



离子液体与5-羟甲基糠醛及其衍生物分离的研究进展

王慧勇, 李志勇, 王键吉*

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

* 联系人, E-mail: jwang@htu.edu.cn

2024-07-11 收稿, 2024-08-09 修回, 2024-08-19 接受, 2024-08-21 网络版发表

国家自然科学基金(22273017)和河南省自然科学基金(242300421206)资助

摘要 将可再生的生物质转化为高附加值的燃料和化学品, 不仅能有效减轻现代社会对不可再生化石资源的过度依赖, 还展示出极其广阔的应用前景. 在这些生物质衍生的化学品中, 5-羟甲基糠醛(5-HMF)是一类非常重要的平台化合物, 可以进一步转化为各种高附加值的衍生物. 近年来, 研究者开发了用于生产5-HMF及其衍生物的高效离子液体溶剂/催化体系, 在离子液体催化生物质高效制备5-HMF及其衍生物的研究方面取得了重要进展. 然而, 如何将5-HMF及其衍生物从不同的离子液体体系中高效分离出来是尚待解决的技术瓶颈. 为了促进这方面的研究, 本文系统地综述了5-HMF及其衍生物与离子液体分离的最新研究进展, 利用分配系数、吸附容量、分离选择性和循环利用效率等重要参数重点评价了液-液萃取、直接沉淀、吸附、纳滤、超临界CO₂技术、间接蒸馏和升华技术的应用及其分离机理. 最后, 概要分析了目前尚待研究的主要问题, 旨在为生物质精炼过程中5-HMF及其衍生物的选择性和经济性分离提供有益的参考.

关键词 5-羟甲基糠醛, 离子液体, 分离方法, 影响因素

煤、石油和天然气等化石资源, 作为当今世界发展的主要支柱, 提供了约86%的能源和96%的有机化学品^[1]. 然而, 近年来, 随着这些化石资源储量的逐渐枯竭和价格的不断上涨, 探索和开发能够替代它们的可再生资源已变得至关重要^[2,3]. 目前, 生物质因其广泛的来源、丰富的储量以及相对较低的价格, 正日益受到人们的关注^[4,5]. 在国内外科学界和工业界中, 利用生物质生产能源和化学品已成为前沿研究领域, 特别是5-羟甲基糠醛(5-HMF)及其衍生物的制备, 更是吸引了众多目光^[2,6]. 在许多生物质衍生的化学物质中, 由碳水化合物脱水制备的5-HMF及其衍生物(5-羟甲基糠, HFCA; 2,5-呋喃二羧酸, FDCA; 2,5-二羟基甲基呋喃, DHMF; 2,5-呋喃二甲酸, FDCA; 2,5-二甲基呋喃, DMF; 2,5-呋喃二甲醛, FDC等, 化学结构见图1(a))是极具价

值的平台化合物. 这些化合物不但用做制备乙酰丙酸酯类、烃类、呋喃类液体燃料的原料^[6-9], 而且在溶剂、医药中间体和聚酯类材料的制造中发挥着重要作用^[10], 展示了极其广泛的应用潜力和前景. 在传统的方法中, 5-HMF及其衍生物大多数是在水或有机溶剂中制备的. 水, 因其环保无污染且成本经济的特点, 被广泛认可为最理想的化学反应溶剂^[11]. 然而, 值得注意的是, 当5-HMF处于水中时, 它易于发生进一步的水合反应, 这一过程会不可避免地产生诸如甲酸和乙酰丙酸等副产物, 从而显著降低5-HMF的产率^[12,13]. 尽管有机溶剂(如二甲亚砜、*N,N*-二甲基乙酰胺和*N,N*-二甲基甲酰胺等)在控制副产物生成方面表现出一定的效果^[14], 但它们的高沸点特性却极大地增加了5-HMF分离和提纯的复杂性, 并且这些溶剂的应用还有可能导致不可

引用格式: 王慧勇, 李志勇, 王键吉. 离子液体与5-羟甲基糠醛及其衍生物分离的研究进展. 科学通报, 2025, 70: 4438–4450

Wang H Y, Li Z Y, Wang J J. Recent progress in the separation of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives from ionic liquids (in Chinese). Chin Sci Bull, 2025, 70: 4438–4450, doi: [10.1360/TB-2024-0749](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0749)

