



利用双水相分离回收离子液体的研究进展

王慧勇, 李志勇, 王键吉*

精细化学品绿色制造河南省协同创新中心; 绿色化学介质与反应教育部重点实验室; 河南师范大学化学化工学院, 新乡 453007

*通讯作者, E-mail: Jwang@henannu.edu.cn

收稿日期: 2013-12-30; 接受日期: 2014-01-08; 网络版发表日期: 2014-05-06

doi: 10.1360/N032013-00081

摘要 研究离子液体的分离与回收对于减少离子液体对环境的影响、提高离子液体的利用效率、降低离子液体的应用成本、促进离子液体的工业应用具有重要的意义. 本文重点综述了利用无机盐-离子液体双水相、糖-离子液体双水相、聚合物-离子液体双水相和 CO_2 诱导的离子液体双水相技术分离回收离子液体的研究进展, 分析了影响离子液体分离回收的关键因素, 评价了不同离子液体双水相体系的优缺点, 展望了该领域的发展方向及面临的挑战.

关键词

离子液体
回收利用
离子液体双水相
相图

1 引言

离子液体是由阴阳离子组成、在室温或室温附近呈液态的有机盐. 与传统的有机溶剂相比, 这类液体材料具有极低的蒸气压、良好的热稳定性和化学稳定性, 电导率高、液程范围宽, 对许多无机物、有机物甚至高聚物均有较好的溶解能力, 可以循环使用, 既可作为溶剂又可用作催化剂等特殊的物理化学性质. 因此, 离子液体被广泛应用于化学合成^[1]、分析分离^[2]、先进材料制备^[3]、生物材料加工^[4]和高能电池^[5]等领域, 受到学术界和产业界的高度关注^[6]. 其不挥发性避免了这些材料对大气的污染, 使离子液体成为具有广泛应用前景的环境友好的工业溶剂. 但是, 近年来的研究表明, 常用离子液体具有中等以上的环境和生物毒性^[7], 生物降解性差^[8], 能够在土壤中聚集^[9-11]. 另外, 随着离子液体的广泛应用, 离子液体将不可避免地流失到水环境和土壤中, 造成环境污染. 同时, 离子液体的生产成本较高, 在一定程度上制约了离子液体的工业应用. 因此, 无论是从环境还是从经济方面来讲, 研究离子液体的回收利用具有重要的意义.

近年来, 人们对离子液体的回收利用进行了卓

有成效的研究, 涉及的主要回收方法包括减压蒸馏^[12]、超临界 CO_2 ^[13-15]、电渗透^[16]、离子液体双水相^[17]、腐植酸缔合^[18]和膜分离^[19, 20]等方法. 总体上讲, 这些方法各自具有优点和缺点. 例如, 减压蒸馏适用于较高浓度离子液体的回收, 但是该方法能耗高、成本高; 超临界 CO_2 是回收离子液体环境最友好的方法, 但该方法对离子液体的回收率较低; 尽管利用腐植酸能够从水中回收离子液体, 使水中离子液体的含量降低到 10^{-6} mol/L, 但腐植酸与离子液体形成的缔合物使离子液体无法循环使用. 膜分离是一种工业上比较成熟的分离技术, 但目前的商业膜需要进一步改性才能用于离子液体的分离. 本文重点综述利用双水相技术分离回收离子液体的热力学原理, 分析影响离子液体分离回收的关键因素, 评价不同双水相体系的优势和缺点, 并展望该领域所面临的一些挑战.

2 无机盐-离子液体双水相

2003 年, 美国化学家 Rogers 等^[17]首次发现, 当一定量的无机盐(如 K_3PO_4)被加入到氯化 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体($[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$)水溶液时, 溶液分相

形成了含水的两相体系. 这类双水相体系是通过无机盐对离子液体的盐析作用, 形成了富含离子液体的上相和富含无机盐的下相. 该研究开辟了利用离子液体双水相分离萃取药物、生物大分子、金属离子以及利用双水相从水中分离回收离子液体的新方向. 随后, 离子液体-无机盐双水相体系的研究得到了迅速发展^[21-28]. 与传统的双水相体系相同, 离子液体双水相的相图是由双结线和系线组成(图 1). 其中, 双结线表示两相区和单相区的临界线, 双结线的上方是两相区, 下方是单相区, 双结线越靠近坐标原点, 表示体系组分的成相能力越强; 系线表示双水相的上、下相中各组分的浓度, 上、下两相中各组分的差值随着系线长度的增长而增大. 这些热力学信息是利用双水相技术分离回收离子液体以及相关实验条件优化的最基本的信息. 大量研究表明, 增强离子液体的疏水性有利于两相的形成^[29-34], 无机盐的成相能力与其阴、阳离子的盐析能力有关, 基本遵循离子的 Hofmeister 顺序^[27-29].

