



负载型离子液体的研究进展及发展趋势

郭艳东^①, 佟佳欢^{①②}, 刘晓敏^②, 霍锋^{②*}

① 渤海大学数理学院, 锦州 121013

② 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 中国科学院过程工程研究所, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: huofeng@ipe.ac.cn

收稿日期: 2016-07-19; 接受日期: 2016-10-19; 网络版发表日期: 2016-11-29

国家自然科学基金(编号: 91434111, 21606232, 21506014)资助项目

摘要 离子液体作为一类新型绿色介质, 具有低熔点、难挥发、宽电化学窗口、结构可调等特性。负载型离子液体将离子液体与不同种类载体结合, 维持其流动或结构特性, 具有高活性、高选择性、易回收、降低工艺能耗等优点, 突破传统离子液体在工业应用中的限制, 为实现离子液体规模化应用提供新方法。本文总结了负载型离子液体近年来的研究进展, 介绍了负载型离子液体的分类及浸渍法、键合法、溶胶-凝胶法等常用的制备方法; 阐述了其筛选预测模型及在模拟计算中的研究进展; 论述了负载型离子液体在催化、分离中的应用进展; 讨论了负载型离子液体未来的发展趋势。

关键词 离子液体, 负载型离子液体, 分子模拟, 催化, 分离

1 引言

近年来, 伴随着工业化快速发展, 全球经济得到了迅猛增长, 但与此同时在化工过程中存在的工业污染成为了全球环境问题面临的重要挑战, 因此大力发展绿色化学, 从源头解决化学工业污染问题, 成为了实现可持续发展的主要手段。离子液体作为一种新型绿色介质, 是一种由阴阳离子组成的有机盐类, 在室温或接近室温下呈现液态且具有蒸气压低、挥发性小、导电与导热性好、热稳定性高、结构可调等特性^[1], 因此被广泛应用于催化^[2,3]、萃取、吸附、分离^[4,5]等工业领域^[6,7]。随着离子液体的快速发展, 使用物理或化学手段将离子液体负载到硅胶、聚合物、分子筛、活性炭等有机或无机材料中呈现拟固态结构的负载型离子液体被大量合成使用。负载型离子液体可维持

离子液体的特性, 增大比表面积, 减少使用量, 具有高活性、高选择性、易回收、能耗低、易分离^[8-10]等优点, 是实现离子液体大规模工业应用的新途径, 近年来引起了国际社会的广泛关注并展现出广阔的应用前景。如图1所示, 自2000年以来有关负载型离子液体的研究工作蓬勃发展, 相关报道及文章数逐年攀升, 我国在负载型离子液体的理论及应用研究方面处于世界前列。现阶段负载型离子液体的应用范围和研究热度仍持续增长, 本文立足于负载型离子液体研究领域已取得的成果, 对该领域的研究进展进行了总结和论述。首先对常用的负载型离子液体按其载体类型分为硅胶负载型离子液体、聚合物负载型离子液体、分子筛负载型离子液体及活性炭负载型离子液体, 并对制备过程中主要使用的浸渍法、键合法、溶胶-凝胶法进行了介绍; 接下来综述了近年来有关负载型离

引用格式: 郭艳东, 佟佳欢, 刘晓敏, 霍锋. 负载型离子液体的研究进展及发展趋势. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1305-1316
Guo Y, Tong J, Liu X, Huo F. Recent advances and development of supported ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1305-1316, doi: 10.1360/N032016-00147

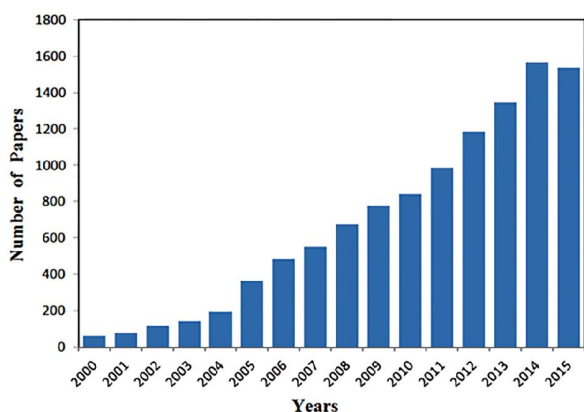


图1 近10年负载型离子液体发文情况(网络版彩图)

子液体的筛选预测模型及在模拟计算中的研究进展, 并对其在催化、分离中的应用进展进行了讨论; 最后分析了负载型离子液体的发展方向与趋势, 期望为负载型离子液体的发展及研究提供参考。

2 负载型离子液体分类

负载型离子液体的结构、性质与所用载体类型有直接关系。由于载体的种类不同, 负载型离子液体可形成上万种结构。在选择载体时, 一般要求所用载体应具有较高的力学强度、热化学稳定性及较大的比表面积和孔隙率。近年来常见的负载型离子液体可分为4类: (1) 硅胶负载型离子液体。硅胶是一种吸附性强、比表面积大、热稳定性高且具有双羟基、连羟基等多种羟基基团的无机材料, 因此利用硅胶作为载体与离子液体进行负载, 可通过键合法构建稳定共价键形成较强的相互作用, 负载量较大且在短时间内不易流失。(2) 聚合物负载型离子液体。聚合物是由众多原子或原子团组成的相对分子质量较大的化合物, 其种类众多、结构可调, 可通过键合法进行负载并表现出较高的催化活性及稳定性。(3) 分子筛负载型离子液体。分子筛是一种具有立方晶格的硅铝酸盐化合物, 其具有高比表面积, 均匀的微孔结构, 孔穴直径大小均匀, 并对极性分子和不饱和分子具有优先吸附的能力, 因而能把极性程度不同、饱和程度不同、沸点不同的分子分离开来, 即具有“筛分”分子的作用^[11-16]。分子筛按孔道大小可分为微孔分子筛($r < 2$ nm)、介孔分子筛($2 \text{ nm} < r < 50$ nm)及大孔分子筛($r > 50$ nm), 其均可与多种离子液体进行负载制备成不同种类的负载型离子液体。(4) 活性炭负载型离子液体。活性炭是一

种具有高度发达孔隙结构、强吸附性能、宽pH范围稳定性及独特官能团的多孔材料。一般使用物理法将离子液体吸附在其表面, 吸附较为牢固不易脱落, 同时经活性炭负载后离子液体的催化活性及吸附性可大大提高, 对环境无污染且易于回收利用。分类情况详见表1。