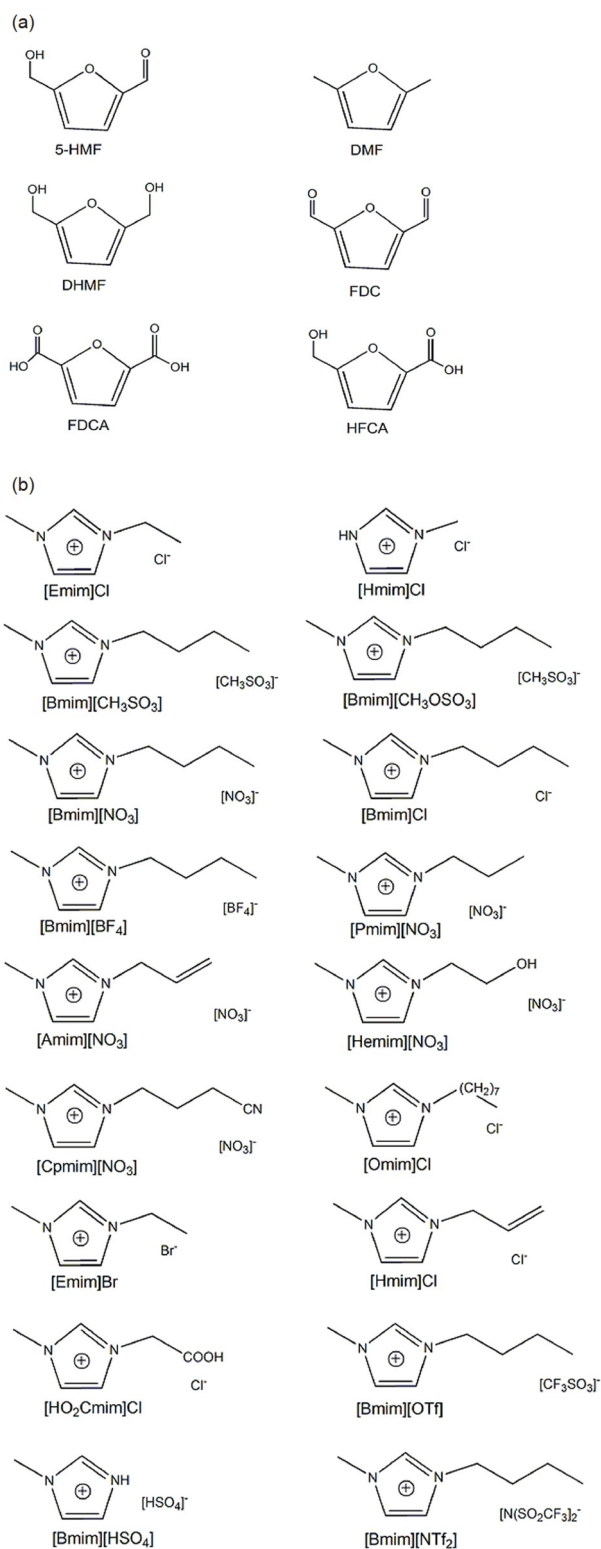


图1 化合物的结构示意图。(a) 5-HMF及其衍生物的结构。(b) 离子液体结构

Figure 1 The structural diagram of the compounds. (a) The structure of 5-HMF and its derivatives. (b) The structure of ionic liquids

忽视的环境污染风险。离子液体具有较低的熔点、可以忽略的挥发性、较高的热稳定性、较强的溶解能力、较低的毒性和结构可调节性等优良的物理化学性质^[15]，为其在5-HMF及其衍生物的制备提供了新的机遇(本文涉及的离子液体结构见图1(b))。2007年，Zhao等人^[2]在氯化1-乙基-3-甲基咪唑盐([Emim]Cl)离子液体中以葡萄糖为原料和二氯化铬作为催化剂，在100℃下反应3 h，5-HMF的产率高达70%，首次实现了对葡萄糖的高效转化，远远超过之前其他方法利用葡萄糖生产5-HMF的产率。随后，离子液体在由碳氢化合物制备5-HMF及其衍生物中的应用引起了广泛关注，并取得了丰硕的研究成果^[16-22]。在上述化学过程中，离子液体不仅展现出了其作为绿色反应溶剂和/或催化剂的潜力，而且特有的性质还能显著抑制不必要的副反应，从而显著提升5-HMF及其衍生物的产率，表现出卓越的性能。

但是，如何实现产物5-HMF及其衍生物与离子液体的高效分离和反应介质的循环利用，成为其工业应用的主要瓶颈之一。为了更好地了解5-HMF分离的研究现状，促进这一难题的解决，本文首先系统地总结了离子液体与5-HMF及其衍生物分离的各种方法，利用分配系数、吸附容量、分离选择性和回收效率等重要参数重点对这些方法进行了评价，讨论了分离机理。然后，提出了尚待研究的主要问题，希望为研究高选择性和经济性的5-HMF分离技术提供有益的参考。

