利用切碎的DVD片模拟真实的PC废弃塑料进行了反应尝试, 发现2,2-二环己基丙烷的产率达到了98%, 这是由于DVD片具有较低的数均分子量所致. 该催化体系具有很好的重复使用性, 经过8次循环后, 2,2-二环己基丙烷的平均产率为90.8%. 以醇代替氢气作氢源可以减小加氢脱氧反应的危险性^[40]. Wang等^[41]利用雷尼镍和USY分子筛混合催化剂, 以异丙醇为氢供体和溶剂, 实现了PC塑料的一锅转化为航空燃料. USY作为一种商业化的酸性沸石, 对于底物的脱氧表现出较好的促进作用, 这可能是其具有较大的孔径和合适的酸度造成的. 在优化的反应条件下, C₆~C₁₅环烃的碳产量达到了75%. 该工作所获得的燃料具有高密度(0.94 g cm⁻³)、良好的体积燃烧热值(41.5 MJ L⁻¹)和低点(202~188 K). 在实际应用中, 它可以作为高密度航空燃料的潜在替代品.

虽然贵金属类催化剂可以高效催化PC塑料加氢脱氧, 但是开发低成本、良好性能的廉价金属催化剂更符合工作大规模应用的需求. Liu等^[42]报道了Ni/HZSM-5在温和反应条件下(190°C, 4 MPa H₂, 6 h)将PC塑料转化为C₁₅二环烷烃为主(81.2%)的航空燃料. PC和探针分子的控制实验表明, PC转化为C₁₅二环烷烃涉及通过直接裂解苯环附近的C-O键进行解聚, 在金属位点形成C₁₅芳烃和C₁₅单酚, 然后金属Ni位点上的C₁₅芳烃加氢、金属-酸双位点上的C₁₅单酚加氢脱氧生成C₁₅二环烷烃. C₁₅单酚的加氢脱氧首先在Ni/HZSM-5的Ni位点上苯环氢化, 随后在Ni/HZSM-5的酸位点上C₁₅环醇脱水为环烯烃, 最后在Ni位点上氢化为C₁₅环烷烃, 其中C₁₅环醇脱水是加氢脱氧的速率决定步骤. C-C键断裂主要发生在苯环附近的叔碳上, 会生成C₆和C₉的单环烷烃, 这是在Ni/HZSM-5的酸位点

上发生的. 以上反应是通过Ni/HZSM-5上的金属位点和酸位点之间的协同作用来实现的. 具有不同MAB(Ni和Brønsted酸位点的比例)的Ni/HZSM-5催化剂会显著影响加氢脱氧活性和C₁₅二环烷烃的选择性. 随着MAB的降低, C₁₅二环烷烃的选择性降低, 而C₆和C₉环烷烃的选择性增加. MAB较低的Ni/HZSM-5中金属位点不足, 导致苯环的加氢活性低于酸催化苯环相邻季碳的C-C键断裂速率, 进而导致C₁₅二环烷烃减少. HZSM-5的不同硅铝比也会影响催化剂的MAB, 他们研究发现, 20Ni/HZSM-5(200)具有最合适的MAB, 对PC塑料具有良好的加氢脱氧性能和C₁₅二环烷烃选择性. Ni/HZSM-5(200)适用于转化不同的PC塑料废弃物(PC颗粒、CD、DVD)为环烷烃, 总产率高达98%, C₁₅产率都超过80%; 对于PC塑料片, 在200°C、20 h条件下, 环烷烃总产率达99%, C₁₅产率为83.9%. 该工作使用非贵金属制备的20Ni/HZSM-5(200)可以显著降低PC塑料废弃物转化为航空燃料的生产成本, 更适用于实际应用中(图7).