3 负载型离子液体的制备

制备负载型离子液体的方法主要为浸渍法、键合法、溶胶-凝胶法3类: 浸渍法是通过物理方法使离子液体和载体之间通过非键合作用(主要为范德华力、氢键等分子间弱相互作用力)进行结合完成制备; 键合法则是通过化学方法将离子液体的阴、阳离子键合到载体上, 与之形成共价键从而制备出负载型离子液体; 溶胶-凝胶法是一种既可以进行物理吸附又可以进行化学键合的方法。下文将对上述3种制备方法进行简单概述。

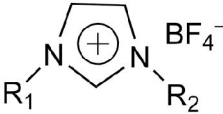
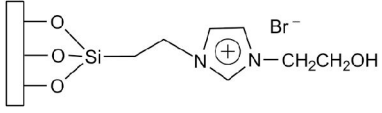
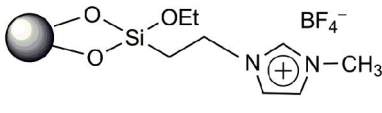
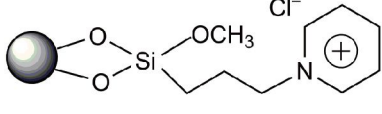
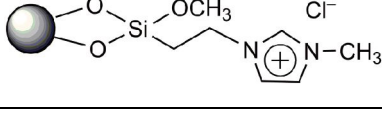
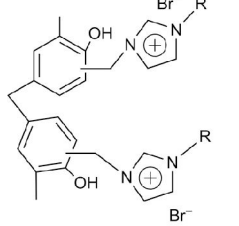
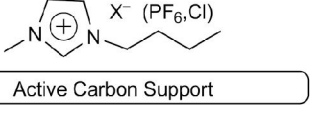
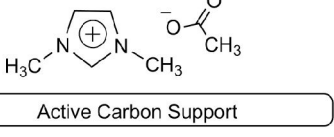
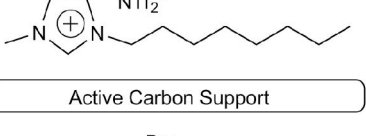
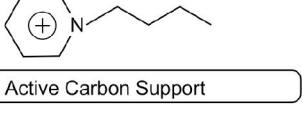
3.1 浸渍法

浸渍法是最早使用的一种操作简单的负载方法, 即向大孔的载体中滴加离子液体直到载体被完全湿润, 当浸渍一段时间后, 除去未被吸收的离子液体, 最后干燥得到负载型离子液体。2000年, DeCastro等^[40]首先将1-丁基-3-甲基咪唑氯化物($[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]$)和氯化铝混合静置24 h, 制备成路易斯(Lewis)酸离子液体, 随后负载到干燥煅烧的二氧化硅中制成负载型离子液体, 并研究了该催化剂在傅-克反应(Friedel-Crafts)中的活性。最近Liu等^[41]用同样的方法合成了氯化铝离子液体并分别负载到二氧化硅和MCM-41分子筛中, 成功制得两种负载型离子液体催化剂, 研究这两种催化剂在异丁烯聚合反应中的催化性能, 结果表明, 将氯化铝离子液体浸渍到二氧化硅中制得的催化剂性能较高。当然, 浸渍法不仅适用于氯化铝离子液体, 也可用于不同种类的离子液体并表现出较高活性。例如, 2009年Sun等^[42]分别将功能型离子液体三烷基甲基铵仲壬基苯氧基乙酸($[\text{A}336][\text{CA}-100]$)和三烷基甲基铵硝酸($[\text{A}336][\text{NO}_3]$)通过浸渍法负载到XAD-7树脂上, 用于稀土金属的分离。通过对二者在吸附等温线、分离/解吸等方面进行对比, 发现用 $[\text{A}336][\text{CA}-100]$ 离子液体制备的浸渍树脂的吸附性能较高。2014年, Li等^[28]将离子液体1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{C}_8\text{mim}][\text{BF}_4]$)按照质量比为1:2浸渍到5A分子筛中, 浸渍12 h后得到

表1 常见负载型离子液体结构

分类	载体	离子液体举例	结构	文献
硅胶负载型离子液体	硅胶	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([C ₄ mim][PF ₆])		[17,18]
		N-杂环碳烯型离子液体 (Pd-NHCILs)		[19]
		2-乙基-3,4-二甲基咪唑氯化物		[20]
		磺酸功能型离子液体 ([SbSipim][PF ₆])		[21]
聚合物负载型离子液体	聚苯乙烯(PS)	乙二醇胺溴乙烷 (DHEEAB)		[22]
	壳聚糖 (CS)	1-乙基-3-甲基咪唑类盐 ([C ₂ mim][X])		[23]
	聚乙二醇 (PEG)	N-甲基咪唑硫酸氢盐 ([C _n mim][HSO ₄])		[24]
	二乙烯基苯 (DVB)	3-丁基-1-乙烯基咪唑氯化物 ([VBIM][Cl])		[25]
分子筛负载型离子液体	NaY	(2-羟甲基)三甲胺二甲基磷酸		[26]
	微孔分子筛	1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([C ₄ mim][BF ₄])		[27]
	5A	1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ([C ₈ mim][BF ₄])		[28]

续表1

分类	载体	离子液体举例	结构	文献
微孔分子筛	ZSM-5	咪唑类四氟硼酸盐 ([C _n C _m mim][BF ₄])	 (R1, R2为烷基取代基)	[29]
分子筛负载型离子液体	MCM-41	羟乙基咪唑溴 (HILsBr)		[30]
	MCM-48	1-甲基-3-(3-三乙氧基硅烷)咪唑四氟硼酸盐 ([EtoSimim][BF ₄])		[31]
	SBA-15	3-三甲氧基丙基吡啶氯化物(PyIL)		[32]
	SBA-16	1-甲基-3-(3-三甲氧基硅烷)咪唑氯盐 ([MeoSimim][Cl])		[33]
大孔分子筛	FDU	咪唑类溴化盐 ([C _n mim][Br])	 R=CH ₂ CH ₂ OH, CH ₂ COOH, CH ₂ CHOHCH ₂ OH, CH ₂ CH ₃	[34]
活性炭负载型离子液体	活性炭	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([C ₄ mim][PF ₆])		[35,36]
		1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 ([C ₂ mim][Ac])		[37]
		1-辛基-3-甲基咪唑双氟甲基磺酰胺盐 ([C ₈ mim][NTf ₂])		[38]
		溴代正丁基吡啶 ([BPy][Br])		[39]

了[C₈mim][BF₄]/5A分子筛负载型离子液体并用于对活性黑染料废水的吸附, 研究表明, 负载后的离子液体对于染料的去除率可达到98%, 并且此方法对于染料的吸附剂用量较小, 在经济效益和环保性上具有明显优势. 浸渍法还可应用于其他的载体, 表2列举了使用浸渍法制备的几类典型的负载型离子液体.