1 液-液萃取法

液-液萃取法是基于溶质在两个不相溶溶剂之间的亲和力的差异来实现分离的方法。当系统处于液-液平衡时，溶质将主要分布在与其具有最强亲和力的液相中，它们的分离效率由分配系数给出。分配系数是指在一定温度下，达到分配平衡时溶质在两种互不相溶的溶剂中的浓度之比。Moreau等人^[23]采用氯化1-*H*-3-甲基咪唑([Hmim]Cl)作为催化剂和溶剂对果糖和蔗糖进行催化脱水生成5-HMF，随后采用乙醚分批或连续萃取，可把5-HMF完全萃取出来。用乙醚连续萃取8 h，离子液体重复使用5次后，5-HMF的收率仍有82%。Su等人^[24]采用双金属氯化物作催化剂，降解纤维素来制备5-HMF。在100℃的条件下用甲基异丁基酮(MIBK)对5-HMF进行了3次萃取(每次8 h)，且每次的萃取率均超过90%。虽然在一些文献中使用了有机溶剂来从离子液体中有效分离5-HMF，但现有的这种方法仍面临着一些

问题,包括循环溶剂的大量使用(由于分配系数较低)以及萃取时间较长(通常在8~24 h之间),这些都在一定程度上限制了其工业应用的效率和可行性.为了认识分配系数低的主要原因,本课题组^[25,26]研究了常用离子液体的阴、阳离子结构对5-HMF相互作用的影响.结果表明,在离子液体/5-HMF体系中离子液体的阳离子与5-HMF之间存在一定程度的 σ -或 π -色散相互作用和范德华相互作用.然而,5-HMF中O-H的质子与离子液体阴离子形成的氢键是离子液体相与5-HMF的主要作用力.离子液体阴离子与5-HMF形成氢键能力的顺序如下: $[\text{CH}_3\text{COO}]^-$, $[\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}]^-$ $>$ $[\text{HSO}_4]^-$ $>$ $[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ $>$ $[\text{NO}_3]^-$ $>$ $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$ $>$ $[\text{CH}_3\text{OSO}_3]^-$ $>$ $[\text{OTf}]^-$ $>$ $[\text{BF}_4]^-$ ^[25].当使用1,4-二氧六环作为萃取剂时,离子液体的阴离子与5-HMF的氢键相互作用越强,5-HMF在1,4-二氧六环-离子液体两相体系中的分配系数越小.因此,从离子液体中分离5-HMF的主要困难是由5-HMF和离子液体的阴离子之间的强氢键作用引起的.在这种情况下,有三个问题需要深入考虑:(1)哪些有机溶剂可以作为萃取剂从离子液体中分离5-HMF?(2)哪些萃取剂是从离子液体中分离5-HMF的理想选择?(3)离子液体的结构如何影响萃取效率?

针对第一个问题,如果离子液体的阴离子具有强的氢键受体(HBA)特性,那么含有氢键供体的有机溶剂将无法作为有效的萃取剂来使用.这是因为含有氢键供体的有机溶剂与离子液体的阴离子之间能够形成较强的氢键作用,从而导致有机溶剂溶于离子液体中,使其无法有效地从离子液体中萃取5-HMF.然而,对于那些含有氢键受体的有机溶剂来说,它们则可以用作萃取剂,因为它们不会与离子液体的阴离子形成强烈的氢键作用,从而能够更有效地从离子液体中分离出5-HMF^[27].相反地,若离子液体的阴离子展现出较弱的氢键受体(HBA)特性,则含有HBA的溶剂不适宜作为萃取剂应用;反之,含有氢键供体的溶剂能与该离子液体形成不相溶的两相体系.值得注意的是,由弱HBA阴离子构成的离子液体对碳水化合物的溶解能力较弱,因此它们并不适合用于5-HMF的生产过程.对于第二个问题,这将是一个更难的问题.由强HBA阴离子组成的离子液体中,该离子液体能够与5-HMF形成非常强烈的氢键作用.为了从该离子液体中有效萃取5-HMF,我们则需要打破这种强大的氢键结合.因此,理想的萃取剂应当与5-HMF之间具有更强的氢键作用,从而削弱离子液体阴离子与5-HMF之间的氢键作用,并促进

5-HMF转移到萃取剂中,从而含有强氢键受体的溶剂便成为了理想的萃取剂选择.为了验证上述观点,Stark等人^[27]采用了一系列有机溶剂从 $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ 离子液体中萃取5-HMF.结果表明,与甲醇、乙醇和正丁醇相比,四氢呋喃、甲基异丁基酮、乙酸丁酯等具有较强HBA的溶剂能够完成 $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ 中5-HMF的萃取,与上述观点一致.同样地,乙酸乙酯、乙二醇二甲基烯也能够从离子液体(氯化1-丁基-3-甲基咪唑,氯化四乙基铵和溴化四乙基铵)中萃取5-HMF^[28,29].