通过串联的加氢热解/加氢脱氧(tandem hydropyrolysis/hydrodeoxygenation, THH)将PC塑料转化为环烷烃航空燃料是一种实用的策略. Zhang等^[43]设计了一种负载镍的钴基金属材料NiCo/C用于将PC塑料经加氢热解产生的酚类化合物在气相中加氢脱氧为环烷烃, 并取得了较好的结果. 通过调节催化剂和PC的质量比、优化反应压力可以调节产物分布以生成环烷烃. 在优化的反应条件下(300°C、7 bar H₂、NiCo/C:PC质量比5:1), 环烷烃的收率达到了100%.

3 转化芳香聚醚类塑料为航空燃料

芳香聚醚类塑料主要包括聚2,6-二甲苯-1,4-苯醚, 又称聚苯撑氧(PPO)和聚醚醚酮(PEEK), 它们经过加氢脱氧后分别得到1,5-二甲基环己烷、环己烷和二环己基甲烷. Hu等^[44]研究了Fe/HZSM-5、Co/HZSM-5、Cu/HZSM-5、Ni/HZSM-5对芳基酮、脂肪酮、芳基醚和苯酚衍生物的加氢脱氧性能的影响, 他们发现Ni/HZSM-5具有最好的加氢脱氧效果. Ni/HZSM-5制备时的还原温度对催化性能有显著影响, 还原温度过高容易导致Ni的团聚, 温度过低NiO不发生还原, 还原温度以350°C为宜. 该催化剂对多种含氧底物具有良好的加氢脱氧效果. 他们利用Ni/HZSM-5对含有芳基醚键