由于浸渍法可负载到不同的载体中, 且负载方法简单易行, 因此被广泛应用到负载型离子液体的制备中; 但该方法在负载过程中容易破坏载体结构, 重复利用性较差, 且在液相反应中容易浸出, 因此该方法在使用过程中有一定的局限性.

3.2 键合法

键合法是一种利用化学方式对离子液体进行负载的方法, 即将离子液体通过共价键负载到载体上完成制备. 2000年, Valkenberg等^[46]首先将分子筛MCM-41分散到甲苯中, 然后加入离子液体1-(三乙氧基甲硅烷

基)丙基-3-甲基咪唑氯化物, 在90℃下搅拌16 h, 将得到的固体在真空条件下干燥并去除多余溶剂, 随后将干燥载体加入到含有氯化铝的甲苯溶液中, 在室温下搅拌3 h使离子液体中的阳离子与载体中的Si-OH基团形成共价键得到负载型离子液体催化剂. 同样, Zhang等^[47]利用3-磺丁基-1-(3-丙基三乙氧基硅烷)咪唑硫酸氢盐离子液体与硅胶形成共价键的方式制备了负载型双酸离子液体催化剂, 研究发现, 该催化剂重复使用6次后催化活性无明显降低. 此外, 利用键合法也可制备负载型离子液体吸附剂, Aquino等^[48]将阳离子为1-甲基-3-(3-羟基丙烷)咪唑盐([(MeO)₃Sipmim]⁺), 阴离子分别为[Cl]⁻、[BF₄]⁻、[PF₆]⁻、[NTf₂]⁻的离子液体通过键合法负载到MCM-41分子筛中, 作为二氧化碳转换过程中的催化剂和吸附剂, 并用于环氧丙烷生成环状碳酸酯的环加成反应. 表3所示为键合法制备的几类典型的负载型离子液体.

由于键合法是通过化学键使离子液体与载体相

表2 浸渍法制备的典型负载型离子液体

载体	离子液体	用途
SiO ₂	1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 ^[40]	催化剂
	N-(3-氨丙基)氨乙基四丁基氨基酸盐 ^[43]	吸附剂
XAD-7树脂	三烷基甲基铵仲壬基苯氧基乙酸 ^[42]	萃取剂
	三烷基甲基铵硝酸 ^[42]	萃取剂
MgSiO ₃	1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ^[23]	萃取剂
	1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ^[23]	萃取剂
MCM-41	1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 ^[41]	催化剂
SBA-15	1-丁基-3-甲基咪唑氯化物 ^[41]	催化剂
5A分子筛	1-辛基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ^[28]	吸附剂
Al ₂ O ₃ /TiO ₂	1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐 ^[44]	吸附剂
硅胶	1-乙二醇单甲醚-3-甲基咪唑甲磺酸盐 ^[45]	吸附剂

表3 键合法制备的典型负载型离子液体

载体	离子液体	用途
MCM-41	1-(甲硅烷丙基)-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ^[11]	吸附剂
	1-(三乙氧基硅烷丙基)-3- <i>n</i> -(2-羟基乙基)咪唑溴 ^[30]	催化剂
	1-(三乙氧基甲硅烷)-3-甲基咪唑氯化物 ^[46]	催化剂
	1-甲基-3-(3-羟基丙烷)咪唑氯化物 ^[48]	催化剂
	1-甲基-3-(3-羟基丙烷)咪唑四氟硼酸盐 ^[48]	催化剂
硅胶	1-甲基-3-(3-羟基丙烷)咪唑六氟磷酸盐 ^[48]	催化剂
	1-丙烯基-1 <i>H</i> -咪唑磺酸盐 ^[49]	催化剂
SBA-15	3-磺丁基-1-(3-丙基三乙氧基硅烷)咪唑硫酸氢盐 ^[47]	催化剂
CoFe ₂ O ₄	3-巯基正丙基三甲氧基硅烷 ^[13]	催化剂
	1-乙基-3-正戊基咪唑溴化盐 ^[12]	催化剂

结合, 因此运用该方法制得的负载型离子液体更加稳定, 不易脱落, 且可防止离子液体的浸出, 避免载体结构被破坏; 但该方法也存在着操作复杂, 部分离子液体无法实现键合等缺点。

3.3 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法即在正硅酸乙酯的乙醇水溶液中加入离子液体, 使其发生水解缩合反应。溶胶在盐酸作用下生成凝胶, 经过干燥得到多孔硅胶, 若离子液体与正硅酸乙酯或其溶胶、凝胶不发生化学反应, 属于物理负载; 反之, 若在负载过程中离子液体与硅胶载体形成共价键, 则属于化学负载^[1]。2000年, 美国橡树岭国家实验室Dai等^[50]首次使用溶胶-凝胶法制得了负载型离子液体, 首先将离子液体1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰亚胺) ([C₂mim][NTf₂])与正硅酸甲酯(TMOS)和十二烷胺模板混合, 并将1-丙基-3-甲基咪唑氯化物与硅原子结合, 通过索氏(Soxhlet)萃取法将模板去除, 最后加入氯化铝成功制得负载型离子液体催化剂。2005年, Shi等^[51]利用此方法将离子液体[C_nmim][BF₄] (n=2, 4, 10, 16)负载到硅胶中, 用于设计合成新型负载型离子液体催化剂的研究。通过傅里叶-拉曼(FT-Raman)光谱分析, 结果表明, 较大的离子液体[C₁₀mim][BF₄]和[C₁₆mim][BF₄]经过负载后在硅胶纳米孔中较为稳定, 催化效果最佳。最近, Zhou等^[10]又利用溶胶-凝胶法将离子液体1-甲基-3-(三乙氧基)-咪唑氯盐与二氧化硅进行负载, 制备出了一种新型的负载型离子液体催化剂且表现出较高活性。该方法在近年来受到了研究者

