

# 离子液体中催化烯烃齐聚/聚合反应的研究进展

高海洋, 张 玲, 祝方明, 伍 青  
(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

**摘要:**介绍了目前用于烯烃催化齐聚反应和聚合反应方面的离子液体,综述了近几年来离子液体用于液-液两相催化烯烃齐聚反应和聚合反应方面的研究进展。离子液体作为烯烃催化聚合的反应介质,有效地解决了催化剂在溶剂中的溶解性问题;同时指出齐聚反应在将来会有一个快速的发展。

**关键词:**离子液体;烯烃;齐聚;聚合

**中图分类号:**TQ203.3

**文献标识码:**A

**文章编号:**0253-4320(2006)S1-0021-04

## Advance in catalytic oligmerization and polymerization reaction of olefins in ionic liquids

GAO Hai-yang, ZHANG Ling, ZHU Fang-ming, WU Qing

(Institute of Polymer Science, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Ionic liquids used in catalytic oligmerization or polymerization of reaction olefins are introduced, and the current application of ionic liquids in catalytic oligmerization or polymerization of olefins is reviewed. As a medium of catalytic oligmerization, the ionic liquids have given the way for the catalyst to resolve the difficult problem of solubility with the catalyst in solvent. It's also pointed out that the polymerization will be the trend of rapid development in the future.

**Key words:** ionic liquids; olefins; oligmerization; polymerization

离子液体主要是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的,在室温下呈液态的盐类,也称为室温离子液体(RTILs)。它们具有很多分子溶剂不可比拟的独特性能<sup>[1-2]</sup>;离子液体具有几乎无可测量的蒸汽压、不可燃、热容量大、热稳定性好等特点,并且对有机物、无机物、有机金属化合物、聚酯等均有很好的溶解能力,因而被视为绿色化学和清洁工艺中最有发展前途的溶剂。离子液体的种类繁多,其物理性质和化学性质可通过选择适当的阴离子或微调阳离子的烷基链而得到改善,鉴于这种可调控性,离子液体被称为“绿色设计者溶剂”;另外,选择适宜的离子液体可以形成液-液两相催化体系,催化剂、产物分别溶于 2 种不相溶的液相中,溶解于离子液体的催化剂经简单处理后可循环利用,实现高效催化和分离。目前,离子液体与超临界二氧化碳和双水相一起构成三大绿色溶剂,广泛用作溶剂,用于催化反应、萃取分离、电化学等方面<sup>[3-13]</sup>。

由于离子液体通常对有机金属化合物有很好的溶解性,因此尤其适合用作以过渡金属配合物为催化剂的反应溶剂。近 10 年来,离子液体已在过渡金

属催化的液-液两相加氢、氧化、Heck 反应、烷基化、氢酯化和羰基化、氢甲酰化等反应中取得令人瞩目的进展,国内外已经有很多文献进行了报道<sup>[6-13]</sup>。尽管早在 1990 年 Chauvin 等就首先研究了镍化合物在氯铝酸离子液体中催化丙烯的二聚反应,但相对于前者而言,离子液体在烯烃催化齐聚/聚合反应方面研究进展缓慢。本文主要介绍了目前用于烯烃催化齐聚/聚合反应方面的离子液体,并且综述了离子液体中烯烃催化齐聚反应和聚合反应的研究进展。

### 1 用于烯烃催化齐聚/聚合反应的离子液体

许多过渡金属化合物都是很好的烯烃齐聚/聚合反应的催化剂。但这些化合物在非极性溶剂中的溶解度都很小,有的甚至不溶解。为了使过渡金属化合物在溶剂中保持一定的浓度,通常要选用高极性的溶剂作为反应介质,但高极性溶剂在反应过程中会和反应单体竞争催化剂的活性中心,造成催化剂活性的降低或失活。而“高极性、不(或弱)配位”的室温离子液体为过渡金属化合物催化烯烃齐聚/聚合反应提供了良好的反应介质,很多室温离子

