

基于离子液体的清洁化技术研究进展

郑燕升, 莫 倩

(广西工学院生物与化学工程系, 广西 柳州 545006)

摘要:重点介绍离子液体在燃油脱硫技术和催化烷基化等清洁工艺方面的应用进展以及工业化关键技术,分析了离子液体在工业化过程中的应用方向和亟待解决的问题。

关键词:离子液体;清洁技术;脱硫;烷基化;工业化

中图分类号: O625.72

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2009)05-0032-05

Research progress of clean technologies based on ionic liquids

ZHENG Yan-sheng, MO Qian

(Department of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Technology, Liuzhou 545006, China)

Abstract: In this paper, the research progress in ionic liquids used in the fuel oil desulfurization technology, alkylation catalyst and the key of cleaning technology for their industrialization are summarized. The problems of ionic liquids that must be solved urgently in the industrialization are analyzed, and the future development of ionic liquids in cleaning technology are presented.

Key words: ionic liquids; clean technology; desulfurization; alkylation; industrialization

离子液体是完全由有机正离子和无机或有机负离子所组成,在室温或接近室温下呈液体状态的盐类^[1],与常规的有机溶剂相比,离子液体拥有其独特的、不可比拟的优点,可以通过对正、负离子的合理设计,在较大的范围内调控离子液体的物理化学性能。鉴于这种可调控性,离子液体被称为“绿色设计者溶剂”^[2]。因此,离子液体已成为当今绿色化学、化工研究与开发的热点课题之一,其应用领域已不断扩大,从合成化学和催化反应扩展到了过程工程、产品工程、功能材料、资源环境以及生命科学等多个领域^[3-4]。本文重点介绍离子液体在燃油脱硫技术、催化烷基化等清洁工艺方面的应用进展以及工业化关键技术。

1 离子液体在燃油脱硫技术领域的应用

燃油中的含硫化合物主要有硫醇、硫醚、二硫化物、噻吩及其衍生物等。在工业生产中,通常采用催化加氢的方法脱除硫成分,其缺点是操作条件苛刻,需要在高温高压条件下进行, H₂ 消耗量大,能耗高,并且很难完全脱除二苯噻吩(DBT)及其衍生物,原因是二苯噻吩由于空间位阻难以吸附到催化剂上转化成 H₂S,因此二苯噻吩的脱除是燃油脱硫的难点。研究表明,离子液体可有效地脱除燃油中的硫成分,而且脱硫操作条件简单、可在室温下进行,克服了传

统脱硫方法的弱点。目前研究较多的离子液体脱硫方法有直接萃取法和氧化-萃取法。

1.1 直接萃取法

直接萃取法是将离子液体作为萃取剂与燃油在一定温度下混合并不断搅拌,使含硫化合物从油品中萃取到离子液体中。该方法是利用含硫化合物在燃油与离子液体中的分配系数不同而被萃取到离子液体中,文献报道^[5-9]的大多是此类方法。用于萃取脱硫研究的离子液体阳离子主要是咪唑类,阴离子选取的范围相对较广, Lewis 酸类、氟磷酸类、氟硼酸类、酸酯类等均具有很好的萃取脱硫效果。此法优点为反应时间短,一般为 15~30 min;缺点是脱硫率不太高,一般为 10%~30%。

最早的离子液体脱硫报道出现于 2001 年^[5]。Wasserscheid 小组采用多种结构的离子液体对柴油进行了深度脱硫实验,结果发现咪唑类阳离子与 AlCl₄⁻、PF₆⁻、CF₃SO₃⁻、BF₄⁻、Cl⁻、CH₃SO₄⁻、CH₃SO₃⁻ 等阴离子组成的多种离子液体均能很好地溶解含硫化合物,尤其是结构复杂的噻吩类硫化物。经过 AlCl₃ 类离子液体多级处理,可将柴油中硫质量浓度从 500 mg/L 降低到 235 mg/L。同时,还对离子液体脱硫进行了工业装置的设计^[6],工艺流程见图 1。该工艺包括离子液体萃取及其回收再生几部分,在萃取塔中,待萃取燃料油从塔底进入,与塔顶进入的离