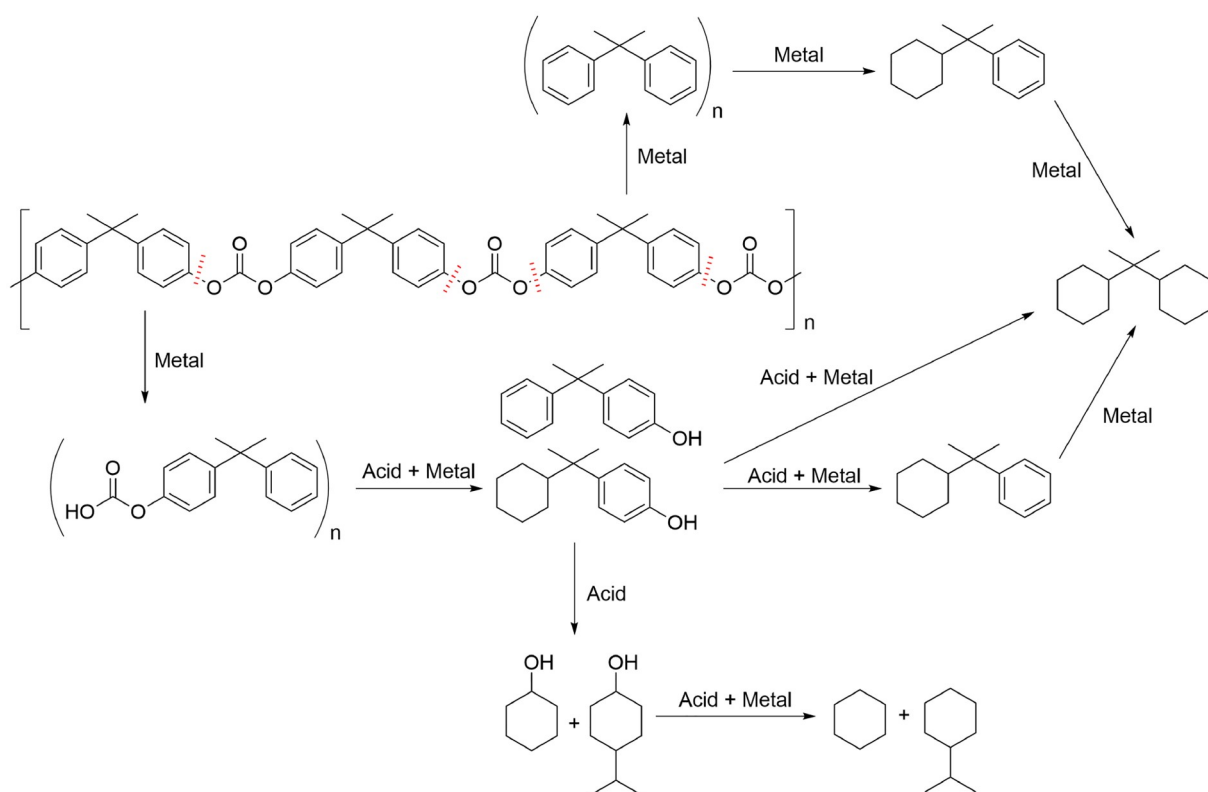


图 7 (网络版彩图) Ni/HZSM-5催化的PC加氢脱氧反应路径

Figure 7 (Color online) The HDO pathways of PC wastes over Ni/HZSM-5.

及羰基的PEEK塑料进行直接加氢脱氧反应,但是未取得成功,这是由于PEEK的高稳定性。最后,他们通过两步法实现了PEEK塑料的转化,首先在450℃高温下将PEEK裂解为芳基醚及芳基醚酮小分子,然后以Ni/HZSM-5为催化剂,在160℃、5 MPa H₂条件下反应72 h,环己烷和二环己基甲烷的收率可达94%~97%。与此同时,Wei等^[34]利用Ru-ReO_x/SiO₂+HZSM-5催化体系实现了PPO直接加氢脱氧转化为环烷烃的工作。但是,在优化的反应条件下(200℃、6 MPa H₂、20 h),C₆~C₈环烷烃的总收率仅为25.9%,远低于PC、PET和PBT的加氢脱氧收率,这可能是由芳基醚键的高稳定性导致的。

4 转化多组分含氧芳基塑料为航空燃料

目前,含氧芳基塑料转化为航空燃料的研究大多集中在单组分塑料上。但是,实际的塑料废弃物是由多种塑料所构成的,由于其复杂的成分和不同结构的

C-O键,处理混合塑料废弃物就具有很大的挑战性。Wei等^[34]利用Ru-ReO_x/SiO₂+HZSM-5催化体系实现了PC、PET、PBT和PPO混合塑料的直接加氢脱氧为环烷烃。但是,反应条件苛刻(210℃、起始压力3 MPa、30 h),反应物料少(Ru-ReO_x/SiO₂: 0.1 g; HZSM-5: 0.1 g; PC: 0.03 g; PET: 0.06 g; PBT: 0.03 g; PPO: 0.03 g),环烷烃总收率不高(70.3%)。在前期研究的基础上,Liu等^[42]利用乙二醇辅助浸渍法制备的Ni/HZSM-5(360)实现了PET、PC、PPO的一锅加氢脱氧及PET、PC、PPO三种塑料混合物的直接加氢脱氧制备环烷烃,产率高达99%^[45]。在反应条件下(250℃、4 MPa H₂,反应时间4~6 h),对于不同比例的塑料混合物都可以高效地得到含不同环烷烃组分的航空燃料。催化剂中金属Ni位点在催化C-O和C-C裂解以及氢化反应中起关键作用,而HZSM-5的酸性位点则促进脱水 and 异构化反应。金属Ni位点和酸位点的协同作用使各种塑料制品(瓶子、纺织纤维、颗粒、片材、CD/DVD和塑料)可以高效地发生加氢脱氧为环烷烃,无需

进行清洁处理或去除颜料。例如, 当反应物为干净的PET瓶、DVD和PPO时, 环烷烃的总收率达到98.4%, 其中C₁₅双环烷烃的收率为26.0%, C₈环烷烃的收率为38.0%, C₆、C₇和C₉环烷烃的产率为23.6%, 异构环烷烃的产率为11.5%。当反应物为PC片、脏的PET瓶、红色纤维布和PPO时, 环烷烃的总收率达到100%, 其中C₁₅双环烷烃的收率为31.1%, C₈烷烃的收率是35.2%, C₆、C₇和C₉环烷烃的收率是23.2%, 异构环烷烃的产率是10.4%。当反应物为PC片、绿色PET瓶、脏的PET瓶、红色纤维布和PPO的组合时, 环烷烃的总收率达到100.0%, 其中C₁₅双环烷烃的收率为29.0%, C₈环烷烃的收率为34.8%, C₆、C₇和C₉环烷烃的产率为23.9%, 异构环烷烃的产率为12.2% (图8)。以上结果表明, Ni/HZSM-5(360)是一种很有应用前景、耐杂质的非贵金属催化剂。该工作为真实的含氧芳基塑料废弃物转化为环烷烃航空燃料提供了一条很有前景的途径。