在研究离子液体-无机盐双水相体系相图的基础上, 陈继课题组^[35]首次使用离子液体-无机盐双水相实现了离子液体的回收. 他们的研究表明, 由于盐析能力的影响, 离子液体氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑([Amim]Cl)的回收率随着无机盐浓度的增加而增大, 所使用的三种无机盐对离子液体的回收率顺序为: $K_3PO_4 > K_2HPO_4 > K_2CO_3$, 在优化的条件下, 离子液体的回收率达到 96.8%. 阎永胜等^[36]在测定离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₄mim][BF₄])-无机盐(Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 、 NaH_2PO_4 和 $NaCl$)

双水相相图的基础上, 研究了无机盐的特性对 [C₄mim][BF₄]回收率的影响, 表明无机盐对离子液体的回收率依次为: $Na_3PO_4 > Na_2CO_3 > Na_2SO_4 > NaH_2PO_4 > NaCl$, 在优化的条件下, 离子液体的回收率可达 98.8%. 上述工作为利用离子液体双水相分离回收离子液体提供了指导作用.

为了提高无机盐对离子液体的回收率, Coutinho 课题组^[37]系统地研究了 $Al_2(SO_4)_3$ 和 $AlK(SO_4)_2$ 对离子液体的分离回收. 研究表明, 当一定量的 $Al_2(SO_4)_3$ 加入到 1-乙基-3-甲基咪唑三氟磺酸盐([C₂mim][CF₃SO₃])、1-丁基-3-甲基咪唑三氟磺酸盐([C₄mim][CF₃SO₃])、1-丁基-3-甲基咪唑对甲苯磺酸盐([C₄mim][Tos])、1-丁基-3-甲基咪唑二氰胺盐([C₄mim][N(CN)₂])、*N*-辛基吡啶二氰胺盐([C₈py][N(CN)₂])、1-苯甲基-3-甲基咪唑硫酸乙酯盐([C₇H₇mim][C₂H₅SO₄])、三异丁基甲基膦对甲苯磺酸离子液体([P_{i(444)1}][Tos])、四丁基溴化膦([P₄₄₄₄Br])、四丁基氯化膦([P₄₄₄₄Cl])或三丁基甲基膦硫酸甲酯([P₁₄₄₄][CH₃SO₄])离子液体^[37](图 2)水溶液时, 能够形成双水相, 离子液体被富集到上相; 而当 $AlK(SO_4)_2$ 加入到上述离子液体水溶液时, 仅 [C₄mim][CF₃SO₃] 或 [C₈py][N(CN)₂]水溶液能够形成双水相, 离子液体被富集. $Al_2(SO_4)_3$ 对这些离子液体的分离能力顺序为: [C₈py][N(CN)₂] > [P₄₄₄₄Br] > [C₄mim][CF₃SO₃] > [P_{i(444)1}][Tos] ≈ [P₄₄₄₁][CH₃SO₄] ≈ [P₄₄₄₄Cl] > [C₄mim][N(CN)₂] > [C₄mim][Tos] > [C₂mim][CF₃SO₃] > [C₇H₇mim][C₂H₅SO₄]; 而 $AlK(SO_4)_2$ 对离子液体的分离能力为: [C₈py][N(CN)₂] > [C₄mim][CF₃SO₃]. 为了更好地分析这些无机盐对离子液体的分离能力, 他们详细研究了各种离子液体的回收率, 结果如图 3 和 4 所示. 从图中可以看出, 所有离子液体的回收效率均高于 96%, 大部分离子液体的回收效率接近 100%. 此外, 富 $Al_2(SO_4)_3$ 相中离子液体的含量非常低, 浓度范围从 [P_{i(444)1}][Tos] 的 0.01 wt% 到 [C₂mim][CF₃SO₃] 的 6.10 wt%. 在给定的离子液体浓度下, 随着盐浓度的增大, 离子液体的回收率增大. 这些结果表明, 基于铝盐的离子液体双水相能够有效地提高离子液体的回收率. 此外, 经过简单分离后, 富盐相可再次用于离子液体的回收, 每次循环过程中, 离子液体 [P_{i(444)1}][Tos] 的回收率均接近 100%. 因此, 可以选择盐析能力强的无机盐来提高离子液体的回收率.