收稿日期:2006-01-04;修回日期:2006-05-22

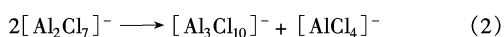
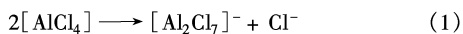
基金项目:国家自然科学基金资助项目(No.20334030);广东省自然科学基金资助项目(No.039184)

作者简介:高海洋(1975-),男,博士,讲师,主要研究方向为聚烯烃优质材料与功能高分子;伍青,通讯联系人,020-84114033,ceswuq@zsu.edu.cn。

液体对过渡金属络合物不仅具有很好的溶解性,而且不会和反应单体竞争催化剂活性中心。

目前,用于催化烯烃齐聚/聚合反应的离子液体的阳离子主要包括 *N,N*-二烷基咪唑离子和 *N*-烷基吡啶离子,阴离子主要是路易斯酸型氯铝酸( $\text{AlCl}_4^-$  和  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ )、三氟甲基磺酸( $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ )、四氟化硼( $\text{BF}_4^-$ )和六氟化磷离子( $\text{PF}_6^-$ )。其中,由于氯铝酸( $\text{AlCl}_4^-$  和  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ )阴离子具有可调的路易斯酸(Lewis)性,在烯烃催化齐聚/聚合方面应用较为广泛。

$[\text{BPy}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (BPy 为 *N*-丁基吡啶离子)和  $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  (BMIM 为 1-丁基-3-甲基咪唑离子)的拉曼、 $^{27}\text{Al}$ -NMR 及质谱数据表明,当  $X(\text{AlCl}_3) < 0.5$  时,离子液体中  $[\text{AlCl}_4]^-$  阴离子及游离的  $\text{Cl}^-$  居多,体系呈碱性;当  $X(\text{AlCl}_3) > 0.5$  时,离子液体中的阴离子则混有多核的二聚体  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$  和三聚体  $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$  阴离子,此时体系为酸性;而当  $X(\text{AlCl}_3) = 0.5$ ,则体系为中性。 $^{27}\text{Al}$ -NMR 的研究结果还表明,当  $X(\text{AlCl}_3) \leq 0.67$  时,  $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$  中没有  $\text{AlCl}_3$  或  $\text{Al}_2\text{Cl}_6$  存在(式 2 所示)。



当离子液体中  $X(\text{AlCl}_3) > 0.5$  时,质子的酸度会明显增强<sup>[14-15]</sup>。这种酸度的增加是因为游离质子在离子液体中缺少溶剂化作用造成的。

## 2 离子液体中烯烃的齐聚反应

$\alpha$ -烯烃是一类重要的化工原料,根据不同的链长度,在洗涤剂、增塑剂、润滑油、表面活性剂等方面有广泛的用途,同时它也可以作为反应的单体,与乙烯共聚制备线性低密度聚乙烯。乙烯、丙烯以及丁烯等小分子烯烃的齐聚反应是制备  $\alpha$ -烯烃的一条非常有经济价值的途径。目前,工业化生产工艺主要是 BP Amoco 公司的工艺(烷基铝催化剂)以及 Shell 公司的 SHOP 工艺(中性镍催化剂)。前者反应条件过于苛刻,而 SHOP 工艺中,中性镍催化剂溶解于 1,4-丁二醇中,形成两相的催化体系,所得到的产物易于分离。但是传统两相催化体系存在选择性不高、催化剂容易失活等缺点。离子液体的应用不但可以保持 SHOP 工艺两相催化的优点,同时还可以提高催化剂的选择性,起到稳定阳离子活化中心的作用。

1990 年, Chauvin 等首次研究了离子液体

$[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$  (EMIM:1-乙基-3-甲基咪唑离子)中的丙烯二聚反应,发现当  $n(\text{Cl}^-):n(\text{AlCl}_3) = 1:0.8$  时,离子液体呈碱性,催化剂无二聚活性;当  $n(\text{Cl}^-):n(\text{AlCl}_3) = 1:1.5$  时,离子液体呈酸性,但仍存在严重的阳离子引发的齐聚副反应,得不到二聚产物;加入  $\text{AlEtCl}_2$  可抑制该阳离子副反应。