对于第三个问题,本课题组^[30]采用萃取实验、红外光谱和核磁共振等技术系统地研究了离子液体的结构和溶剂的性质对离子液体中5-HMF萃取效率的影响.研究表明,在从1-丁基-3-甲基咪唑甲基磺酸盐 $([\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{OSO}_3])$ 离子液体中萃取5-HMF的实验中,不同有机溶剂的萃取效率按照以下顺序递减:四氢呋喃(17.1%) $>$ 甲基异丁基酮(14.1%) $>$ 琥珀酸二乙酯(10.7%) $>$ 乙酸乙酯(8.6%) $>$ 乙酸丁酯(7.3%) $>$ 甲基叔丁基醚(3.3%).该顺序恰好与这些溶剂的氢键受体能力(可用 β 值表示)强弱顺序相一致(四氢呋喃(0.55) $>$ 甲基异丁基酮(0.48) $>$ 琥珀酸二乙酯(0.46) $>$ 乙酸乙酯(0.45) $>$ 乙酸丁酯(0.43)),表明氢键受体能力越强的溶剂对5-HMF的萃取率越高,这一结论与文献^[27]报道的实验结果相一致.有趣的是,5-HMF在萃取剂和离子液体之间的分配系数(K)与溶剂的 β 值存在近似线性关系(图2(a), (b)),表明离子液体的阴离子结构对离子液体中5-HMF的萃取率具有显著且重要的影响^[30].例如,四氢呋喃对具有不同阴离子的咪唑类离子液体中5-HMF的萃取率随1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ (22.3%) $>$ $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{SO}_3]$ (19.4%) $>$ $[\text{Bmim}][\text{CH}_3\text{OSO}_3]$ (17.1%) $>$ 1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐 $[\text{Bmim}][\text{NO}_3]$ (16.3%) $>$ $[\text{Bmim}]\text{Cl}$ (15.1%)顺序降低(图2(c)).该顺序恰好与离子液体的 β 值大小顺序相反.这些结果表明,可与5-HMF形成较弱氢键的离子液体具有更高的5-HMF萃取效率.同样地,四氢呋喃对具有不同阳离子结构的咪唑类离子液体中5-HMF的萃取率以1-羟乙基-3-甲基咪唑硝酸盐 $[\text{Hemim}][\text{NO}_3]$ (44.2%) $>$ 1-腈丙基-3-甲基咪唑硝酸盐 $[\text{Cpmim}][\text{NO}_3]$ (34.5%) $>$ 1-丙基-3-甲基咪唑硝酸盐 $[\text{Pmim}][\text{NO}_3]$ (28.5%) $>$ 1-烯丙基-3-甲基咪唑硝酸盐 $[\text{Amim}][\text{NO}_3]$ (20.4%)顺序降低(图2(d)).该结果表明,离子液体阴、阳离子之间较强的相互作用降低了5-HMF与离子液体阴离子之间的氢键作用,使离子液体与5-HMF的分离变得更容易.此外,对于涉及水不溶性离