收稿日期:2009-01-07

基金项目:广西教育厅资助项目(200708LX198)

作者简介:郑燕升(1964-),男,硕士,副教授,研究方向为化学合成与制备,0772-2685962, zhyansh88@163.com。

子液体逆流充分混合,硫化物被萃取到离子液体相中,再静置分层,上层是处理后硫含量较低的燃油,下层则是离子液体与硫的混合物,接着转入再生塔再生,再生后的离子液体返回到萃取塔进行循环萃取。

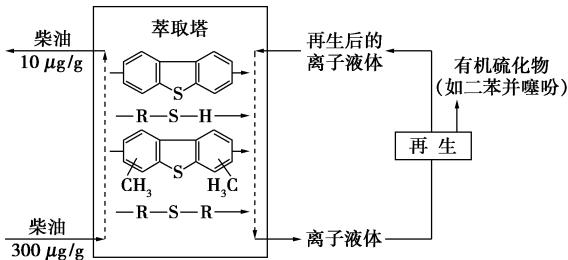


图1 离子液体直接萃取法脱硫工艺流程图

美国阿克苏诺贝尔化学(Akzo Nobel Chemical)公司早期也开发出一种柴油脱硫新技术^[7],该技术比加氢处理方法更廉价,在室温、无氢气的条件下就可以完成反应,并能脱除所有芳烃和含硫化合物,包括加氢方法难以脱除的DBTs。该技术主要采用3种离子液体,即1-乙基-3-甲基咪唑四氟合硼酸盐([EMIM]BF₄)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟合磷酸盐([BMIM]PF₆)和1-丁基-3-甲基咪唑四氟合硼酸盐([BMIM]BF₄)。这3种物质在常温下均为液体,升温至约300℃仍具有热稳定性。这些液体和柴油混合,吸收柴油中的含硫组分,然后与柴油分离。含硫组分可以在约110℃时用蒸馏法与离子液体分开,离子液体可以循环使用。研究发现这种技术单程脱硫率只有10%~30%。

周瀚成等^[8]探讨了不同离子液体在不同条件下通过萃取降低汽油中硫含量的可能性。结果表明,较长碳链的1-癸基-3-甲基咪唑氟硼酸盐([DMIM]BF₄)离子液体具有很好的深度脱硫性能,并且能重复使用。胡松青等^[9]用不同性质的离子液体萃取脱除模拟油品(二苯并噻吩和萘的正己烷溶液)中的含硫有机化合物,考察了离子液体的离子类型、用量对脱硫效果的影响,结果是[BMIM]PF₆和[BMIM]BF₄萃取实际柴油中的硫化物,硫质量分数从5.43%分别下降至2.91%和4.10%。

Huang等^[10]利用基于1-甲基-3-丁基咪唑/氯化铜的离子液体作萃取剂,对燃油进行深度脱硫。通过快原子轰击质谱(FAB-MS)分析,发现阴离子以CuCl₂⁻、Cu₂Cl₃⁻和Cu₃Cl₄⁻形式存在。这种离子液体最高可将汽油中的含硫质量分数降低37%。同时由于此类离子液体不具备过强的Lewis酸性,因此不会引发油品成分的聚合。

Nie等^[11]和Jiang等^[12]研究磷酸酯类离子液体萃取燃油脱硫,取得了较好的效果,并发现各磷酸酯类离子液体对硫化物的萃取能力强弱依次为:[BEIM][DBP]>[EEIM][DEP]>[BMIM][DBP]>>[EMIM][DEP]>[EMIM][DMP]>[MMIM][DMP]。这说明随着烷基支链的增长,咪唑阳离子空间体积增大,其萃取脱硫性能明显增强,同时受支链空间位阻的影响,[BMIM][DBP]的萃取性能比[EEIM][DEP]略差。Jiang等在研究不同离子液体对汽油萃取能力的同时,研究了离子液体的再生方法。使用过的离子液体被少量油渗透,并含有DBT、BT、3-MT等有机硫化物。研究发现,当萃取脱硫后离子液体中的水含量增加时,有机硫化物在离子液体中浓度降低,而在渗透于离子液体的汽油中浓度增加,这表明在含有有机硫化物的离子液体中加大水含量可以使有机硫化物分离出来。