5 总结与展望

含氧芳基塑料的特殊结构决定了它可以用来制备环烷烃航空燃料, 和链烃类航空燃料相比, 环烷烃航空燃料在性能上更具有优势, 因此值得我们进行深入的研究。含氧芳基塑料的单体结构中都存在芳环, 但是在具体结构上又有所不同。例如, PET (PBT)中单体是通过羧酸酯基相连, PC中单体是通过碳酸酯基相连, PPO和PEEK中单体是通过芳香醚基相连。加氢脱氧过程中要涉及羧酸(碳酸)酯基或芳香醚基中C–O键的脱

除或断裂, 对比这些塑料的加氢脱氧条件(表1), 芳香醚基中的C–O最难断裂, 羧酸酯基的其次, 而碳酸酯基的最容易断裂。催化剂中金属位点和酸性位点的高度协同作用才能更有利于不同C–O键的断裂和脱除, 合适的金属/酸位点平衡对催化剂活性和产率选择性也具有重要影响。对含氧芳基塑料加氢脱氧制备环烷烃航空燃料的研究目前还处在起步阶段, 相关的报道较少, 催化剂效率较低, 反应条件较苛刻; 大部分的研究侧重单一塑料组分的反应, 对于混合塑料的加氢脱氧研究有限, 目前还没有普适的催化剂; 研究对象主要是处理过的塑料制品, 和实际存在的塑料废弃物还有较大差别。基于目前由含氧芳基塑料制备环烷烃航空燃料的研究现状, 我们提出了以下建议。

(1) 高性能催化剂的设计: 目前用于含氧芳基塑料加氢脱氧反应的催化剂主要是贵金属(Pd、Ru、Pt、Re)催化剂, 反应中催化剂加入量较多(>10%), 反应温度较高(>180~220℃), 可重复使用性差, 必须开发具有更高性能的催化剂或者廉价金属催化剂。由于含氧芳基塑料结构单元以酚类衍生物为主, 和木质素单体在结构上具有相似性, 可以借鉴目前木质素加氢脱氧制备烷烃的大量研究工作, 对于我们开发新型催化剂具有促进作用^[46,47]。分子筛是含氧芳基塑料降解中的重要催化剂载体或辅助催化剂, 通过对分子筛的酸、碱改性来提高分子筛的酸性, 对于废弃塑料的加氢脱氧可能有促进作用。随着科技智能化的发展, 将机器学习(ML)引入到催化剂的设计和筛选工作中, 更能突破传统认知边界, 发现“反直觉”的答案, 开发更高效的新

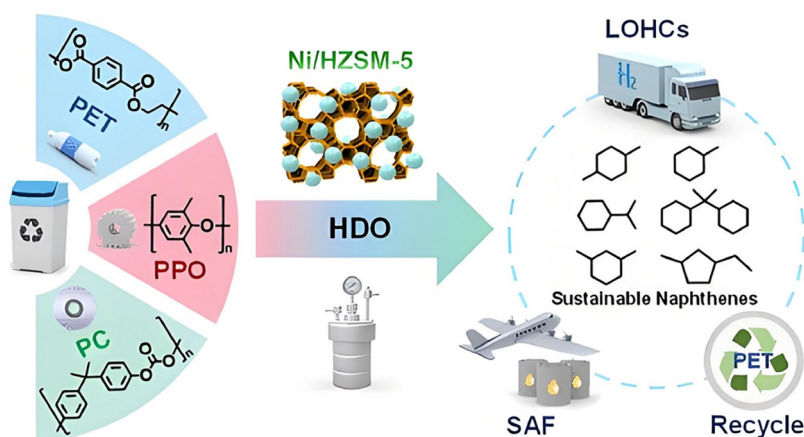


图 8 (网络版彩图) Ni/HZSM-5(360)催化PET、PC、PPO混合塑料转化为航空燃料^[45]

Figure 8 (Color online) The synthesis of aviation fuel from mixed plastic of PET, PC, PPO over Ni/HZSM-5(360) ^[45].