一系列空气稳定的镍配合物  $\text{NiL}_2\text{Cl}_2$  [L:  $\text{P}(\text{Bu})_3$ 、 $\text{P}(i\text{-Pr})_3$ 、 $\text{P}(\text{cyclohexyl})_3$  和 pyridine] 在  $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$  离子液体中也成功地用于立构选择性的二聚丙烯<sup>[16]</sup>。催化体系中加入庚烷溶剂使得到的产物易于分离,离子液体相可以循环催化丙烯二聚,但是必须另外补加少量的  $\text{AlEtCl}_2$ ,用来补充有机层中萃取掉的少量烷基铝。

德国亚琛工业大学 (TH Aachen) 提出用  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{hfacac})]$  配合物 (COD: 环辛二烯, hfacac: 1,1,1,5,5,5-六氟乙酰丙酮) 在氯铝酸盐中进行连续化丙烯二聚反应,催化活性 (TOF) 高达  $400 \text{ kmol}/(\text{Ni}\cdot\text{h})$ 。二聚物己烯的选择性为 95% (其余为壬烯),试验得到 8 kg 己烯。这一结果证实了离子液体中丙烯二聚工业开发的可行性<sup>[17]</sup>。

另外,齐聚反应的烯烃单体已经由丙烯发展到了乙烯和丁烯<sup>[18-20]</sup>。Simon 等报道了镍化合物  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]$  在离子液体齐聚 1-丁烯<sup>[19]</sup>,发现体系中不加入  $\text{AlCl}_3$ ,齐聚反应的催化活性较低;所得到的产物 92% 以上是二聚反应的  $\text{C}_8$ ,其中  $(39 \pm 1)\%$  的是  $d\text{MeC}_6$ ,  $(56 \pm 2)\%$  是  $\text{MeC}_7$ ,  $(6 \pm 1)\%$  的是  $n\text{-C}_8$ 。这是由于阳离子  $[\text{Ni}-\text{H}]^+$  活性物种容易发生迁移的结果。

Ellis 等报道了用  $[\text{Ni}(\text{COD})(\text{hfacac})]$  配合物在吡啶型的离子液体中线型的二聚 1-丁烯<sup>[20]</sup>。发现金属卤素化合物有毒化催化剂的作用,加入适当的碱(如吡啶、吡咯)缓冲催化体系的酸性,能够阻止阳离子金属活性中心副反应的发生。

催化活性物种也可以通过金属配合物与烷基铝在离子液体中原位 (situ) 反应得到。Simon 等<sup>[19]</sup>用一系列的  $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{MX}_4]_2$  盐 (M: B、Al、Zn; X: F、Cl)、 $[\text{Ni}(\text{PhCN})_6][\text{BF}_4]_2$  和  $(\text{PBu}_3)_2\text{NiCl}_2$  作为催化剂前体,在  $[\text{BMIM}]\text{Cl}/\text{EtAlCl}_2$  离子液体中二聚丁烯。结果表明产物的选择性并不依赖于催化剂前体,但是催化剂的活性却依赖催化剂前体,二者有很大的差别。他们提出了在离子液体中催化活性中心是单一的  $[\text{Ni}-\text{H}]^+$  活性物种,但是对应的阴离子却依赖于催化剂前体而不同。

由法国石油研究所 (IFP) 进行开发研究的镍催

化的丁烯二聚工艺已进入工业化试验阶段。反应在常压、 $-15 \sim 5^\circ\text{C}$ 条件下进行,丁烯的转化率为70%~80%, $\text{C}_8$ 烯烃的选择性达90%~95%。产物二聚丁烯易分离,含镍催化剂的离子液体相可循环使用;催化活性为每克Ni二聚丁烯产物250 kg。