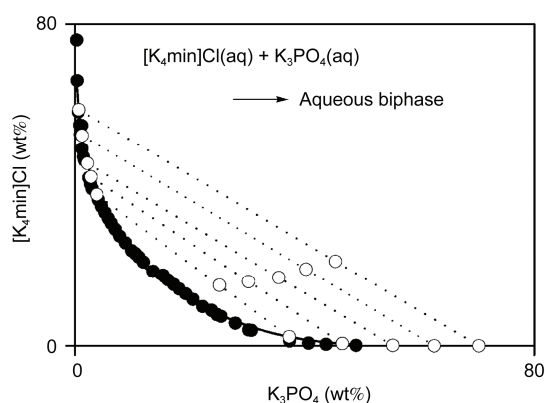


图 1 [C₄mim]Cl + K₃PO₄ 双水相体系的双结线和系线^[17]

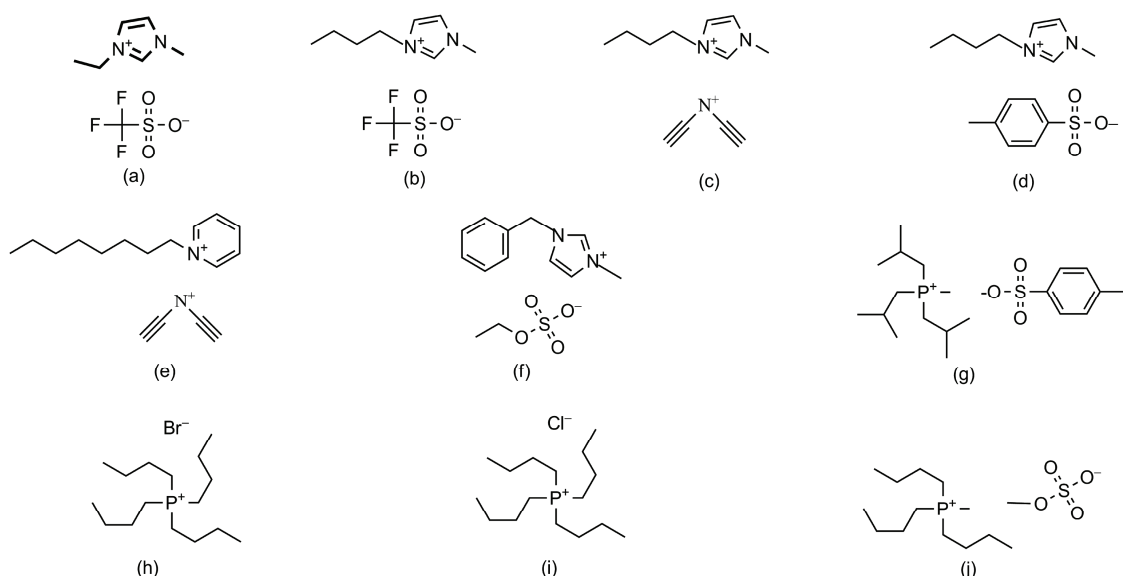


图 2 所研究的离子液体的化学结构^[37]. (a) $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$; (b) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$; (c) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{N}(\text{CN})_2]$; (d) $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tos}]$; (e) $[\text{C}_8\text{py}][\text{N}(\text{CN})_2]$; (f) $[\text{C}_7\text{H}_7\text{mim}][\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4]$; (g) $[\text{P}_{1(444)1}][\text{Tos}]$; (h) $[\text{P}_{4444}]\text{Br}$; (i) $[\text{P}_{4444}]\text{Cl}$; (j) $[\text{P}_{4441}][\text{CH}_3\text{SO}_4]$

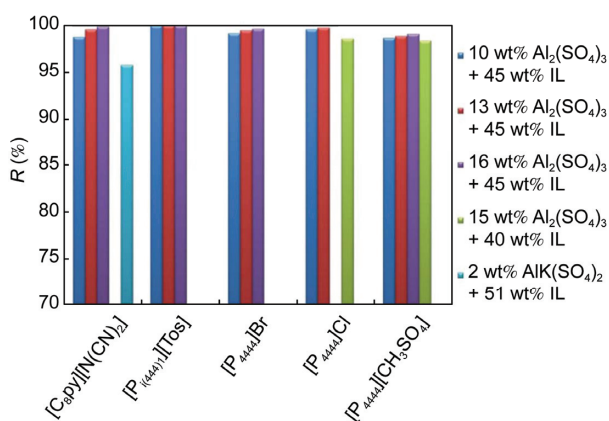


图 3 不同溶液组成下季磷类和吡啶类离子液体的回收率^[37]