表 1 由含氧芳基塑料催化加氢脱氧制备环烷烃条件对比

Table 1 The reaction conditions comparison for HDO of oxygen-containing plastics into cycloalkanes over catalysts

Entry	Substrate	Catalysts	Products	Solvent	Temp. (°C)	P_{H_2}	t (h)	Yield (%)	Ref.
1	PET	Ru-Cu/SiO ₂	C ₇ -C ₈ cycloalkkanes	—	370	4	8	75	[23]
2	PET (PBT)	Ru/TiO ₂	C ₆ -C ₈ cycloalkkanes	H ₂ O	200	6	10 (30)	72.9 (72.7)	[24]
3	PET	Ru/TiO ₂	C ₆ -C ₈ cycloalkkanes	H ₂ O/dodecane	220	6	12	90	[27]
4	PET (PBT)	Ru-ReO _x /SiO ₂ +HZSM-5	C ₆ -C ₈ cycloalkkanes	H ₂ O/cyclopentane	190 (200)	3	10 (30)	90 (77.2)	[34]
5	BPA	Pt/C+H-β	C ₁₅ dicycloalkane	cyclohexane	140	3	4	87	[28]
6	PC	Rh/C+H-USY	C ₁₅ dicycloalkane	H ₂ O	200	5.5	12	94.9	[29]
7	PC	Ru-ReO _x /SiO ₂ +HZSM-5	C ₁₅ dicycloalkane	cyclopentane	180	3	6	93.4	[34]
8	PC	Pd/C+La(OTf) ₃	C ₁₅ dicycloalkane	acetic acid	140	6	8	95	[39]
9	PC	Ni/HZSM-5	C ₁₅ dicycloalkane	cyclopentane	190	4	4	81.2	[42]
10	PC	Ru-Ni/H-β	C ₁₅ dicycloalkane	decane	180	3	10	88.6	[30]
11	PC	Raney Ni+H-USY	C ₁₅ dicycloalkane	iso-propanol	190	—	4	80	[41]
12	PPO	Ru-ReO _x /SiO ₂ +HZSM-5	C ₆ -C ₈ cycloalkkanes	cyclopentane	200	2	20	25.9	[34]
13	PET+PC+PPO	Ni/HZSM-5	C ₆ -C ₁₅ cycloalkkanes	cyclopentane	250	4	4-6	>98	[45]

型催化剂^[48-50]。

(2) 提高环烷烃的选择性: 不同的含氧芳基塑料单体是通过不同的C-O键连结的。PET、PC是通过酯基C-O键连结, 而PPO、PEEK通过醚基C-O键连结。因此, 高选择性制备环烷烃的关键是在催化过程中保持C-C键的同时实现C-O键的精确活化和裂解。研究发现, 反应温度过高会促进底物的C-C键断裂, 生成小分子片段, 这对于制备航空燃料来说是不利的。因此, 调控催化剂的金属-酸平衡, 对于提高目标产物的选择性十分重要。同时, 提高金属组分的分散度、氢化能力对于降低反应温度也是有利的。

(3) 深入研究塑料中C-O键活化和断裂机理: 含氧芳基塑料废弃物转化为环烷烃涉及含氧基团(包括酯或醚、羟基)中复杂的C-O活化及断裂过程, 该过程高度依赖于催化剂的活性位点。催化剂中存在多种活性位点, 如负载金属原子、金属氧化物、路易斯酸、质