朴香兰等^[13]选择水溶性的离子液体[BMIM]BeS作萃取剂,对模拟油品中的4种含硫有机物噻吩、2-甲基噻吩、苯并噻吩、二苯并噻吩进行了萃取。研究发现,[BMIM]BeS对含硫化合物的萃取平衡时间只需3min;适宜的操作温度为40~50℃,在室温下以溶剂比为1:1对模拟体系进行4级错流萃取,脱硫率可达60%~90%。

1.2 氧化-萃取法

氧化-萃取法是将离子液体、燃油和氧化剂混合后,含硫化合物被萃取至离子液体中,被氧化剂氧化生成更易溶于离子液体中的砒类化合物,同时由于含硫化合物在离子液体中减少,不断破坏萃取平衡,使油品中硫化合物继续转至离子液体中,如此反复,达到脱硫的目的。此方法脱硫率较直接脱硫法更高,但缺点是反应时间较长。

Lo等^[14]运用氧化-萃取法进行轻油脱硫研究。实验分别选用[BMIM]BF₄和[BMIM]PF₆作为萃取剂,由十四烷和DBT组成模型轻油,H₂O₂与HAc混合组成氧化剂。体系中离子液体与汽油不互溶,组成液-液萃取体系。在H₂O₂-HAc的氧化作用下,DBT迅速转化成比离子液体溶解性更好的砒类,这就打破了DBT的萃取平衡,从而将油相中更多的DBT不断萃取出来。经氧化和萃取的协同作用,可选择性从油中脱除二苯并噻吩。脱硫过程在70℃下进行10h,在[BMIM]PF₆中脱硫率为85%,在[BMIM]BF₄中脱硫率为55%。

Liang等^[15]以H₂O₂作氧化剂,用[HMIM]BF₄作氧化催化剂和溶剂进行油品催化氧化脱硫,也取得

不错的效果。在一定反应温度范围内,模拟油品的脱硫率达 60%~93%,且离子液体经再生循环操作 6 次后,脱硫率仍保持在 92%。

中国科学院过程工程研究所^[16]发明了一种基于离子液体的燃料油品氧化-萃取脱硫技术,选取以羧烷基咪唑、羧烷基吡啶、羧烷基季铵类及羧烷基季磷类离子液体中的一种或几种混合物为反应介质、催化剂和萃取剂,在氧化剂存在下,采用一锅法边氧化边萃取的原理脱硫,将脱硫率由 50%左右提高到 99%以上,同时,加入的羧烷基功能化离子液体具有低蒸气压和高沸点等特点,便于回收利用。该脱硫新工艺能明显提高脱硫效果,简化生产过程、节约能源、设备简单、操作方便、投资少、易于实现工业化等优点。

2 离子液体在催化烷基化领域的应用

在烷基化反应的各种工业应用中,以异丁烷为烷基化试剂,对低分子烯烃进行烷基化反应,并以生成高辛烷值烷基化汽油为目的的异丁烷烷基化是最重要的烷基化工业应用之一。在炼油工业中作为一种提供优质汽油调和组分的有效手段,异丁烷烷基化长期以来得到了持续发展。用无机酸(氢氟酸、硫酸)催化烷基化反应在活性、选择性和催化剂寿命上都表现出了良好性能,而且已有较好的技术并被工业化,但还存在严重的设备腐蚀、环境污染和人身伤害等问题,使得异丁烷烷基化的工业应用受到了很大限制。离子液体是由烷基季铵阳离子与复合阴离子组成的复合盐,具有可调节的 Lewis 酸性,其酸度可调节至超强酸,并具有很高的酸催化活性和选择性,可代替传统的严重污染环境的各类有机酸、无机酸。离子液体是目前最有前途的一种新型绿色烷基化催化剂,已成为当今化学研究的热点之一。