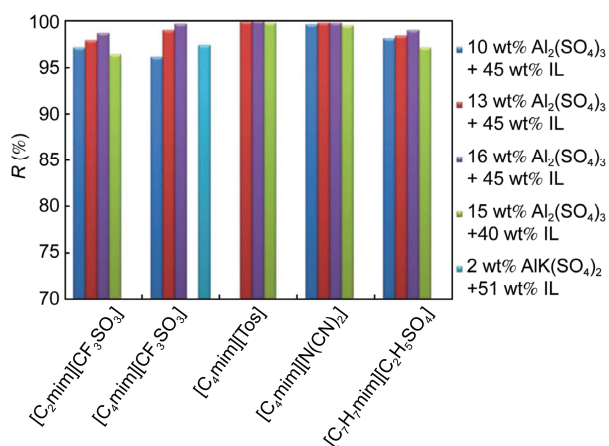


图 4 不同溶液组成下咪唑类离子液体的回收率^[37]

3 糖-离子液体双水相

张锁江课题组^[38]首先提出了一种糖-离子液体双水相体系. 该离子液体双水相是由富含离子液体的上相和富含糖的下相组成. 该体系避免了离子液体分离过程中的离子交换, 并且所使用的糖是可再生和无毒的化合物, 有利于离子液体双水相的绿色化. 随后, 一些关于糖-离子液体双水相的体系被陆续开发和研究^[39-45]. 这些双水相主要集中在糖(蔗糖、葡萄糖、木糖、果糖、麦芽糖)- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、蔗糖-离子液体($[\text{Amim}]\text{Cl}$ 、 $[\text{Amim}]\text{Br}$)、糖{D-(+)-葡萄糖、D-(+)-半乳糖、D-(+)-果糖、D-(+)-甘露糖、D-(+)-树胶醛糖、L-(+)-树胶醛糖、D-(+)-木糖、D-(+)-麦芽糖、蔗糖、D-麦芽糖醇、D-山梨醇、木糖醇}- $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 体系. 研究表明, 这些糖对离子液体双水相的影响与糖的“盐析”能力有关. 显然, 这些糖-离子液体双水相体系在离子液体的分离回收中展现了较好的应用前景.

张玉梅等^[43]率先研究了糖(蔗糖、葡萄糖、木糖、果糖)-离子液体($[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$)双水相对 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的分离回收. 双水相体系形成后, 富含离子液体的上相经过简单的分离后, 即可回收离子液体. 富糖相中较少量的离子液体则可以通过加入乙酸乙酯, 形成上相为乙酸乙酯相, 中间相为离子液体相, 下相为富糖相的三相体系, 来进行分离回收. 离子液体

[C₄mim][BF₄]在不同糖(蔗糖、葡萄糖、木糖、果糖)-离子液体双水相中的回收率分别为 74%、61%、72% 和 64%。这种差别归结为这些糖对离子液体盐析能力的不同。随后, 他们又研究了蔗糖对[C₄mim][BF₄]、[Amim]Br 和 [Amim]Cl 的回收效率^[44], 分别为 74%、65% 和 63%。这是由于离子液体的疏水性以[C₄mim][BF₄] > [Amim]Br > [Amim]Cl 顺序递增, 有利于离子液体与水发生相分离。温度对离子液体的回收率也有重要的影响。结果表明, [C₄mim][BF₄]与蔗糖的相互作用是放热过程, 低温有利于离子液体双水相的形成和离子液体的回收。显然, 糖-离子液体双水相体系为分离回收离子液体提供了更加环境友好的方法。但这些糖的“盐析”能力较弱, 使离子液体的回收率偏低; 而且能够用于回收离子液体的种类较少, 使用的糖的价格较高。

4 聚合物-离子液体双水相

为了避免大量使用无机盐所造成的问题, 我们课题组^[46]率先提出了利用热敏性聚合物聚丙二醇 400 (PPG400)从水中分离回收离子液体[Amim]Cl、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐([C₄mim]Ac)或[C₄mim]Cl的新方法。实验结果表明, 离子液体[Amim]Cl、[C₄mim]Ac 和 [C₄mim]Cl 的回收率分别约为 95%、90% 和 74%。这是由于离子液体的疏水性以[Amim]Cl > [C₄mim]Ac > [C₄mim]Cl 顺序递减, 有利于离子液体与水发生相分离。利用 PPG400 的热敏感特性, 通过加热富聚合物相, 水与聚合物会发生明显的相分离, 从而达到聚合物的分离回收与循环使用的目的。在此基础上, 我们又开发了热敏性聚合物-胆碱类离子液体双水相体系^[47, 48]。研究结果表明, 热敏性聚合物 PPG 400 对胆碱类离子液体的分离能力为: 柠檬酸胆碱 > 草酸胆碱 > 乙醇酸胆碱 > 丙酸胆碱 ≈ 乳酸胆碱 ≈ 乙酸胆碱 > 甲酸胆碱 > 丁酸胆碱^[47]; 对于给定离子液体, PPG 400、PPG1000 和环氧乙烷环氧丙烷聚合物(EOPO)对离子液体的分离能力为: PPG400 > PPG1000 > EO₁₀PO₉₀, 这与聚合物分子量的大小顺序一致, 即聚合物的分子量越小, 其分离能力越强。另外, 在这些热敏性聚合物-胆碱类离子液体双水相体系中, 聚合物和离子液体均无毒、可生物降解、可循环使用, 因此, 该方法是一种绿色的分离回收方法。