的广泛关注, 表4列举了使用溶胶-凝胶法制备的典型负载型离子液体。

由于溶胶-凝胶法对离子液体的负载操作简单, 在环保性上具有较大优势且该方法通过将原料分散到溶剂中可形成低黏度的溶液, 因此所制得材料的化学均匀性能够达到分子水平; 但该方法也存在着制备时间较长、负载量较低等缺点。

4 负载型离子液体的理论研究

负载型离子液体的实验制备技术已趋于成熟, 深入的理论研究对其合成、制备及应用都有着不可或缺的作用。现阶段的理论研究一方面是着力于其理论预测模型的开发, 从理论水平指导制备负载型离子液体; 另一方面为使用分子动力学模拟和量子化学方法研究其微观结构与反应机理。

随着负载型离子液体在理论研究方面的不断发展, 一部分研究者开始关注其预测模型的建立, 拟通过建立模型实现对负载型离子液体的筛选, 但该研究尚处于起步阶段, 相关的理论模型较少。Akcay等^[56]将1-正丁基-3-甲基咪唑类离子液体分别负载到不同的金属氧化物(SiO₂, TiO₂, γ-Al₂O₃, MgO)上, 建立了关于零电荷(PZC)和离子间作用强度 $\nu(C2H)$ 的数学模型, 利用此模型成功预测了负载在金属氧化物上咪唑类离子液体体系的最大耐受温度和稳定极限, 并通过与实验进行对比, 发现平均相对误差小于4.3%。又进一步利用此模型验证了金属氧化物负载离子液体的稳定极限与咪唑环上C2质子的酸度呈线性相关, 且体系的

表4 溶胶-凝胶法制备的典型负载型离子液体

载体	离子液体	用途
硅胶	1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰亚胺) ^[50]	催化剂
	N-甲基咪唑四氟硼酸盐 ^[51]	催化剂
SiO ₂	1-甲基-3-(三乙氧基硅烷)咪唑氯盐 ^[10]	催化剂
	1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ^[16]	吸附剂
	1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 ^[52]	催化剂
	1-甲基-3-辛基咪唑六氟磷酸盐 ^[53]	吸附剂
Al ₂ O ₃	1-甲基-3-辛基咪唑六氟磷酸盐 ^[53]	吸附剂
活性炭	1-甲基-3-辛基咪唑六氟磷酸盐 ^[53]	吸附剂
MCM-41	正丁磺酸吡啶硫酸氢盐 ^[54]	催化剂
TiO ₂	1-正丙基-3-甲基咪唑溴盐 ^[55]	萃取剂

稳定极限随着金属氧化物中零电荷的提高而降低. 该模型的建立有助于筛选负载离子液体体系的离子液体类型.

量子化学理论通过对体系的结构、各原子间的相互作用的计算常用于验证与预测负载型离子液体的性质与反应机理. 2012年Roshan等^[57]分别将1-丁基-3-三乙氧基咪唑碘化物、溴化物、氯化物与羧甲基纤维素(CMC)进行负载用于二氧化碳与环氧丙烷(PO)在环加成反应下生成碳酸丙烯酯的研究. 基于密度泛函理论计算, 研究者发现, CMC中的羧基和羟基基团与卤素离子在环加成反应中具有协同作用; CMC上的羧基跟产物形成强氢键, 使产物更加稳定从而促使了环加成反应的发生. 随后, Vafaezadeh等^[58]将Bronsted酸离子液体负载到硅胶表面, 作为脂肪酸和乙醇费歇尔酯化反应(Fischer)的催化剂, 并利用密度泛函理论证明了负载后离子液体的酸度高于均相的Bronsted酸离子液体体系. 另外, 一些研究者也用此方法解释了1-乙炔基-3-羧甲基咪唑溴化物离子液体负载到交联的二乙炔基苯(DVB)用于CO₂和环氧化物合成环状碳酸酯的环加成反应^[59]和[C₄mim][OctSO₄]与二氧化硅进行负载催化丙烯的加氢甲酰化反应^[60]等不同反应的微观作用机理. 另外, Labropoulos等^[61]将1-乙基-3-甲基咪唑三氟甲基、1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲基离子液体与孔径为1 nm的陶瓷载体进行负载制得负载型离子液体膜, 利用从头计算法(*ab initio*)通过对不对称陶瓷膜的孔结构特征和离子液体的物化特性研究, 成功预测了负载型离子液体膜的气体渗透性. 而Gupta等^[62]采用此方法计算了CO₂与[PF₆], [BF₄], [NTf₂], [SCN]⁻ 4种阴离子之间的结合能, 从理论方面对离子液体与IRMOF-1负载后的负载材料在CO₂/N₂的吸附性能进行了分析.

另外, 分子模拟也是负载型离子液体理论研究中经常使用的方法. 其通过对体系内各原子的结构与运动行为进行计算, 可对其物化性质进行分析. 2011年Chen等^[63]将离子液体[C₄mim][PF₆]负载到金属有机框架IRMOF-1中, 制得了新型负载材料[C₄mim][PF₆]/IRMOF-1, 并首次利用分子动力学模拟(MD)和巨正则系综模拟(GCMC)方法对其微观结构及在CO₂捕集中的微观性能进行了理论研究. 在模拟过程中将离子液体按照不同的负载比加入到IRMOF-1中, MD模拟结果表明, 在负载材料的结构上, 体积较大

的[C₄mim]⁺阳离子位于IRMOF-1的开孔处, 而体积较小的[PF₆]⁻阴离子位于金属簇附近且与IRMOF-1金属框架具有强烈的相互作用. 随后, 该课题组^[62]又选取[C₄mim]⁺阳离子与[PF₆]⁻, [BF₄]⁻, [NTf₂]⁻, [SCN]⁻ 4种阴离子与IRMOF-1进行负载, 并利用蒙特卡洛模拟方法(MC)和MD方法对CO₂/N₂的吸附性能进行分析, 通过径向分布函数和均方位移的计算验证了[C₄mim][SCN]在4种负载材料中吸附性最佳. Vicent-Luna等^[64]选取[C₂mim]⁺阳离子及[NTf₂]⁻, [SCN]⁻, [NO₃]⁻, [BF₄]⁻, [PF₆]⁻ 5种阴离子负载到Cu-BTC金属骨架孔隙中, 分别利用MD、MC、GCMC 3种模拟方法在NVT系综下模拟计算这5种IL/Cu-BTC负载材料在二氧化碳、甲烷、氮气混合体系中的吸附等温线、吸附能和熵. 模拟结果显示, 二氧化碳和离子液体存在极性特征, 因此其吸附能力强于甲烷和氮气, 并在理论上验证了该材料在CO₂/CH₄、CO₂/N₂混合体系下对二氧化碳进行分离的可行性.