2.1 间歇法催化烷基化

Chauvin 等^[17-18]早期研究了由 1-丁基-3-甲基氯代咪唑([BMIM]Cl)与 AlCl_3 制得的离子液体催化异丁烷与 2-丁烯的烷基化反应,发现将某些过渡金属无机盐引入到咪唑或吡啶类氯铝酸离子液体中有利于提高烷基化的选择性,但 [BMIM]Cl- AlCl_3 的催化烷基化效率逊于 H_2SO_4 。中国石油天然气股份有限公司开发了“离子液体催化异构烷烃基化的工艺路线”。烷基化所用的催化剂为 AlCl_3 铵盐合成的离子液体,该离子液体表现出高的催化活性和重复使用性、产品与催化剂容易分离、烷基化油性质好等优点。在最佳的反应操作条件下,烷基化油收率达到

162%,与工业硫酸法接近,但烷基化油中 C_8 组分的选择性仍存在一定的距离。

Olah 等^[19]开发了吡啶(P)与聚氢氟酸(PHF)组成的离子液体(PPHF)和交联聚乙烯基吡啶(PVP)与聚氢氟酸组成的离子固体(PVPHF),PPHF 和 PVPHF 不仅具有和 HF 相同的 B 酸性,而且沸点分别从 18℃ 提高到 32℃ 和 24℃,改善了 HF 烷基化的安全性。在 -78℃ 条件下,将 100 g PVPHF 和 200 mL 原料(异丁烷与 2-丁烯摩尔比 12)注入 600 mL 高压釜,在 36℃ 下反应 3 min,产物中 C_8 总量和 2,2,4-TMP 含量分别为 74.5% 和 44.4%,与相同条件下 HF 催化产物的 77.5% 和 48.4% 相近。研究结果发现,这种 B 酸型离子液体比以 L 酸为主的氯铝酸型离子液体更接近工业化要求。

刘植昌课题组^[20]使用烷基季铵盐离子液体催化剂研究了 C_4 烷基化反应,发现烷基不同催化性能有异。由三甲胺、三乙胺、三丙胺、四乙胺阳离子分别与 AlCl_3 构成的离子液体催化性能较好,烷基化油收率和 C_8 选择性接近或达到咪唑等阳离子的水平,并且随着季铵阳离子 N 原子上烷基链越长,烷基化油收率和 C_8 选择性越高,汽油的质量也就越高,而且重复使用性能越好。研究同时开发了一种阴离子具有双金属配位中心的新型复合离子液体催化剂,催化异丁烷与丁烯烷基化反应^[21]。结果发现,以 2-丁烯和异丁烷为原料,在搅拌速率大于 1 500 r/min、反应温度低于 20℃、烃酸摩尔比(2~3):1、烷烯比大于 15、反应时间 5~10 min 时,由复合离子液体催化烷基化反应所得的烷基化油研究法辛烷值(RON)最高可达 100 以上,烷基化原料中的异丁烯含量基本不影响烷基化油的辛烷值。

2.2 连续法催化烷基化

为了实现离子液体的工业化应用,解决实验室工作中发现的问题,研究人员把注意力从间歇法转向连续法,并注重改进工艺流程和装置。Olivier 等^[22]开发了 Difasol 双液相工艺(见图 2),该工艺的特点是不用加入特殊的配体即可将催化剂固定,催化活性组分 Ni 的络合物与传统的 Dimersol 工艺(见图 3)一样,使 Ni 盐和烷基铝衍生物在离子液体中反应直接形成催化相(即离子液体相),构成双液相催化反应体系。双液体催化体系的特性如活性、选择性、再循环性能和离子液体的寿命都已经在中试规模上得到较好的评价。与传统的 Dimersol 工艺相比,Ni 的消耗降为原来的 1/10,辛烷的选择性提高了 5 个百分点。Difasol 技术采用连续搅拌双液相反应