子酸等。催化剂性能的差异, 会导致塑料初始解聚步骤的显著变化, 进而影响反应机理。目前对于反应机理的研究, 主要通过产物分布-时间监测, 时间跨度太大, 缺乏实时的检测手段; 同时借助模型底物的反应推测加氢脱氧路径, 与真实反应物存在差距。今后应该增加原位红外光谱、凝胶渗透色谱、液相质谱、高分辨质谱的应用及理论计算的研究, 对于识别反应活性位点和理解反应机理至关重要。

(4) 推进塑料混合物及实际塑料废弃物的转化: 由于塑料废弃物大多是以混合物的形式存在。目前研究对单一塑料的转化需要进行塑料组分的分离和纯化, 这就提高了塑料转化的成本。因此, 开发适用于混合塑料同步转化的催化体系, 是实现工业应用的根本。实际塑料废弃物中通常含有污染物和添加剂, 这些杂质会毒害催化剂并导致失活, 这使得回收现实世界中的塑料废弃物更具挑战性^[51]。

参考文献

1 Xie J, Zhang X, Xie J, Nie G, Pan L, Zou J. *Prog Chem*, 2018, 30: 1424-1433 (in Chinese) [谢嘉维, 张香文, 谢君健, 聂根阔, 潘伦, 邹吉军. 化学进展, 2018, 30: 1424-1433]

2 Pan L, Deng Q, E X, Nie G, Zhang X, Zou J. *Prog Chem*, 2015, 27: 1531-1541 (in Chinese) [潘伦, 邓强, 鄂秀天凤, 聂根阔, 张香文, 邹吉军. 化学进展, 2015, 27: 1531-1541]