5 CO₂ 诱导的离子液体双水相

近期我们课题组的研究表明, 在室温和大气压下, 将 CO₂ 通入离子液体和胺的水溶液中, 则可形成铵盐富集在上相、离子液体富集在下相的双水相。因此, 水溶液中的离子液体可以有效富集; 加热富铵盐溶液并通入 N₂ 或 Ar 气体, 胺可再生并循环使用^[49]。我们选择[C₄mim][BF₄]、N-丁基吡啶四氟硼酸盐([C₄py][BF₄])和 N-丁基吡啶三氟磺酸盐([C₄py][CF₃SO₃])作为代表性的离子液体, 1,2-丙二胺(1,2-PDA)、乙醇胺(MEA)、二乙胺(DEA)、N-甲基乙醇胺(MMEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)和三乙醇胺(TEA)作为代表性的胺(1,2-PDA 和 MEA 是伯胺, DEA 和 MMEA 是仲胺, MDEA 和 TEA 是叔胺), 研究了离子液体和胺的化学结构(图 5)、胺的浓度及体系温度对离子液体回收率的影响。结果(图 6)表明, 对于给定的离子液体, 6 种胺所对应的铵盐对[C₄mim][BF₄]的分离能力为: 1,2-PDA > MEA > DEA > MMEA > MDEA > TEA; 对于给定浓度的 MEA, 3 种离子液体的回收率按照该顺序降低: [C₄mim][BF₄] (98.36%) > [C₄py][BF₄] (80.21%) > [C₄py][CF₃SO₃] (54.35%)。

离子液体的回收率随着胺浓度的增加和体系温度的降低而增大。在优化条件下, 伯胺或仲胺对离子液体的“一步”回收率达到 99%。此外, 从富盐相移取出的胺溶液, 在加热条件下通入 Ar 或 N₂ 后可以简单再生, 然后, 不需要任何分离过程即可直接用于下一步离子液体的回收。显然, CO₂ 诱导的离子液体双水

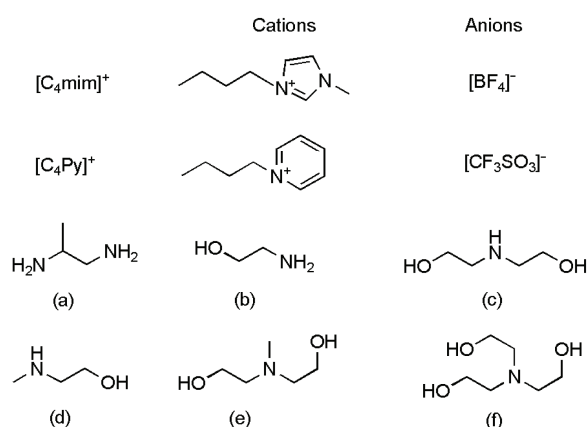


图5 离子液体和胺的化学结构^[49]。(a) 1,2-PDA; (b) MEA; (c) DEA; (d) MMEA; (e) MDEA; (f) TEA

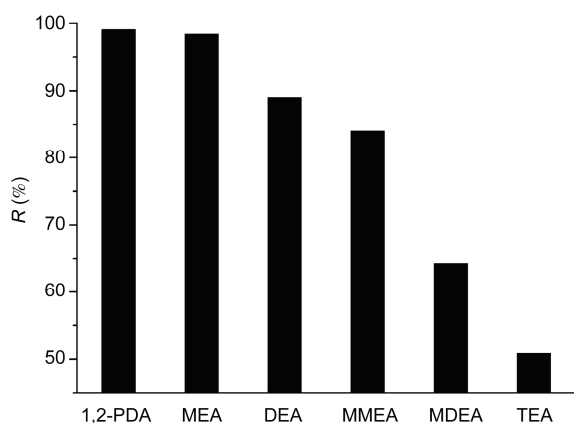


图 6 298.15 K 时, 胺的化学结构对 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 回收率的影响^[49]