器,混合速率决定宏观反应速率。

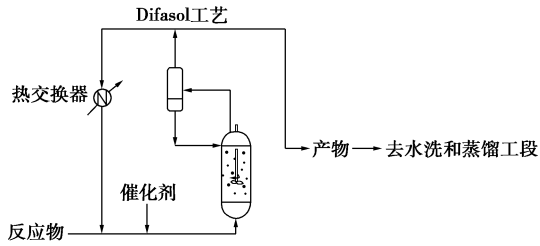


图2 Difasol 工艺流程图

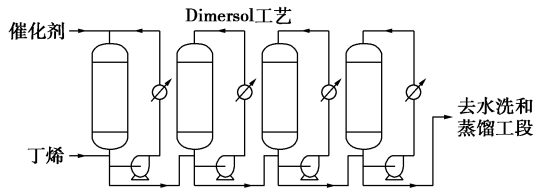
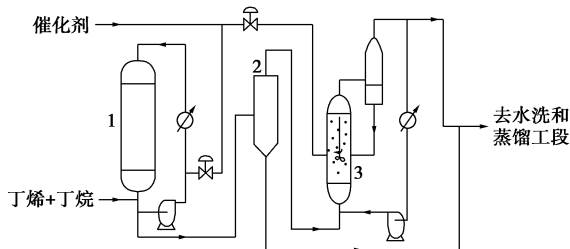


图3 Dimersol 工艺流程图

Gilbert 等^[23]提出将 Dimersol 工艺和 Difasol 工艺联合起来,首先是进行均相烷基化反应,其主要作用是进料的预处理、预反应,接着是一套双液相反应系统(图4)。这样做的目的是确保催化剂的充分利用并且提高辛烷的产率。在使用含 70% 丁烯的进料情况下,当丁烯的转化率达到 81% 时,辛烷的产率为 75%,二聚体的选择性达 92%。该工艺催化剂用量少,并且二聚体的选择性较高。



1—Dimersol 反应器;2—蒸发-浓缩;3—Difasol 反应器

图4 Dimersol 和 Difasol 联合工艺流程图

3 离子液体工业化关键技术问题

离子液体作为一类“新化学品”,基础理论和实验研究刚刚起步,研究尚不充分和深入,除了缺乏离子液体足够的物化、热力学等数据和离子液体生产成本高等因素制约其工业化应用外,离子液体产业化应用的工程也是非常关键的技术问题,如自身的绿色化和工艺流程的绿色化问题。

3.1 自身的绿色化问题

离子液体的工业化需要可靠的、基于科学的对于离子液体的环境与安全方面的研究和评价。离子液体因没有蒸汽压,在使用过程中本身不会形成挥发性有机物而被称为“绿色产品”,但离子液体本身

并非“绿色”产品,从离子液体的制备、再生和处置过程看,目前用于制备离子液体的主要原料(烷基取代咪唑、烷基取代吡啶、烷基取代磷盐和烷基取代铵盐等)大多是挥发性有机物,某些离子液体本身甚至是有毒且难以生物降解的。因此,离子液体作为一种新化学品,在大规模使用前需要详实的环境、安全和健康方面的研究和评价,而近年来有关离子液体毒性方面的研究却远远滞后于离子液体物性及应用研究,直到最近才有少量报道^[24-25]。

用于烷基化反应的离子液体的阴离子配体大多采用金属卤化物(如 AlCl_3 类),其对空气和潮湿十分敏感,遇水分解产生 HCl 。在催化反应中, AlCl_3 类阴离子是该类离子液体的催化活性中心, AlCl_3 类阴离子遇水分解后,离子液体将不可逆地失活;对于阴离子为 $[\text{BF}_4]^-$ 和 $[\text{PF}_6]^-$ 的离子液体,在水溶液中也少量降解产生 HF ,产生酸性废水同时腐蚀设备。这些离子液体遇水降解一方面增加了工程应用时设备投资的压力,另一方面也降低了离子液体的使用寿命,同时产生“三废”。此外,离子液体的热分解温度为 $400 \sim 500^\circ\text{C}$,关于离子液体在长时间工业运行中的对热、空气稳定性还需进一步考察。因此,离子液体在长时间工业化运行中的稳定性是其工业化的关键问题。