综上所述, 理论研究已经成为人们理解负载型离子液体的结构、基本特性和反应机理的有利工具. 不同的理论计算方法可用于负载型离子液体在不同体系下的定性及定量的分析与预测, 已经逐渐成为了重要的研究手段.

5 负载型离子液体的应用

5.1 负载型离子液体在分离方面的应用

近年来由于气候变暖、温室效应问题的日益严重, 对CO₂、SO₂、H₂S等气体的节能减排提出了更高的要求. 目前传统的气体捕集方法包括胺洗涤、低温蒸馏、吸附剂吸附、膜渗透等, 其中用于气体吸附的吸附剂能耗和挥发性都普遍较大, 而离子液体具有高热稳定性、难挥发、不易燃烧等特性, 被认为是绿色的传统有机溶剂的替代品, 因此使用离子液体对气体进行捕集、分离已被大量报道^[65]. 随着负载型离子液体的提出, 不但可避免离子液体的高黏度导致的传质问题而且可减少离子液体使用量, 提高吸附剂的再生及循环利用性, 在离子液体工业化领域受到了广泛关注.

Zhang等^[66]通过阴离子交换法合成了一系列氨基酸类离子液体, 研究发现, 将合成的离子液体负载到SiO₂材料中用于CO₂的捕集, 其性能明显优于纯离子液体, 并证实其捕集能力与离子液体负载量成正比, 此

外,当离子液体中存在1 wt%的水时,其捕集能力可提高到100 mol%。Tzialla等^[67]将离子液体1-辛基-3-甲基咪唑三氟甲基盐($[\text{C}_8\text{mim}][\text{TCM}]$)负载到ZIF-69上制成复合膜,用于对 CO_2 分离的选择性、渗透性研究,结果表明,负载后复合膜对 CO_2 的分离性高于单独使用ZIF-69与离子液体。另外,Li等^[68]选取了 $[\text{C}_4\text{mim}]^+$ 与4种阴离子 $[\text{Cl}]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$ 合成离子液体,负载到富氮金属有机骨架化合物(Cu-TDPAT)中,研究其对 H_2S 的分离性能。结果表明,该负载型离子液体对 H_2S 的吸附性及 $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ 的分离性能随着离子液体负载量的增多而增大,且在4种负载型吸附剂中吸附性最强的为 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Cl}]/\text{Cu-TDPAT}$,并用真空吸附技术(VSA)和变压吸附技术(PSA)对此结果进行了验证。同样,负载型离子液体在 SO_2 的分离、吸附中也表现出了较好的效果。例如,Jiang等^[69]分别将5种离子液体,即1-己基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐($[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$)、1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺($[\text{C}_4\text{mim}][\text{NTf}_2]$)、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 及 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 负载到聚醚砜上制得负载型离子液体膜,通过实验发现,相同条件下,该负载型离子液体膜对 SO_2/CH_4 的选择性为144, SO_2/N_2 的选择性为223。此外,Li等^[70]将离子液体1,1,3,3-四甲基胍盐乳酸(TMGL)负载到MCM-41分子筛上作为 SO_2 吸附剂,经过实验证明,该吸附剂重复使用10次后仍具有较高的吸附能力。另外,负载型离子液体在其他分离领域也得到了广泛应用。Khan等^[71]利用浸渍法将1-丁基-3-甲基咪唑氯离子液体与多孔铬苯二甲酸($\text{Cr}_3\text{O}(\text{F}/\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2[\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2)_2]$)的金属有机框架(MOF)材料进行负载,用于吸附脱硫的研究。通过对比纯载体与负载型离子液体的吸附等温线,结果表明,负载后吸附量远远高于纯载体,可达71%。而Lin等^[72]将烷基链长度不同的咪唑四氟硼酸盐离子液体($[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n=1, 3, 6, 11$))通过键合法负载到Merrifield树脂上,制得4种负载型离子液体用于吸附脱硫的研究。通过傅里叶红外(FT-IR)、元素分析、魔角旋转核磁共振碳谱(^{13}C MAS NMR)、扫描电子显微镜(SEM)、X射线能量色散(EDS)谱等手段进行分析,发现 $[\text{C}_{11}\text{mim}][\text{BF}_4]$ 与Merrifield树脂负载后制得的PS[unmim][BF_4]脱硫效果最好,与负载前相比吸附量可提高30%。Tan等^[73]利用十四(三己基)磷氯化物离子液体与碳纳米管进行负载,制备了一种新型吸附材料用来吸附砷,且研究表明,其具有良好的脱附性

能。Zhu等^[74]将1-甲基-3-(三乙氧基甲硅烷丙基)咪唑氯盐(MTICl)离子液体与四乙氧基硅烷(TEOS)负载到SBA-15分子筛上制得了一种阴离子交换剂,其表面积较大、孔径有序、热稳定性及吸附能力较强,将此阴离子交换剂用于对铬的吸附。结果表明,95%的铬金属容易从这种负载的阴离子交换剂上脱附下来。

5.2 负载型离子液体在催化方面的应用

近年来,随着离子液体研究的不断深入,以其作为催化剂用于烷基化反应、羰基化反应等不同类型的反应中已表现出了较高的催化性能。将离子液体负载到特定的载体上作为化工反应的催化剂,不但具有高活性、高选择性而且易于产物的分离及催化剂的回收,为离子液体进一步工业化应用提供了新方法,成为了离子液体工业应用领域的研究热点。