3 Zhang X, Pan L, Wang L, Zou JJ. *Chem Eng Sci*, 2018, 180: 95-125

4 Jehanno C, Alty JW, Roosen M, De Meester S, Dove AP, Chen EYX, Leibfarth FA, Sardon H. *Nature*, 2022, 603: 803-814

- 5 Zhang J, Webber MS, Pu Y, Li Z, Meng X, Stone ML, Wei B, Wang X, Yuan S, Klein B, Seemala B, Wyman CE, Ramasamy KK, Thorson M, Langholtz MH, Heyne JS, Koishybay A, Adhikari S, Cao S, Sutton A, Tuskan GA, Román-Leshkov Y, Ragauskas AJ, Ling T, Davison BH. *Green Energy Environ*, 2024, doi: 10.1016/j.gee.2024.09.003
- 6 Li G, Wang R, Pang J, Wang A, Li N, Zhang T. *Chem Rev*, 2024, 124: 2889–2954
- 7 Li H, Riisager A, Saravanamurugan S, Pandey A, Sangwan RS, Yang S, Luque R. *ACS Catal*, 2018, 8: 148–187
- 8 Kong C, Tan F, Wang Y, Wang H, Li Z. *Prog Chem*, 2024, 36: 448–462 (in Chinese) [孔冲亚, 谭芳芳, 王一卓, 王洪, 李占超. 化学进展, 2024, 36: 448–462]
- 9 Muldoon JA, Harvey BG. *ChemSusChem*, 2020, 13: 5777–5807
- 10 Shi N, Tang W, Tang S, Ge W, Liu Y, Huang L. *Chem Ind Eng Prog*, 2019, 38: 3097–3110 (in Chinese) [石宁, 唐文勇, 唐石云, 葛武杰, 刘云花, 黄伦昌. 化工进展, 2019, 38: 3097–3110]
- 11 Liu L, Liu B, Nakagawa Y, Liu S, Wang L, Yabushita M, Tomishige K. *Chin J Catal*, 2024, 62: 1–31
- 12 Hu YC, Zhao Y, Li N, Cao JP. *J Energy Chem*, 2024, 95: 712–722
- 13 Chen H, Wan K, Niu B, Zhang Y, Long D. *Chem Ind Eng Prog*, 2022, 41: 1453–1469 (in Chinese) [陈欢, 万坤, 牛波, 张亚运, 龙东辉. 化工进展, 2022, 41: 1453–1469]
- 14 Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- 15 Zhang W, Kim S, Wahl L, Khare R, Hale L, Hu J, Camaioni DM, Gutiérrez OY, Liu Y, Lercher JA. *Science*, 2023, 379: 807–811
- 16 Zhang F, Zeng M, Yappert RD, Sun J, Lee YH, LaPointe AM, Peters B, Abu-Omar MM, Scott SL. *Science*, 2020, 370: 437–441
- 17 Rahimi AR, García JM. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0046
- 18 Lee K, Jing Y, Wang Y, Yan N. *Nat Rev Chem*, 2022, 6: 635–652
- 19 Fagnani DE, Tami JL, Copley G, Clemons MN, Getzler YDYL, McNeil AJ. *ACS Macro Lett*, 2021, 10: 41–53
- 20 Do T, Baral ER, Kim JG. *Polymer*, 2018, 143: 106–114
- 21 Wu CH, Chen LY, Jeng RJ, Dai SA. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 8964–8975
- 22 Chen H, Wan K, Zhang Y, Wang Y. *ChemSusChem*, 2021, 14: 4123–4136
- 23 Tang H, Li N, Li G, Wang A, Cong Y, Xu G, Wang X, Zhang T. *Green Chem*, 2019, 21: 2709–2719
- 24 Li R, Zeng W, Zhao R, Zhao Y, Wang Y, Zhang F, Tang M, Wang Y, Chang X, Wu F, Liu Z. *Nano Res*, 2023, 16: 12223–12229
- 25 Wei H, Wang Z, Li H. *Green Chem*, 2022, 24: 1930–1950
- 26 Pera-Titus M, Leclercq L, Clacens J, De Campo F, Nardello-Rataj V. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 2006–2021
- 27 Murali V, Kim JR, Park YK, Ha JM, Jae J. *Green Chem*, 2023, 25: 8570–8583
- 28 Tang H, Hu Y, Li G, Wang A, Xu G, Yu C, Wang X, Zhang T, Li N. *Green Chem*, 2019, 21: 3789–3795
- 29 Wang L, Li G, Cong Y, Wang A, Wang X, Zhang T, Li N. *Green Chem*, 2021, 23: 3693–3699
- 30 Manal AK, Shanbhag GV, Srivastava R. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 338: 123021
- 31 Trinh TKH, de Hemptinne JC, Lugo R, Ferrando N, Passarello JP. *J Chem Eng Data*, 2016, 61: 19–34
- 32 Tomishige K, Nakagawa Y, Tamura M. *Green Chem*, 2017, 19: 2876–2924
- 33 Liu S, Zheng W, Fu J, Alexopoulos K, Saha B, Vlachos DG. *ACS Catal*, 2019, 9: 7679–7689
- 34 Wei J, Zhu M, Liu B, Wang N, Liu J, Tomishige K, Liu S, Liu G. *Angew Chem Int Ed*, 2023, 62: e202310505
- 35 Li Z, Assary RS, Atesin AC, Curtiss LA, Marks TJ. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 104–107
- 36 Dutta S, Saha B. *ACS Catal*, 2017, 7: 5491–5499
- 37 Zhou J, Zhu R, Deng J, Fu Y. *Green Chem*, 2018, 20: 3974–3980
- 38 Zhu R, Mao C, Gao F, Guo Z, Li M, Xin Y, Gu Z, Zhang L. *ChemSusChem*, 2024, 17: e202301743
- 39 Luo JH, Deng J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 17120–17129
- 40 Gross BH, Mebane RC, Armstrong DL. *Appl Catal A-Gen*, 2001, 219: 281–289
- 41 Wang L, Han F, Li G, Zheng M, Wang A, Wang X, Zhang T, Cong Y, Li N. *Green Chem*, 2021, 23: 912–919
- 42 Liu J, Wei J, Feng X, Song M, Shi S, Liu S, Liu G. *Appl Catal B-Environ*, 2023, 338: 123050
- 43 Zhang Y, Jiang J, Wu J, Wen M, Wang J. *Fuel Processing Tech*, 2023, 247: 107809
- 44 Hu Y, Li X, Liu M, Bartling S, Lund H, Dyson PJ, Beller M, Jagadeesh RV. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 15302–15314
- 45 Liu J, Wang N, Liu S, Liu G. *JACS Au*, 2024, 4: 4361–4373