3.2 工艺流程的绿色化问题

离子液体与常规的有机溶剂在性质上有较大的差异,黏度高,密度大,不具挥发,某些离子液体对金属有一定的腐蚀作用。因此,适合离子液体体系的反应器设计、制造是离子液体工业化所面临的工程问题之一。新过程设备的开发必须考虑到离子液体的特性,从尽可能地降低离子液体的流失或失活、延长离子液体的使用寿命出发,选择合适的设备材质。当离子液体工艺作为改进路线替代老工艺时,过程设备应尽可能在原设备基础上进行改进,以降低生产成本。目前,尚没有开发出针对离子液体的专用设备,而缺乏详实的离子液体物性、热力学数据也阻碍了离子液体相关过程设备的开发。

如何清洁、高效地将产物从离子液体相中分离出来,实现离子液体的循环再生利用也是工业化中现实的工程问题。考虑到离子液体不具挥发性,可采用蒸馏回收产物和溶剂,实现离子液体的循环利用,但该方法不适用于热敏性或高沸点物质的回收,使用溶剂萃取法又存在有机溶剂污染环境的缺陷,同时溶剂与离子液体之间的交叉污染又会导致离子液体的流失或失活,部分离子液体无法循环利用,

同时产生“三废”，带来后续废水的处理问题。就目前的研究成果来看，要解决这方面问题主要有 2 种方案：离子液体与超临界二氧化碳联用技术^[26-27]和离子液体反应体系中产物的减压蒸馏技术^[28]，但这 2 种方法也存在其自身技术上的某些缺陷或限制。

4 结论与展望

综上所述，离子液体以其不易挥发、具有溶剂和催化剂的双重功能，在燃油脱硫技术和催化烷基化等清洁工艺方面的应用具有良好的工业化前景。虽然离子液体清洁化工艺与工程研究尝试了技术上的可行性，但没有兼顾工业应用时可能碰到的复杂问题，如在反应-分离-再循环过程的研究中，没有考虑到反应放热条件下系统的稳定性问题以及杂质对离子液体性能的影响问题等。因此，在离子液体的工业化道路上，尚有许多关键技术问题有待于解决：①对离子液体的基础理论和实验研究尚需充分和深入；②对离子液体环境、安全和健康方面的评价和研究需要加强；③改变离子液体的合成方法，开发具有特定功能、环境友好、低成本的离子液体；④开发成熟的离子液体再生方法，提高离子液体的循环利用性；⑤开发适合离子液体体系的过程设备，解决离子液体工业化的工程问题等。这些问题可通过科研、设计和生产单位密切配合，寻求工业化突破，离子液体的清洁化技术将得到不断完善和拓展。