相提供了一种更有效、经济和环境友好的回收离子液体的新方法。

6 总结与展望

综合上述分析可以看出, 基于双水相的离子液体分离回收的研究已取得了一系列进展, 但是仍存在很多问题。例如, 利用这种方法只能对高浓度的离子液体进行有效的分离回收, 对于低浓度离子液体的回收效率较低。对于离子液体-无机盐双水相, 无机盐的回收和循环使用也是有待解决的问题, 在双

水相的两相之间, 普遍存在着离子交换的问题, 会造成离子液体与无机盐的交叉污染; 对于离子液体-糖双水相, 虽然排除了离子液体与无机盐的交叉污染, 但离子液体的回收率较低, 且大部分糖的价格较高; 对于离子液体-聚合物双水相, 尽管有利于聚合物的循环使用, 对离子液体的分离效率比含糖双水相高, 但仍需进一步提高。对于 CO_2 诱导的双水相, 也有许多问题有待深入研究。因此, 开发环境友好和价格低廉的离子液体双水相仍是努力的方向。离子液体的最大优点是具有可设计性, 因此可以设计一些功能化离子液体, 从源头上提高离子液体的回收率, 降低离子液体的环境毒性和使用成本。例如, 可以设计一些对环境响应的离子液体如热响应离子液体、磁性离子液体和光响应离子液体等, 通过环境条件的改变(如温度、磁性和光)来调控离子液体的性质, 使离子液体从混合物中分离出来, 从而降低回收成本。此外, 目前所报道的回收离子液体的方法各有优势和缺点, 可以根据离子液体水溶液的特性, 在不同的回收阶段选择一种最佳的回收离子液体的方法。例如, 对于低浓度离子液体的水溶液, 首选能耗较低的电渗析技术。当离子液体溶液被浓缩后, 则可选择双水相体系来回收离子液体。总之, 目前文献中报道的回收离子液体的方法均处于起步阶段, 距工业应用还存在很大的差距。因此, 离子液体分离回收的深入研究将对离子液体的工业应用具有重要的促进作用。

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21133009, 21273062, 21203057)及河南省教育厅科学技术研究重点项目(13A150511)资助, 特此一并致谢。

参考文献

- Martins MAP, Frizzo CP, Moreira DN, Zanatta N, Bonacorso HG. Ionic liquids in heterocyclic synthesis. *Chem Rev*, 2008, 108: 2015–2050
- Han X, Armstrong DW. Impact of ionic liquids in environment and humans: an overview. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1079–1086
- Wang C, Luo H, Jiang D, Li H, Dai S. Carbon dioxide capture by superbase-derived protic ionic liquids. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5978–5981
- King AWT, Asikkala J, Mutikainen I, Jarvi P, Kilpelainen I. Distillable acid-base conjugate ionic liquids for cellulose dissolution and processing. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 6301–6305
- MacFarlane DR, Forsyth M, Howlett PC, Pringle JM, Sun J, Annat G, Neil W, Izgorodina EI. Ionic liquids in electrochemical devices and processes: managing interfacial electrochemistry. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1165–1173
- Pinkert A, Marsh KN, Pang SS, Staiger MP. Ionic liquids and their interaction with cellulose. *Chem Rev*, 2009, 109: 6712–6728
- Ranke J, Stolte S, Stormann R, Arning J, Jastorff B. Design of sustainable chemical product: the example of ionic liquids. *Chem Rev*, 2007, 107: 2183–2206
- Coleman D, Gathergood N. Biodegradation studies of ionic liquids. *Chem Soc Rev*, 2010, 39: 600–637
- Matzke M, Stolte S, Arning U, Uebers U, Filser J. Imidazolium based ionic liquids in soils: effects of the side chain length on wheat