随着负载型离子液体催化剂的概念于2002年由Mehnert等^[17]正式提出,其在催化领域逐渐受到了广泛关注并得以发展,大量研究者开始了对负载型离子液体催化剂的深入研究,发现其可用于多种反应并表现出较高的催化活性。Zhang等^[8]报道了将1-(2-羟基-乙基)咪唑类离子液体(HEIMX, X=Cl, Br, I)负载到聚苯乙烯树脂,成功制备了负载型离子液体催化剂,用于二氧化碳与环氧化合物环加成反应生成环状碳酸酯的研究。结果表明,3种负载型离子液体催化制备碳酸酯的收率可达80%~99%,选择性达92%~99%,且催化剂可重复使用多次。随后又利用另一种聚合物—壳聚糖作为载体,采用同样方法与1-乙基-3-甲基咪唑卤化物离子液体($[\text{C}_2\text{mim}][\text{X}]$, X=Cl, Br)进行负载制备了两种负载型离子液体催化剂,用于催化合成环状碳酸酯,结果发现,利用 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{Br}]$ 进行负载时催化效果最好,产物的收率和选择性都可高达99%,并且该课题组进一步研究将上述负载型离子液体催化剂作为合成乙二醇的新方法,相比于环氧化合物与水通过直接水合法生成乙二醇的传统工艺,该方法可降低水比及分离能耗,并大大提高反应选择性且可有效固定 CO_2 ,联产碳酸二甲酯等大宗化学品,具有高效的原子经济性。另外,Liu等^[75]将1-甲基-3-丙基咪唑氯化物(MPImCl)、1-丙基吡啶氯化物(PPyCl)离子液体分别负载到分子筛SBA-15上,制备成非均相催化剂用于无溶剂条件下的诺文葛尔缩合反应(Knoevenagel)。结果表明,该催化剂重复使用10次活性无明显降低。Yuan等^[76]将HSiW-IL

硅钨酸离子液体与SBA-15分子筛进行负载, 制得负载型离子液体催化剂用于催化氧化脱硫的研究, 该负载型离子液体催化剂具有高比表面积及强疏水性, 可增大燃料的润湿性, 对于脱硫作用具有较高催化活性和回收性能, 重复使用8次后脱硫效果仍可达96.4%。同样地, Xun等^[77]将[Bmim][FeCl₄]离子液体负载到AmTiO₂上制得用于催化氧化脱硫作用的催化剂, 研究者通过热重分析(TG)、X射线衍射(XRD)、FT-IR、X射线光电子能谱分析(XPS)等分析发现该负载型催化剂中的离子液体与载体对于脱硫效果具有协同作用, 且作为固体催化剂, [Bmim][FeCl₄]/AmTiO₂易于产物分离, 重复使用25次后脱硫效果仍保持为100%。另外也有大量的文献报道了将负载型离子液体催化剂用于酯交换反应^[78]、不对称氢化反应^[79]、环氧化反应^[80]、Heck反应^[81]、Friedel-Crafts酰基化反应^[47]、水煤气变换反应^[82]、烯烃复分解反应^[83]、氢胺化反应^[84]等反应中, 均表现出较高的催化性能。2003年Riisager^[85]课题组报道了负载型离子液体催化剂用于气相反应, 该项研究分别对含有双磷配体铑络合物的离子液体[C₄mim][PF₆]和1-丁基-3-甲基咪唑辛基硫酸盐([C₄mim][*n*-C₈H₁₇OSO₃])负载到二氧化硅中作为离子液体相催化剂成功用于丙烯的连续气相羰基化反应, 结果表明其产率高达96%。随后, 该课题组^[86]又在二氧化硅中负载了离子液体([C₄mim][Rh(CO)₂I₂]-[C₄mim]I), 用于连续气相的甲醇羰基化反应并表现出了高催化活性及选择性。对于此类催化剂在气相反应中优异的稳定性, Shylesh等^[87]利用动力学方法对其机理进行了分析, 结果证实, 由于该类负载型离子液体催化剂中的铑络合物与载体表面的硅烷醇基具有相互作用, 从而使其在气相反应中较为活跃、稳定。

6 总结与展望

负载型离子液体利用不同方式将离子液体负载到载体上, 可增大离子液体比表面积, 提高离子液体的传质性能, 具有高活性、高选择性等诸多优点, 且在工业应用中易于回收再利用, 可减少离子液体使用量, 为离子液体大规模工业应用提供了新途径, 未来负载型离子液体研究和发展的重点应包括以下3个方面: (1) 基础理论方面. 当前研究者致力于构建理论模型及分子模拟的手段对负载型离子液体的微观本质及反应机理进行研究, 从而实现对其结构-性质质量关系的预测及建立. 未来通过采用高通量计算技术将有助于负载型离子液体建立“理论预测、实验验证”的新型研发模式, 建立协同式多尺度模型及微观-介观-宏观的耦合算法, 通过理论预测负载型离子液体的微观结构与宏观性能, 缩短筛选设计周期. (2) 实验研究方面. 负载型离子液体在近年来不断的被设计合成, 并广泛地应用于催化、分离等领域, 新种类、新性能、新用途的负载型离子液体的设计与合成是未来该领域的重要研究方向. 由于离子液体种类繁多, 负载后的离子液体性能的实验测定及研究必将是繁重的, 高通量筛选方法及基因组学理论在未来的研究中将发挥巨大优势, 最终实现基于某种特性负载型离子液体的可控合成. (3) 工业应用方面. 负载型离子液体具有较高的催化活性、重复使用性、易与产物分离且突破了传统的离子液体回收困难、分离过程中不经济环保等限制, 在催化、分离等领域已具备良好的规模化生产前景. 充分发挥其在介质、材料方面的优势, 设计更多、更高效、更稳定的负载型离子液体材料, 完善相关过程工艺开发, 拓展负载型离子液体的自主知识产权技术, 必将推动我国绿色化工技术的发展。

参考文献

- 1 张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 董海峰, 张香平. 中国科学: 化学, 2009, 10: 1134-1144
- 2 Crudden CM, Sateesh M, Lewis R. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 10045-10050
- 3 Borkowski T, Dobosz J, Tylus W, Trzeciak AM. *J Catal*, 2014, 319: 87-94
- 4 Gonzalez-Miquel M, Palomar J, Omar S, Rodriguez F. *Ind Eng Chem Res*, 2011, 50: 5739-5748
- 5 Wang C, Mahurin SM, Luo H, Baker GA, Li H, Dai S. *Green Chem*, 2010, 12: 870-874
- 6 Zhang S, Han B, Wang J. *Sci China Chem*, 2016, 59: 505-506
- 7 Shen P, Zhang H, Zhang S, Yuan P, Yang Y, Zhang Q, Zhang X. *J Nanopart Res*, 2016, 18: 129-141
- 8 Sun J, Cheng W, Fan W, Wang Y, Meng Z, Zhang S. *Catal Today*, 2009, 148: 361-367
- 9 Fujie K, Kitagawa H. *Coord Chem Rev*, 2016, 307: 382-390