Einloft 研究小组<sup>[21]</sup>1995年首先报道了镍化合物 $\text{NiF}_2$ 、 $\text{NiCl}_2(\text{PCy}_3)_2$ 和 $[\text{Ni}(\text{MeCN})_6][\text{BF}_4]_2$ 在 $\text{BMIMCl}/\text{AlCl}_3/\text{EtAlCl}_2$ 离子液体中选择性的两相催化乙烯二聚反应。定量的分析结果显示,超过98%的镍化合物保留在离子液体中。同时,甲苯作为有机溶剂显示出最优的催化活性和选择性。但用庚烷或不用溶剂时,更高级的烯烃齐聚物能够得到。这可能是由于 $\text{AlCl}_3$ 和甲苯的芳香环配位,降低了离子液体的酸性,因此导致了催化活性的降低。同时,甲苯溶剂能够比较好的从离子液体中萃取出产物丁烯,抑制了催化反应的继续进行。

Wasserscheid 等<sup>[22]</sup>首次使用一种阳离子型镍催化剂在离子液体中进行乙烯齐聚反应。催化聚合在 $\text{PF}_6^-$ 阴离子咪唑型离子液体中进行,而不是在氯铝酸盐咪唑型的离子液体中进行。结果表明,在 $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 中,齐聚反应产物的90%以上是己烯,并且1-己烯的含量高于90%。同时对乙烯齐聚的催化活性明显高于在 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 中的均相齐聚反应, $\alpha$ -烯烃的选择性也高于后者。其原因就在于反应过程中生成的齐聚物(如己烯)不断地从离子液体中分离出来到有机相中。在均相的 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 溶剂中能够得到更多、更高级的烯烃齐聚产物,这可能是由于乙烯在离子液体中溶剂度比较小的缘故。

另外,也有在离子液体中齐聚丁二烯的报道。Silva 研究小组<sup>[23]</sup>将 $\text{Pd}(\text{II})$ 配合物溶于 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 离子液体中,实现了1,3-丁二烯选择性二聚反应,这是一个典型的两相催化反应,选择性为100%,与传统的均相催化相比,在离子液体中的 $\text{Pd}(\text{II})$ 配合物催化二聚丁二烯有着相同的活性,但选择性大大提高,且反应产物通过简单地倾析即可从反应混合物中分离出来,回收的离子液体催化剂溶液可多次使用且催化剂活性和选择性无明显变化。

### 3 烯烃的聚合反应

相对于齐聚反应而言,在离子液体中的烯烃聚合反应的报道就更加少了。在聚合反应中较早应用离子液体介质的是 Carlin 等<sup>[24]</sup>在 $[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ 离子液体中,以 $\text{AlEtCl}_2$ 为助催化剂,研究了 $\text{TiCl}_4$ 催化乙烯聚合,该离子液体体系不仅作为反应介质,而

且还具有催化活性。虽然在最初得到的产率并不高,但毕竟扩展了离子液体的研究领域,证明了离子液体可以作为乙烯聚合的反应介质。当他们改用 $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$ 代替 $\text{TiCl}_4$ ,在均相催化体系催化乙烯聚合时,催化活性有所提高<sup>[25]</sup>。Pinheiro 研究小组报道了在 $[\text{EMIM}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3/\text{AlEtCl}_2$ 体系中,用经典的 $\alpha$ -二亚胺镍催化剂催化乙烯两相聚合,得到聚乙烯的分子质量为几十万。离子液体相可以循环使用,但是必须补充少量烷基铝。并且在第2次和第3次循环中,得到了双峰分布的聚乙烯。这是由于尽管活性中心为阳离子的 $\alpha$ -二亚胺镍配合物,但是对应的阴离子由于补加烷基铝而不同,所以在后面的循环中得到了双峰分布的聚乙烯<sup>[26]</sup>。

### 4 结语

“高极性,不(或弱)配位”离子液体作为烯烃催化聚合反应的反应介质,有效地解决了传统聚合催化剂在有机溶剂中的溶解性问题,同时实现了液-液两相高效聚合,使得到的产物易于分离,并且能够循环使用。另外,通过调节体系的酸性,可以有效地控制烯烃齐聚反应的选择性。尽管法国石油研究所离子液体中二聚丁烯显示出很好的工业化前景,但是相对于其他的过渡金属催化反应而言,在离子液体介质中催化烯烃齐聚/聚合反应目前研究相对滞后,这方面的工作还有待更进一步的深入研究,相信在不久的将来,在离子液体介质中催化烯烃齐聚/聚合反应,特别是齐聚反应会有一个快速的发展。