- (*Triticum aestivum*) and cress (*Lepidium sativum*) as affected by different clays and organic matter. *Green Chem*, 2008, 10: 584–591
- 10 Studzinska S, Kowalkowski T, Buszewski B. Study of ionic liquid cations transport in soil. *J Hazard Mater*, 2009, 168: 1542–1547
- 11 Jungnickel C, Mrozik W, Markiewicz M, Luczak J. Fate of ionic liquids in soils and sediments. *Curr Org Chem*, 2011, 15: 1928–1945
- 12 Appetecchi GB, Scaccia S, Tizzani C, Alessandrini F, Passerini S. Synthesis of hydrophobic ionic liquids for electrochemical applications. *J Electrochem Soc*, 2006, 153: A1685–A1691
- 13 Scurto AM, Aki SNVK, Brennecke JF. Carbon dioxide induced separation of ionic liquids and water. *Chem Commun*, 2003: 572–573
- 14 Peng XM, Hu YF, Liu YS, Jin CW, Lin HJ. Separation of ionic liquids from dilute aqueous solutions using the method based on CO₂ hydrates. *J Nat Gas Chem*, 2010, 19: 81–85
- 15 Zhang ZF, Wu WZ, Gao HX, Han BX, Wang B, Huang Y. Tri-phase behavior of ionic liquid-water-CO₂ system at elevated pressures. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 5051–5055
- 16 Wang XL, Nie Y, Zhang XP, Zhang SJ, Li JW. Recovery of ionic liquids from dilute aqueous solutions by electrodialysis. *Desalination*, 2012, 285: 205–212
- 17 Gutowski KE, Broker GA, Willauer HD, Huddleston JG, Swatloski RP, Holbrey JD, Rogers RD. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6632–6633
- 18 Wang HY, Wang JJ, Fan MH. Extraction of ionic liquids from aqueous solutions by humic acid: an environmentally benign, inexpensive and simple procedure. *Chem Commun*, 2012, 48: 392–394
- 19 Kröckel J, Kragl U. Nanofiltration for the separation of non-volatile products from solutions containing ionic liquids. *Chem Eng Technol*, 2003, 26: 1166–1168
- 20 Fernández J, Bartel R, Bottin-Weber U, Stolte S, Thöming J. Recovery of ionic liquids from wastewater by nanofiltration. *J Membra Sci Technol*, 2011, doi:10.4172/2155-9589.S4-001
- 21 He CY, Li SH, Liu HW, Li KA, Liu F. Extraction of testosterone and epitestosterone in human urine using aqueous two-phase systems of ionic liquid and salt. *J Chromatogr A*, 2005, 1082: 143–149
- 22 Bridges NJ, Gutowski KE, Rogers RD. Investigation of aqueous biphasic systems formed from solutions of chaotropic salts with kosmotropic salts (salt-salt ABS). *Green Chem*, 2007, 9: 177–183
- 23 Trindade JR, Visak ZP, Blesic M, Marrucho IM, Coutinho JAP, Canongia Lopes JN, Rebelo LPN. Salting-out effects in aqueous ionic liquid solutions: cloud-point temperature shifts. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4737–4741
- 24 Li SH, He CY, Liu HW, Li KA, Liu F. Ionic liquid-based aqueous two-phase system, a sample pretreatment procedure prior to high-performance liquid chromatography of opium alkaloids. *J Chromatogr B*, 2005, 826: 58–62
- 25 Neves CMSS, Ventura SPM, Freire MG, Marrucho IM, Coutinho JAP. Evaluation of cation influence on the formation and extraction capability of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 5194–5199
- 26 Ventura SPM, Neves CMSS, Freire MG, Marrucho IM, Oliveira J, Coutinho JAP. Evaluation of anion influence on the formation and extraction capacity of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 9304–9310
- 27 Li ZY, Pei YC, Wang HY, Fan J, Wang JJ. Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes. *Trends Anal Chem*, 2010, 29: 1336–1346
- 28 Freire MG, Claudio FM, Araujo JMM, Coutinho JAP, Marrucho IM, Lopesac JNC, Rebelo LPN. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4966–4995
- 29 Pei YC, Wang JJ, Liu L, Wu K, Zhao Y. Liquid-Liquid equilibria of aqueous biphasic systems containing selected imidazolium ionic liquids and salts. *J Chem Eng Data*, 2007, 52: 2026–2031
- 30 Pei YC, Wang JJ, Wu K, Xuan XP, Lu XJ. Ionic liquid-based aqueous two-phase extraction of selected proteins. *Sep Purif Technol*, 2009, 64: 288–295
- 31 Li ZY, Pei YC, Liu L, Wang JJ. (Liquid + liquid) equilibria for (acetate-based ionic liquids + inorganic salts) aqueous two-phase systems. *J Chem Thermodynamics*, 2010, 42: 932–937
- 32 Wu CZ, Wang JJ, Li ZY, Jing J, Wang HY. Relative hydrophobicity between the phases and partition of cytochrome-c in glycine ionic liquids aqueous two-phase systems. *J Chromatogr A*, 2013, 1305: 1–6
- 33 Wu CZ, Wang JJ, Wang HY, Pei YC, Li ZY. Effect of anionic structure on the phase formation and hydrophobicity of amino acid ionic liquids aqueous two-phase systems. *J Chromatogr A*, 2011, 1218: 8587–8593