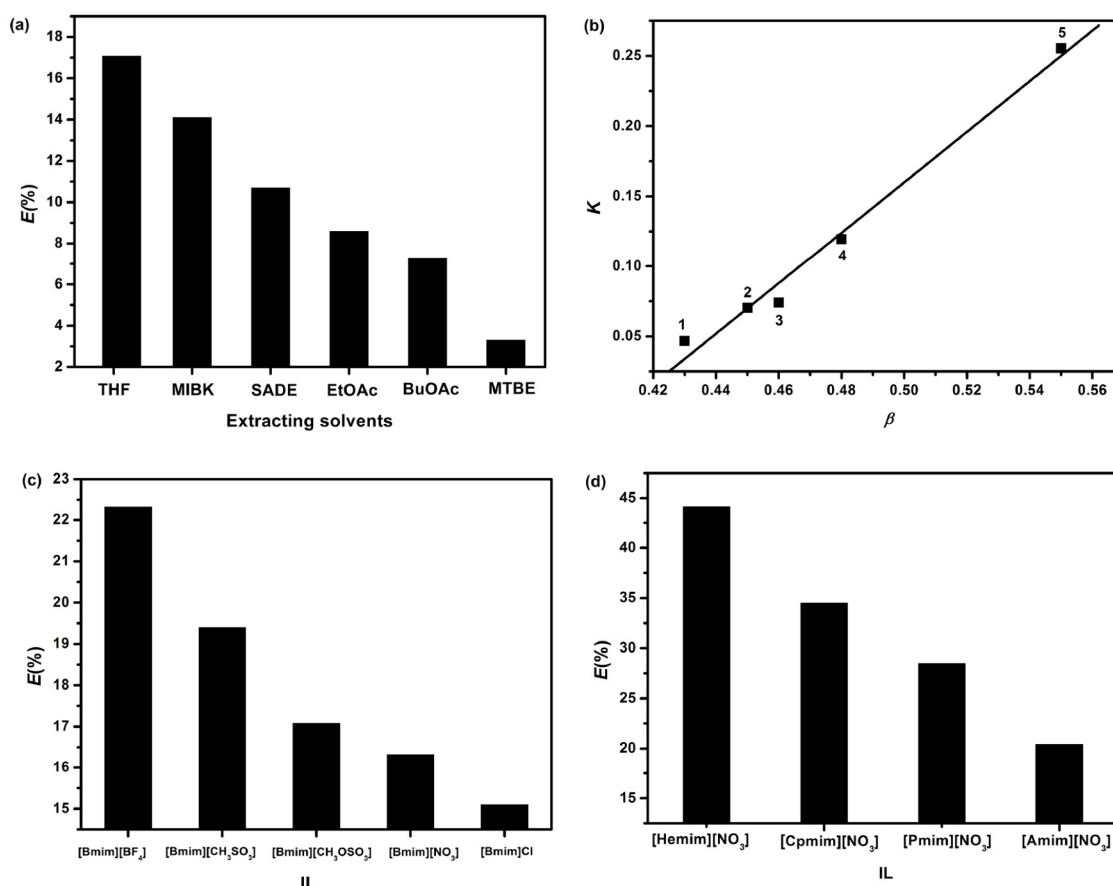


图2 在25°C下, 离子液体和萃取剂对5-HMF的萃取性能. (a) 不同萃取剂对[Bmim][CH₃OSO₃]中5-HMF的萃取效率. (b) 5-HMF在萃取剂和[Bmim][CH₃OSO₃]之间的分配系数与萃取剂 β 值的线性关系: 1, 乙酸丁酯; 2, 乙酸乙酯; 3, 琥珀酸二乙酯; 4, 甲基异丁基酮; 5, 四氢呋喃. 离子液体的阴离子类型(c)和阳离子结构(d)对四氢呋喃从离子液体中萃取5-HMF效率的影响^[30]

Figure 2 The extraction performance of 5-HMF by ionic liquids and extracting solvents at 25°C. (a) The extraction efficiency of 5-HMF from [Bmim][CH₃OSO₃] by different extracting solvents. (b) Linear relationship of the partition coefficients of 5-HMF between extracting solvent phase and [Bmim][CH₃OSO₃] with β -values of extracting solvents: 1, butyl acetate; 2, ethyl acetate; 3, diethyl succinate; 4, methyl isobutyl ketone; 5, tetrahydrofuran. The effect of anion type (c) and cation structure (d) of ionic liquids on the extraction efficiency of 5-HMF from ionic liquids by tetrahydrofuran^[30]

子液体的反应(如1-癸基-3-甲基咪唑三氟甲烷磺酸盐[Dmim][CF₃SO₃]), 我们可以使用水而不使用有机溶剂来萃取5-HMF, 实现5-HMF与离子液体的分离^[31].

然而, 在单次萃取过程中, 5-HMF的分配系数和萃取效率仍然较低. Zhou等人^[32]提出并实施了一种新颖的溶剂介导策略来解决该问题. 引入了乙醇作为氢键供体, 尽管它自身不能直接用于5-HMF的萃取, 但它能够与离子液体的阴离子发生较强的氢键作用. 通过这种作用, 乙醇能够成功削弱离子液体与5-HMF之间的氢键结合, 从而显著促进了5-HMF从离子液体中转移到萃取剂中^[32]. 有趣的是, 这种促进作用与5-HMF、乙醇和离子液体的摩尔比密切相关. 也就是说, 只有当离子液体的自由阴离子被乙醇分子完全溶剂化时, 多余

的乙醇分子才能与5-HMF键合的离子液体阴离子相互作用. 此时, 5-HMF才能有效地从离子液体中释放出来, 并被萃取剂萃取. 令人惊奇的是, 当以MIBK作为萃取剂从[Bmim]Cl中分离5-HMF时(摩尔比MIBK:[Bmim]Cl = 0.5:1), 如果将当量的乙醇加入[Bmim]Cl中, 5-HMF的分配系数是不添加乙醇时分配系数的10倍^[32]. 此外, 需要特别指出的是, 除了对从离子液体中萃取5-HMF有积极的促进作用外, 乙醇的加入还可以大大降低[Bmim]Cl的黏度. 因此, 如果使用乙醇和[Bmim]Cl的混合物作为反应溶剂, 其黏度的降低可以提高5-HMF生产过程中的传热和传质速率以及随后5-HMF的萃取速率, 这也在一定程度上有助于提高5-HMF的生产效率. 上述结果可以扩展到其他具有与乙醇类似的

氢键供体溶剂, 如甲醇、异丙醇和水^[32~34]. 此外, 由于这些溶剂的沸点较低, 它们很容易地通过蒸馏从离子液体中回收和利用.