- 10 Zhou H, Yang L, Li W, Wang F, Li W, Zhao J, Liang X, Liu H. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 13173–13181
- 11 Vangeli OC, Romanos GE, Beltsios KG, Fokas D, Kouvelos EP, Stefanopoulos KL, Kanellopoulos NK. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 6480–6491
- 12 Yuan H, Jiao Q, Zhang Y, Zhang J, Wu Q, Zhao Y, Neerunjun S, Li H. *Catal Lett*, 2016, 146: 951–959
- 13 Ravi S, Kang DH, Roshan R, Tharun J, Kathalikkattil AC, Park DW. *Catal Sci Technol*, 2015, 5: 1580–1587
- 14 Li ZM, Zhou Y, Tao DJ, Huang W, Chen XS, Yang Z. *RSC Adv*, 2014, 4: 12160–12167
- 15 Gogoi P, Dutta AK, Saikia S, Borah R. *Appl Catal A-Gen*, 2016, 523: 321–331
- 16 Liu Y, Sun X, Luo F, Chen J. *Anal Chim Acta*, 2007, 604: 107–113
- 17 Mehnert CP, Cook RA, Dispenziere NC, Afeworki M. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 12932–12933
- 18 Wang JQ, Yue XD, Cai F, He LN. *Catal Commun*, 2007, 8: 167–172
- 19 Liu G, Hou M, Wu T, Jiang T, Fan H, Yang G, Han B. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 2062–2068
- 20 Kumar B, Smita K, Cumbal L, Debut A, Pathak RN. *Synth React Inorg Met-Org Chem*, 2016, 46: 1265–1271
- 21 Kang LQ, Cai YQ, Peng YQ, Ying XL, Song GH. *Mol Divers*, 2011, 15: 109–113
- 22 Chen X, Sun J, Wang J, Cheng W. *Tetrahedron Lett*, 2012, 53: 2684–2688
- 23 Lupa L, Negrea A, Ciopec M, Negrea P, Vodă R. *Sep Purif Technol*, 2015, 155: 75–82
- 24 Yao R, Hua W, Yu HJ. *Chem Eng Sci*, 2012, 6: 239–245
- 25 Ye X, Zhang ZF, Jiang T, He JL, Han BX, Wu TB, Ding KL. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7255–7258
- 26 Eguizabal A, Lemus J, Urbiztondo M, Moschovi AM, Ntais S, Soler J, Pina MP. *J Power Sources*, 2011, 196: 4314–4323
- 27 Alvim HGO, de Lima TB, de Oliveira HCB, Gozzo FC, de Macedo JL, Abdelnur PV, Silva WA, Neto BAD. *ACS Catal*, 2013, 3: 1420–1430
- 28 李贞玉, 唐存国, 胡爽, 王成静. 环境工程学报, 2014, 8: 3848–3852
- 29 Arya K, Rawat DS, Sasai H. *Green Chem*, 2012, 14: 1956–1963
- 30 任俊毅, 王少君, 成卫国, 孙剑, 张锁江, 王荣刚. 化工学报, 2009, 60: 1471–1476
- 31 Lou LL, Dong Y, Yu K, Jiang S, Song Y, Cao S, Liu S. *J Mol Catal A-Chem*, 2010, 333: 20–27
- 32 Wang H, Wang B, Liu CL, Dong WS. *Microporous Mesoporous Mater*, 2010, 134: 51–57
- 33 Yang H, Han X, Li G, Wang Y. *Green Chem*, 2009, 11: 1184–1193
- 34 Zhang W, Wang Q, Wu H, Wu P, He M. *Green Chem*, 2014, 16: 4767–4774
- 35 Virtanen P, Salmi T, Mikkola JP. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 10335–10342
- 36 Abbas T, Gonfa G, Lethesh KC, Mutalib MIA, Abai M, Cheun KY, Khan E. *Fuel*, 2016, 177: 296–303
- 37 Severa G, Bethune K, Rocheleau R, Higgins S. *Chem Eng J*, 2015, 265: 249–258
- 38 Kohler FTU, Popp S, Klefer H, Eckle I, Schrage C, Böhringer B, Roth D, Haumann M, Wasserscheid P. *Green Chem*, 2014, 16: 3560–3568
- 39 田晋平, 闻立静, 吕永康, 李秉正, 马燕. 过程工程学报, 2012, 12: 223–226
- 40 DeCastro C, Sauvage E, Valkenberg MH, Hölderich WF. *J Catal*, 2000, 196: 86–94
- 41 Liu S, Shang J, Zhang S, Yang B, Deng Y. *Catal Today*, 2013, 200: 41–48
- 42 Sun X, Ji Y, Chen J, Ma J. *J Rare Earth*, 2009, 27: 932–936
- 43 Ren J, Wu L, Li BG. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 7901–7909
- 44 Albo J, Yoshioka T, Tsuru T. *Sep Purif Technol*, 2014, 122: 440–448
- 45 Zhao Y, Wang J, Jiang H, Hu Y. *Energ Fuels*, 2015, 29: 1941–1945
- 46 Valkenberg MH, deCastro C, Hölderich WF. *Green Chem*, 2002, 4: 88–93
- 47 Zhang Q, Luo J, Wei Y. *Green Chem*, 2010, 12: 2246–2254
- 48 Aquino AS, Bernard FL, Borges JV, Mafra L, Vecchia FD, Vieira MO, Ligabue R, Seferin M, Chaban VV, Cabrita EJ, Einloft S. *RSC Adv*, 2015, 5: 64220–64227
- 49 Cao Y, Zhou H, Li J. *Renew Sust Energ R*, 2016, 58: 871–875
- 50 Dai S, Ju YH, Gao HJ, Lin JS, Pennycook SJ, Barnes CE. *Chem Commun*, 2000, 3: 243–244
- 51 Shi F, Zhang Q, Li D, Deng Y. *Chem Eur J*, 2005, 11: 5279–5288
- 52 Gelesky MA, Chiaro SSX, Pavan FA, dos Santos JHZ, Dupont J. *Dalton Trans*, 2007, 47: 5549–5553
- 53 Lemus J, Palomar J, Gilarranz MA, Rodriguez JJ. *Adsorpt Sci Technol*, 2011, 17: 561–571
- 54 Abdollahi-Alibeik M, Pouriaevali M. *Catal Commun*, 2012, 22: 13–18
- 55 Es'haghi Z, Nezhadali A, Bahar S, Bohlooli S, Banaei A. *J Chromatogr B*, 2015, 980: 55–64
- 56 Akcay A, Babucci M, Balci V, Uzun A. *Chem Eng Sci*, 2015, 123: 588–595
- 57 Roshan KR, Mathai G, Kim J, Tharun J, Park GA, Park DW. *Green Chem*, 2012, 14: 2933–2940
- 58 Vafaezadeh M, Hashemi MM. *Chem Eng J*, 2014, 250: 35–41