- 34 Pei YC, Li ZY, Liu L, Wang JJ, Wang HY. Selective separation of protein and saccharides by ionic liquids aqueous two-phase systems. *Science China Chem*, 2010, 53: 1554–1560
- 35 Deng YF, Long T, Zhang DL, Chen J, Gan SC. Phase diagram of [Amim]Cl + salt aqueous biphasic systems and its application for [Amim]Cl recovery. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 2470–2473
- 36 Li CX, Han J, Wang Y, Yan YS, Pan JM, Xu XH, Zhang ZL. Phase behavior for the aqueous two-phase systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and kosmotropic salts. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 1087–1092
- 37 Neves CMSS, Freire MG, Coutinho JAP. Improved recovery of ionic liquids from contaminated aqueous streams using aluminium-based salts. *RSC Advances*, 2012, 2: 10882–10890
- 38 Zhang YQ, Zhang SJ, Chen YH, Zhang JM. Aqueous biphasic systems composed of ionic liquid and fructose. *Fluid Phase Equilib*, 2007, 257: 173–176
- 39 Chen YH, Meng YS, Zhang SM, Zhang Y, Liu XW, Yang J. Liquid-liquid equilibria of aqueous biphasic systems composed of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + sucrose/maltose + water. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 3612–3616
- 40 Chen YH, Wang YG, Cheng QY, Liu XL, Zhang SJ. Carbohydrates-tailored phase tunable systems composed of ionic liquids and water. *J Chem Thermodyn*, 2009, 41: 1056–1059
- 41 Chen YH, Zhang SJ. Phase behavior of (1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + 6-(Hydroxymethyl)oxane-2,3,4,5-tetrol + water). *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 278–282
- 42 Wu B, Zhang YM, Wang HP. Phase behavior for ternary systems composed of ionic liquid + saccharides + water. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6426–6429
- 43 Wu B, Zhang YM, Wang HP. Aqueous biphasic systems of hydrophilic ionic liquids + sucrose for separation. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 983–985
- 44 Wu B, Zhang YM, Wang HP, Yang LL. Temperature dependence of phase behavior for ternary systems composed of ionic liquid + sucrose + water. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 13163–13165
- 45 Freire MG, Louros CLS, Rebelo LPN, Coutinho JAP. Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications. *Green Chem*, 2011, 13: 1536–1545
- 46 Wu CZ, Wang JJ, Pei YC, Wang HY, Li ZY. Salting-out effect of ionic liquids on poly(propylene glycol) (PPG): formation of PPG + ionic liquid aqueous two-phase systems. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 5004–5008
- 47 Li ZY, Liu XX, Pei YC, Wang JJ. Design of environmentally friendly ionic liquids aqueous two-phase systems for the efficient and high activity extraction of proteins. *Green Chem*, 2012, 14: 2941–2950
- 48 Liu XX, Li ZY, Pei YC, Wang HY, Wang JJ. (Liquid+liquid) equilibria for (cholinium-based ionic liquids + polymers) aqueous two-phase systems. *J Chem Thermodyn*, 2013, 60: 1–8
- 49 Xiong DZ, Wang HY, Li ZY, Wang JJ. Recovery of ionic liquids with aqueous two-phase systems induced by carbon dioxide. *ChemSusChem*, 2012, 5: 2255–2261

The research progress in the recovery of ionic liquids by using ionic liquid-based aqueous two-phase systems

WANG HuiYong, LI ZhiYong, WANG JianJi*

Collaborative Innovation Center of Henan Province for Green Manufacturing of Fine Chemicals; Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education; School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

*Corresponding author (email: Jwang@henannu.edu.cn)

Abstract: The investigation on the separation and recovery of ionic liquids from water would be of great importance in reducing environmental impact of ionic liquids, enhancing their utilization efficiency, decreasing their industrial cost and promoting their industrial application. In this review, we focused our attention on the research progress in the recovery of ionic liquids by using salt + ionic liquid aqueous two-phase systems, sugar + ionic liquid aqueous two-phase systems, polymer + ionic liquid aqueous two-phase systems, and carbon dioxide induced aqueous two-phase systems. The main influence factors on the recovery of the ionic liquids were analyzed, and advantages and disadvantages of different ionic liquid aqueous two-phase systems were evaluated. The development in the ionic liquid recovery was prospected and the challenges were stressed.

Keywords: ionic liquids, recovery and separation, ionic liquid-based aqueous two-phase systems, phase diagram