- 46 Oregui-Bengoechea M, Agirre I, Iriondo A, Lopez-Urienabarrenechea A, Requies JM, Agirrezabal-Telleria I, Bizkarra K, Barrio VL, Cambra JF. *Top Curr Chem (Z)*, 2019, 377: 36
- 47 Zhang X, Chen L, Zhang Q, Long J, Wang T, Ma L. *Prog Chem*, 2014, 26: 1997–2006 (in Chinese) [张兴华, 陈伦刚, 张琦, 龙金星, 王铁军, 马隆龙. 化学进展, 2014, 26: 1997–2006]
- 48 Li J, Liu T, Palansooriya KN, Yu D, Wan G, Sun L, Chang SX, Wang Y. *Appl Energy*, 2025, 382: 125258
- 49 Lin X, Du X, Wu S, Zhen S, Liu W, Pei C, Zhang P, Zhao ZJ, Gong J. *Nat Commun*, 2024, 15: 8169
- 50 Liao W, Liu P. *Catal Sci Technol*, 2022, 12: 3836–3845
- 51 Qiu Z, Lin S, Chen Z, Chen A, Zhou Y, Cao X, Wang Y, Lin BL. *Sci Adv*, 2023, 9: eadg5332

Catalytic conversion of oxygen-containing aromatic plastic wastes into cycloalkanes aviation fuels

Zhanchao Li^{1,2,3*}, Fengheng Wu¹, Chongya Kong¹, Xiyu Yang¹, Kaiming Zhang¹, Shengbin Zhou^{1,2}, Qun Zhao⁴

¹ School of Chemistry and Environmental Engineering, Key Laboratory of Green Chemistry of Sichuan Institutes of Higher Education, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643002, China

² Key Laboratories of Fine Chemicals and Surfactants in Sichuan Provincial Universities, Zigong 643002, China

³ Vanadium and Titanium Resource Comprehensive Utilization Key Laboratory of Sichuan Province, Panzhihua 617000, China

⁴ Faculty of Environmental Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China

*Corresponding author (email: pp19881208@126.com)

Abstract: Developing a new synthetic method for aviation fuels is one of the important methods to solve the increasing energy crisis. Oxygen-containing aromatic plastics (PET, PBT, PC, PPO, PEEK) have special structural units that make them suitable for conversion into cycloalkane aviation fuels. Hydrodeoxygenation (HDO) is an important method for the chemical conversion of oxygen-containing aromatic plastics into cycloalkane, the key is to maintain the C–C bond while achieving C–O activation to improve the product selectivity. The content was classified by oxygen-containing aromatic plastic monomers on their structure and provided a detailed introduction of recent methods and catalyst advances for converting oxygen-containing aromatic plastics into cycloalkanes aviation fuels, and discussed the role of active components in catalysts, catalytic reaction pathways and possible reaction mechanisms, factors affecting product selectivity, and types of degradable plastics comprehensively. Some suggestions were proposed for further research on preparation of cycloalkanes aviation fuels through hydrodeoxygenation of oxygen-containing aromatic plastics: developing the high-performance catalysts by drawing on the research work of hydrodeoxygenation from lignin, machine learning technology was introduced to design and screen catalysts; improving the selectivity of cycloalkanes by catalysts regulation; studying the mechanism of C–O bonds activation and fracture using various technological methods; promoting the conversion of plastic mixtures and actual plastic wastes.

Keywords: oxygen-containing aromatic plastics, cycloalkanes aviation fuels, catalyst, hydrodeoxygenation

doi: 10.1360/SSC-2025-0094