- 59 Shi TY, Wang JQ, Sun J, Wang MH, Cheng WG, Zhang SJ. *RSC Adv*, 2013, 3: 3726–3732
- 60 Hanna DG, Shylesh S, Werner S, Bell AT. *J Catal*, 2012, 292: 166–172
- 61 Labropoulos AI, Romanos GE, Kouvelos E, Falaras P, Likodimos V, Francisco M, Kroon MC, Iliev B, Adamova G, Schubert TJS. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 10114–10127
- 62 Gupta KM, Chen Y, Hu Z, Jiang J. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 5785–5794
- 63 Chen Y, Hu Z, Gupta KM, Jiang J. *J Phys Chem C*, 2011, 115: 21736–21742
- 64 Vicent-Luna JM, Gutiérrez-Sevillano JJ, Anta JA, Calero S. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 20762–20768
- 65 Romanos GE, Schulz PS, Bahlmann M, Wasserscheid P, Sapalidis A, Katsaros FK, Athanasekou CP, Beltsios K, Kanellopoulos NK. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 24437–24451
- 66 Zhang J, Zhang S, Dong K, Zhang Y, Shen Y, Lv X. *Chem Eur J*, 2006, 12: 4021–4026
- 67 Tziaila O, Veziri C, Papatryfon X, Beltsios KG, Labropoulos A, Iliev B, Adamova G, Schubert TJS, Kroon MC, Francisco M, Zubeir LF, Romanos GE, Karanikolos GN. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 18434–18440
- 68 Li Z, Xiao Y, Xue W, Yang Q, Zhong C. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 3674–3683
- 69 Jiang YY, Zhou Z, Jiao Z, Li L, Wu YT, Zhang ZB. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 5058–5061
- 70 Li X, Zhang L, Zheng Y, Zheng C. *Energ Fuels*, 2015, 29: 942–953
- 71 Khan NA, Hasan Z, Jhung SH. *Chem Eur J*, 2014, 20: 376–380
- 72 Lin Y, Wang F, Zhang Z, Yang J, Wei Y. *Fuel*, 2014, 116: 273–280
- 73 Tan ZQ, Liu JF, Yin YG, Shi QT, Jing CY, Jiang GB. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2014, 6: 19833–19839
- 74 Zhu L, Zhang C, Liu Y, Wang D, Chen J. *J Mater Chem*, 2010, 20: 1553–1559
- 75 Liu Y, Peng J, Zhai S, Li J, Mao J, Li M, Qiu H, Lai G. *Eur J Inorg Chem*, 2006, 2006: 2947–2949
- 76 Yuan J, Xiong J, Wang J, Ding W, Yang L, Zhang M, Zhu W, Li H. *J Porous Mater*, 2016, 23: 823–831
- 77 Xun S, Zhu W, Zheng D, Li H, Jiang W, Zhang M, Qin Y, Zhao Z, Li H. *RSC Adv*, 2015, 5: 43528–43536
- 78 Xu J, Wu HT, Ma CM, Xue B, Li YX, Cao Y. *Appl Catal A-Gen*, 2013, 464–465: 357–363
- 79 Podolean I, Hardacre C, Goodrich P, Brun N, Backov R, Coman SM, Parvulescu VI. *Catal Today*, 2013, 200: 63–73
- 80 Yamaguchi K, Yoshida C, Uchida S, Mizuno N. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 530–531
- 81 Karimi B, Marefat MR, Hasannia M, Akhavan PF, Mansouri F, Artelli Z, Mohammadi F, Vali H. *ChemCatChem*, 2016, 8: 2508–2515
- 82 Werner S, Szesni N, Bittermann A, Schneider MJ, Härter P, Haumann M, Wasserscheid P. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 377: 70–75
- 83 Duque R, Öchsner E, Clavier H, Caijo F, Nolan SP, Mauduit M, Cole-Hamilton DJ. *Green Chem*, 2011, 13: 1187–1195
- 84 Breitenlechner S. *J Mol Catal A-Chem*, 2004, 214: 175–179
- 85 Riisager A. *J Catal*, 2003, 219: 452–455
- 86 Riisager A, Jørgensen B, Wasserscheid P, Fehrmann R. *Chem Commun*, 2006, 9: 994–996
- 87 Shylesh S, Hanna D, Werner S, Bell AT. *ACS Catal*, 2012, 2: 487–493

Recent advances and development of supported ionic liquids

Yandong Guo¹, Jiahuan Tong^{1,2}, Xiaomin Liu², Feng Huo^{2*}

¹ College of Mathematics and Physics, Bohai University, Jinzhou 121013, China

² Beijing Key Laboratory of ILs Clean Process, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

*Corresponding author (email: huofeng@ipe.ac.cn)

Abstract: Ionic liquids (ILs), as a new class of green medium, have unique properties, such as low melting point, low vapor pressure, wide electrochemical window, adjustable structures. Supported ILs, combined of ILs with different kinds of carriers, retain original fluidity or structural characteristics of ILs. They are highly reactive, highly selective, easy to recycle and low-energy consuming, which break the traditional restriction of ILs in industrial applications and provide new routes for large-scale application of ILs. This review summarized the recent progress of supported ILs and introduced their classification and preparation methods including impregnation, covalent binding and sol-gel method. Then the screening-predicting model and recent advances of calculation are elaborated. Finally, the application progress of supported ILs in catalysis and separation and its future development are discussed.

Keywords: ionic liquids, supported ionic liquids, molecular simulation, catalytic, separation

doi: [10.1360/N032016-00147](https://doi.org/10.1360/N032016-00147)