参考文献

- [1] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, *et al.* Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation[J]. *Green Chem*, 2001, 3(3): 156 - 164.
- [2] Welton T. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 2071 - 2083.
- [3] Canongia Lopes J N A, Padua A A H. Nanostructural organization in ionic liquids[J]. *Phys Chem B*, 2006, 110: 3330 - 3335.
- [4] Yuan X, Zhang S, Lu X. Hydroxyl ammonium ionic liquids: Synthesis, properties, and solubility of SO₂[J]. *J Chem Eng Data*, 2007, 52: 596 - 599.
- [5] Boesmann A, Datsevich L, Jess A, *et al.* Deep desulfurization of diesel fuel by extraction with ionic liquids[J]. *Chem Commun*, 2001 (23): 2494 - 2495.
- [6] Jochen E, Wasserscheid P, Jess A. Deep desulfurization of oil refinery streams by extraction with ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2004, 6(7): 316 - 322.
- [7] Parkinson G. Revving up for alkylation[J]. *Chem Eng-New York*, 2001, 108(1): 27 - 33.
- [8] 周瀚成, 陈楠, 邓友全, 等. 离子液体萃取脱硫新工艺研究[J]. *分子催化*, 2005, 19(2): 91 - 94.
- [9] 胡松青, 张军, 刘冰, 等. 离子液体萃取脱硫的探索性研究[J]. *石油学报*, 2006, 23(1): 100 - 104.
- [10] Huang C, Chen B, Zhang J, *et al.* Desulfurization of gasoline by extraction with new ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2004, 18(6): 1862 - 1864.
- [11] Nie Y, Li C X, Sun A, *et al.* Extractive desulfurization of gasoline using imidazolium-based phosphoric ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20(5): 2083 - 2087.
- [12] Jiang X C, Nie Y, Li C, *et al.* Imidazolium-based alkylphosphate ionic liquids: A potential solvent for extractive desulfurization of fuel[J]. *Fuel*, 2007, 86(3): 1 - 6.
- [13] 朴香兰, 杜晓, 朱慎林. 室温离子液体[bmim]BeS 的萃取脱硫性能[J]. *化工进展*, 2007, 26(12): 1754 - 1757.
- [14] Lo W H, Yang H Y, Wei G T. One-pot desulfurization of light oils by chemical oxidation and solvent extraction with room temperature ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2003, 5(5): 639 - 642.
- [15] Liang L, Cheng S, Gao J, *et al.* Deep oxidative desulfurization of fuels catalyzed by ionic liquid in the presence of H₂O₂[J]. *Energy & Fuels*, 2007, 21: 383 - 384.
- [16] 中国科学院过程工程研究所. 一种基于离子液体的油品氧化-萃取脱硫技术: 中国, 200710121670[P]. 2007 - 09 - 12.
- [17] Chauvin Y, Olivier H. Nonaqueous ionic liquids and reaction solvents[J]. *Chemtech*, 1995, 25: 26 - 30.
- [18] Chauvin Y, Einloft S, Olivier H. Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes in 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/AlEt₃Cl_{3-x} (x = 0, 1) ionic liquids[J]. *Ind Eng Chem Res*, 1995, 34: 1149 - 1155.
- [19] Olah G A, Mathew T, Goepfert A, *et al.* Ionic liquid and solid HF equivalent amine-poly(hydrogen fluoride) complex effecting efficient environmentally friendly isobutane-isobutylene alkylation[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5964 - 5969.
- [20] 王鹏, 高金森, 王大喜, 等. 离子液体催化烷基化反应的研究进展[J]. *分子催化*, 2006, 20(3): 278 - 283.
- [21] 刘植昌, 张睿, 刘鹰, 等. 复合离子液体催化碳四烷基化反应性的研究[J]. *燃料化学学报*, 2006, 34(3): 328 - 331.
- [22] Institut Francais du Petrole. Process and unit for carrying-out a reaction on an organic feed, such as dimerisation or metathesis, in the presence of a polar phase containing a catalyst: US, 6284937[P]. 2001 - 09 - 04.
- [23] Gilbert B, Olivier H, Favre F. Chloroaluminate ionic liquids: From their structural properties to their applications in process intensification[J]. *Oil & Gas Science and Technology-Rev IFP*, 2007, 62(6): 745 - 759.
- [24] Gathergood N, Scammells P J, Garcia M T, *et al.* Biodegradable ionic liquids: Part III. The first readily biodegradable ionic liquids[J]. *Green Chem*, 2006, 8(8): 156 - 160.
- [25] Bermúdez M D, Jiménez A E, Martínez-Nicolás G. Study of surface interactions of ionic liquids with aluminium alloys in corrosion and erosion-corrosion processes[J]. *Appl Surf Sci*, 2007, 253: 7295 - 7302.
- [26] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, *et al.* Green processing using ionic liquids and CO₂[J]. *Nature*, 1999, 399(6731): 28 - 29.
- [27] 浮东宝, 赵锁奇, 浦劲军. 超临界流体萃取分离离子液体与有机物及其相平衡的研究[J]. *化学进展*, 2005, 17(5): 293 - 299.
- [28] Wang Z, Li Z, Bao W. Nucleophilic substitution reactions in ionic liquid: Towards a real continuous-flow process for synthesis of alkyl bromides and cyanides[J]. *Lett Org Chem*, 2007, 4(1): 72 - 74. ■