2 原位萃取法

与传统的液-液萃取方法相比, 原位萃取法通常与两相反应体系结合使用(图3(a)). 其中, 首先在离子液体体系中生产5-HMF, 然后产物自动转移到与离子液体不互溶的有机溶剂(如MIBK、四氢呋喃、乙酸乙酯和乙腈)中^[6]. 两相体系的使用不仅抑制了5-HMF的进一步分解和聚合, 还提高了5-HMF的选择性和产率^[35](表1). 从单相离子液体系统萃取5-HMF的相应萃取剂也适用于原位萃取5-HMF. 因此, 恰当萃取剂的选用将会有效地提升离子液体体系中5-HMF的生产效率. 同

时, 原位生成的5-HMF的有效分离将促进高浓度碳水化合物化合物的转化. 例如, 早在2012年, Yi等人^[36]使用1-辛基-3-甲基咪唑氯化物([Omim]Cl)和乙酸乙酯的混合物作为两相反应溶剂, 以氟化铬作为催化剂, 将木薯根转化为5-HMF, 在120°C实现了52.6%的产率. Zhang等人^[37]使用以三氯化铬为催化剂的[Bmim]Cl/甲苯两相体系将微晶纤维素转化为5-HMF, 在130°C时产率达到55%, 这与160°C单相体系中的结果相当. 尽管一些离子液体-有机溶剂两相体系能够将多糖化合物有效地转化为5-HMF, 但是其单批量生产的效率较低. 目前, 在大多数研究工作中, 离子液体体系中碳水化合物原料的浓度在10 wt%左右或更低, 这限制了其实际生产效率. 因此, 研究者开发了利用离子液体中高浓度碳水化合物原料生产5-HMF的两相体系^[29,38,39]. 例如, 一种

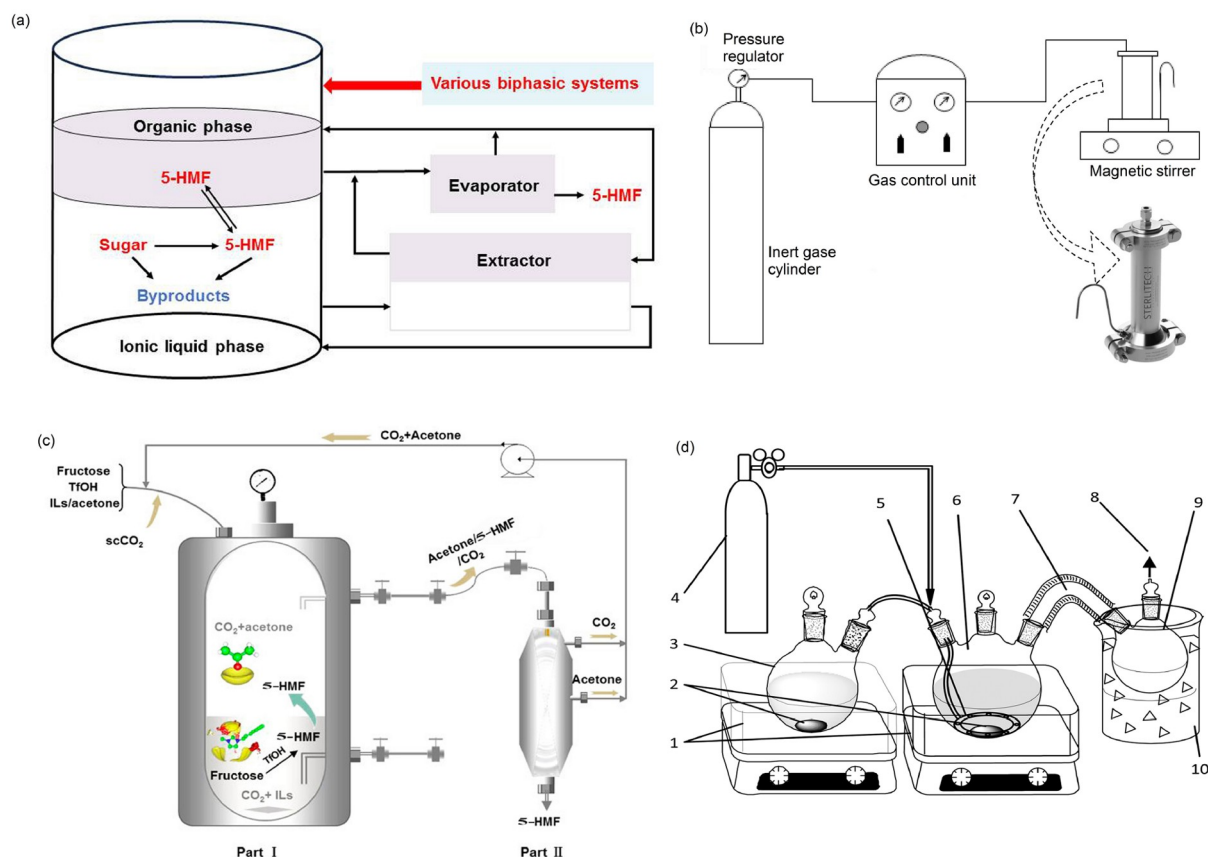


图3 (网络版彩色)各种分离方法的示意图。(a)两相体系中5-HMF的原位萃取^[6]。(b)膜纳滤实验装置示意图^[40]。(c)可切换双相反应/分离耦合系统示意图^[41]。(d)果糖和葡萄糖脱水的真空反应蒸馏实验装置代码^[42]: 1, 油浴加热器; 2, 磁性转子; 3, 蒸汽发生用两颈烧瓶; 4, 氮气瓶; 5, 环形气体分配器; 6, 三颈烧瓶; 7, 带保温套的连接管; 8, 真空泵; 9, 产品收集用双颈烧瓶; 10, 冰浴