### 参考文献

- [1] Hagiwara R, Ito Y. Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium cations and fluoroanions[J]. *J Fluorine Chem*, 2000, 105: 221 - 226.
- [2] 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: 156 - 164.
- [3] 顾彦龙, 彭家建, 乔琨, 等. 室温离子液体及其在催化和有机合成中的应用[J]. *化学进展*, 2003, 15(3): 64 - 83.
- [4] 赵东滨, 寇元. 室温离子液体: 合成、性质及应用[J]. *大学化学*, 2002, 17(1): 42 - 50.
- [5] 赵大成, 徐海涛, 徐鹏, 等. 室温离子液体中的聚合反应[J]. *化学进展*, 2005, 17(4): 130 - 135.
- [6] Welton T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chem Rev*, 1999, 99(8): 2071 - 2083.
- [7] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-new 'solutions' for transition metal catalysis[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3772 - 3789.
- [8] Gordon C M. New developments in catalysis using ionic liquids[J]. *Ap-*

- pl Catal A: General, 2001, 222: 101 – 117.
- [9] Zhao D, Wu M, Kou Y, *et al.* Ionic liquids: applications in catalysis [J]. Catal Today, 2002, 74: 157 – 189.
- [10] Dupont J, de Souza R F, Suarez P A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis[J]. Chem Rev, 2002, 102 (10): 3667 – 3691.
- [11] Olivier-Bourbigou H, Magna L. Ionic liquids: perspectives for organic and catalytic reactions [J]. J Mol Catal, A: Chem, 2002, 182/183: 419 – 437.
- [12] Kubisa P. Application of ionic liquids as solvents for polymerization processes[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29: 3 – 12.
- [13] Welton T. Ionic liquids in catalysis[J]. Coordin Chem Rev, 2004, 248: 2459 – 2477.
- [14] Smith G P, Dworkin A S, Pagni R M, *et al.* Broensted superacidity of hydrochloric acid in a liquid chloroaluminate Aluminum chloride-1-ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride[J]. J Am Chem Soc, 1989, 111 (2): 525 – 530.
- [15] Campbell J L E, Johnson K E. The chemistry of protons in ambient-temperature ionic liquids: Solubility and electrochemical profiles of HCl in HCl: ImCl: AlCl<sub>3</sub> ionic liquids as a function of pressure[J]. J Am Chem Soc, 1995, 117(29): 7791 – 7800.
- [16] Chauvin Y, Einloft S, Olivier H. Catalytic dimerization of propene by nickel-phosphine complexes 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/AlEt<sub>2</sub>Cl<sub>3-x</sub> (x = 0, 1) ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res, 1995, 34 (4): 1149 – 1155.
- [17] Wasserscheid P, Eichmann M. Selective dimerisation of 1-butene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents: design and application of a continuous loop reactor[J]. Catal Today, 2001, 66 (2): 309 – 316.
- [18] Chauvin Y, Olivier H, Wyrvalski C N, *et al.* Oligomerization of *n*-butenes catalyzed by nickel complexes dissolved in organochloroaluminate ionic liquids[J]. J Catal, 1997, 165: 275 – 278.
- [19] Simon L C, Dupont J, de Souza R F. Two-phase *n*-butenes dimerization by nickel complexes in molten salt media[J]. Appl Catal A: General, 1998, 775: 215 – 220.
- [20] Ellis B, Keim W, Wasserscheid P. Linear dimerisation of but-1-ene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents[J]. Chem Commun, 1999, 625: 337 – 338.