Figure 3 (Color online) The schematic diagram of various separation methods. (a) *In-situ* extraction of 5-HMF in biphasic systems^[6]. (b) Schematic diagram for membrane nanofiltration experimental set up^[40]. (c) Schematic diagram of switchable biphasic reaction/separation coupling system^[41]. (d) Experimental set-up for the vacuum reactive distillation of the fructose and glucose dehydrations^[42]. Codes: 1, oil bath heater; 2, magnetic rotor; 3, two-neck flask for vapor generation; 4, nitrogen cylinder; 5, ring-type gas distributor; 6, three-neck flask; 7, connector with heat keeping jacket; 8, to vacuum oil pump; 9, two-neck flask for product collection; 10, ice bath

表 1 原位萃取法分离5-HMF

Table 1 The separation of 5-HMF via *in-situ* extraction method

离子液体相	有机相	催化剂	分离产率(%)	参考文献
[Omim]Cl	乙酸乙酯	CrF ₃	52.6	[36]
[Bmim]Cl	甲苯	CrCl ₃	55	[37]
[Emim]Br	乙二醇二甲醚	SnCl ₄	65.7	[38]
[Bmim]Cl	乙二醇二甲醚	CrCl ₃	56	[29]
[Hemim]Cl	乙酰丙酸乙酯	CrCl ₃	82	[39]
[Amim]Cl	异丙醇	Biochar-Mg-Sn	63.57	[33]
[Amim]Cl	二甲亚砜	Biochar-Mg-Sn	63.36	[33]
[Amim]Cl	碳酸二甲酯	Biochar-Mg-Sn	59.57	[33]
[Amim]Cl	四氢呋喃	Biochar-Mg-Sn	58.36	[33]
[Amim]Cl	甲基异丁基酮	Biochar-Mg-Sn	55.57	[33]
[Bmim]Cl	丁酸乙酯	CrCl ₃	41.95	[43]
H ₂ O-[Bmim]Cl	甲基异丁基酮	AlCl ₃	70	[44]

由乙二醇二甲醚或碳酸二甲酯作为萃取相、溶解部分乙二醇二甲醚或碳酸二甲酯的[Emim]Br/SnCl₄作为反应相组成的两相体系可用于由高浓度碳水化合物(相对于离子液体为80 wt%)生产5-HMF, 生产过程中5-HMF被转移到萃取相中. 该两相系统可以获得与单相系统相当或略高于单相系统的5-HMF产率(49.0%~65.7%), 还促进了5-HMF从反应体系中的分离^[38]. Zhang及合作者^[29]开发了一种离子液体-有机物-水三组分两相体系用于高浓度葡萄糖催化转化为5-HMF. 在该体系中, 乙二醇二甲醚(GDE)作为萃取相, 而[Bmim]Cl/CrCl₃/葡萄糖/GDE/适量的水作为反应相. 在相同条件下, 5-HMF在[Bmim]Cl-GDE-H₂O两相体系中的产率是[Bmim]Cl/CrCl₃/葡萄糖单相体系反应的2倍. 重要的是, 乙二醇二甲醚相中含有约56%的5-HMF, 而没有可检测到的离子液体或碳水化合物的污染. 在这里, GDE具有多种功能: 作为氢键受体, 它对5-HMF表现出优异的萃取性能; 由于它的低沸点和在离子液体中合适的饱和溶解度, 在离子液体相中观察到了持续的GDE鼓泡现象, 促进了反应中5-HMF的相间传质速率; 同时, GDE介导[Bmim]Cl相的黏度显著降低. 此外, 三元体系中适量水的存在提高了5-HMF的萃取效率(由21.4%提升到37.9%), 也降低了[Bmim]Cl/葡萄糖混合物的黏度. 该结果证明了离子液体-有机物-水三元双相体系具有高的5-HMF生产率和分离效率. 同样地, Li及合作者^[39]采用[Emim]Cl或[Hemim]Cl与不同有机溶剂(乙酰丙酸乙酯、乙酰丙酸甲酯、甲基异丁基酮、叔丁基甲基醚和乙二醇二甲醚)形成的两相体系将高浓度的果

糖或葡萄糖转化为5-HMF, 其中在[Hemim]Cl-乙酰丙酸乙酯两相体系中果糖和葡萄糖转化为5-HMF的产率分别为82%和70%, 这明显优于先前报道的催化高浓度碳水化合物制备5-HMF的研究结果, 为在离子液体中精炼生物质的工艺设计提供了有用的信息.