- [21] Einloft S, Dietrich F K, de Souza R F, *et al.* Selective two-phase catalytic ethylene dimerization by Ni<sup>II</sup> complexes/AlEtCl<sub>2</sub> dissolved in organoaluminate ionic liquids[J]. Polyhedron, 1996, 15 (19): 3257 – 3259.
- [22] Wasserscheid P, Goedon C M, Hilgers C, *et al.* Ionic liquids: polar, but weakly coordinating solvents for the first biphasic oligomerisation of ethene to higher-olefins with cationic Ni complexes [J]. Chem Commun, 2001 (13): 1186 – 1187.
- [23] Silva S M, Suarez P A Z, de Souza R F, *et al.* Selective linear dimerization of 1, 3-butadiene by palladium compounds immobilized into 1-*n*-butyl-3-methyl imidazolium ionic liquids [J]. Polym Bull, 1998, 40: 401 – 405.
- [24] Carlin R T, Robert A, Osteryoung R A, *et al.* Studies of titanium(IV) chloride in a strongly Lewis acidic molten salt: Electrochemistry and titanium NMR and electronic spectroscopy [J]. Inorg Chem, 1990, 29 (16): 3003 – 3009.
- [25] Carlin R T, Wilkes J S. Complexation of Cp<sub>2</sub>MCl<sub>2</sub> in a chloroaluminate molten salt: Relevance to homogeneous Ziegler-Natta catalysis[J]. J Mol Catal, 1990, 63: 125 – 129.
- [26] Pinheiro M F, Mauler R S, de Souza R F. Biphasic ethylene polymerization with a diimine nickel catalyst[J]. Macromol Rapid Commun, 2001, 22(6): 425 – 428. ■
- (上接第 20 页)
- [25] Hernández-Maldonado A J, Qi G, Yang R T. Desulfurization of commercial fuels by  $\pi$ -complexation monolayer CuCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 61(3/4): 212 – 218.
- [26] Hernández-Maldonado A J, Yang F H, Qi G, *et al.* Desulfurization of transportation fuels by  $\pi$ -complexation sorbents: Cu(I)-, Ni(II)-, and Zn(II)-zeolites[J]. Applied Catalysis B: Environmental. 2004, 56 (1/2): 111 – 126.
- [27] Aburto J, Borgne S L. Selective adsorption for dibenzothiophene sulfone by an imprinted and stimuli-responsive chitosan hydrogel[J]. Macromolecules, 2004, 37(8): 2938 – 2943.
- [28] Aburto J, Mendez-Orozco A, Borgne S L. Hydrogels as adsorbents organosulphur compounds currently found in diesel[J]. Chem Eng Proc, 2004, 43(12): 1587 – 1595.
- [29] Castro B, Whitcombe M J, Vulfson E N. Molecular imprinting for the selective adsorption of organosulphur compounds present in fuels[J]. Anal Chim Acta, 2001, 435: 83 – 90.
- [30] Picazo G, Arevalo A, Bernes S, *et al.* Thiaplatinacycles derived from dibenzothiophene-containing phosphites as auxiliary ligands and their role in homogeneous desulfurization reactions [J]. Organometallics, 2003, 22: 4734 – 4738.
- [31] Gyanesh P. Desulfurization with zinc titanate sorbent: US, 6338794[P]. 2002 – 01 – 15.
- [32] 宗保宁, 林海龙, 闵恩泽, 等. 一种汽油吸附脱硫方法: 中国, 1407064 A[P]. 2003 – 04 – 02.
- [33] Alexandra M, Emmanuelle S, Valérie M. Selective elimination of alkylidibenzothiophenes from gas oil by formation of insoluble charge-transfer complexes[J]. Energy & Fuels, 1999, 13: 881 – 887.
- [34] Shiraishi Y, Taki Y, Hirai T. A novel desulfurization process for fuel oils based on the formation and subsequent precipitation of S-alkylsulfonium salts(1): light oil feed-stocks[J]. Ind Eng Chem Res, 2001, 40: 1213 – 1224.
- [35] Li W L, Xing J, Xiong X, *et al.* Bio-regeneration of  $\pi$ -complexation desulfurization adsorbents[J]. Science in China, 2005, 48(6): 538 – 544. ■