3 直接沉淀法

直接沉淀法是在反应体系中直接得到反应产物并进行纯化的简单方法, 在这种情况下, 目标产物的溶解度起着至关重要的作用. 通过改变体系的温度或添加抗溶剂, 可以从溶剂中以不溶性固体的形式将目标化合物分离出来. 例如, Wang及合作者^[45]构建了以离子液体[HO₂Cmim]Cl作为催化剂和异丙醇作为溶剂的热响应反应体系用于果糖脱水合成5-HMF. 当反应完成后, 将溶液冷却至室温, [HO₂CMIm]Cl便从异丙醇中沉淀出来, 实现了[HO₂CMIm]Cl与5-HMF的分离, 5-HMF的分离产率为91.2%. 这主要是因为[HO₂CMIm]Cl在异丙醇中的溶解度与温度有关, 在适合果糖脱水的温度范围内(高于80°C)与异丙醇混溶, 而在低温度下不溶. Ghatta等人^[46]通过向反应系统中加水将2, 5-呋喃二甲酸从离子液体中分离出来. 这主要是由于Cl⁻与水之间的氢键作用, 造成所用的离子液体[Bmim]Cl具有高度亲水性, 而2,5-呋喃二羧酸在水中的溶解度较低. 2,5-呋喃二羧酸能够溶于水含量为20%的[Bmim]Cl-水混合物中, 且它的溶解度随着水含量的增加而降低, 所以当水的含量超过20%时2,5-呋喃二羧酸能够从Bmim]Cl-水混合物中沉淀出来. 抗溶剂效应也能够用于[Bmim]

Br或1-丁基-3-甲基咪唑三氟甲磺酸盐([Bmim][OTf])中2,5-呋喃二羧酸与2,5-二甲酰基呋喃的分离. 同样地, 在二甲亚砜加入一定量的乙醇作为抗溶剂后, 实现了用作果糖转化的催化剂 $\text{Cr}_3\text{-SO}_3\text{H}$ 聚合物离子液体与5-HMF的分离, 5-HMF的产率为71.2%^[47]. 这是一种最简单、有效的方法, 但对离子液体的设计和抗溶剂的选择会有较高的要求.

4 吸附法

吸附法可从复杂的离子液体反应体系中选择性分离5-HMF, 具有更节能的特点. 该方法是利用多孔固体吸附剂将反应体系中的一种或数种组分吸附于表面, 再用适宜的溶剂、加热或吹气等方法将吸附的组分解吸, 达到分离和富集的目的. 例如, Liu等人^[48]首先在甲苯磺酸三异丁基甲基磷离子液体中催化果糖来制备5-HMF, 然后将不同的吸附剂(亲有机物沸石粉末(OPZ)、硅包覆的OPZ颗粒、纳米硅粉末、硅包覆的硅颗粒)填充到色谱柱中, 研究了上述不同的吸附材料对5-HMF的吸附能力和离子液体的循环使用性能. 结果表明, 相对于其他的吸附材料, 硅包覆的硅颗粒对5-HMF具有较高的吸附容量(12%)和选择性. 在50°C, 可以从离子液体反应体系中获得纯度为99%的5-HMF, 实现了离子液体、未转化的果糖和反应中间物的回收, 并且回收的离子液体仍然对果糖转化为5-HMF具有较高的活性和选择性. 在合适的条件下, 可以避免未转化的糖和反应中间体在回收的离子液体中的积累. 该方法既实现了离子液体反应体系中5-HMF经济高效地分离, 又实现了离子液体的循环利用.

5 纳滤法

纳滤是一种介于反渗透和超滤之间的压力驱动膜分离过程, 具有较高的选择性和通量. 由于操作和维护成本较低, 纳滤被认为是一种比吸附法更经济的分离方法. 目前, 它已被用于离子液体的回收^[49]和葡萄糖的纯化^[50]. 然而, 通过纳滤法从离子液体中分离5-HMF目前还没有引起足够的重视. 文献检索表明, 这方面的研究很少报道. 作为一个典型的例子, Sarwono等人^[40]通过纳滤法完成了离子液体体系中5-HMF的分离(图3(b)). 125°C葡萄糖在[Bmim]Cl- CrCl_3 体系中反应2 h即可产生65.6%的5-HMF, 通过加入去离子水来稀释反应混合物, 然后离心去除不溶性腐殖酸. 接下来, 将稀释和离心的反应混合物装入纳米膜过滤器中. 该过滤

器由顶部和底部可拆卸的DK膜池子、搅拌棒和标准联轴器组成. 当使用氮气作为加压介质完成纳滤过程时, 5-HMF和[Bmim]Cl被分离并分别位于渗透物和滞留物中. 经系统分析, 5-HMF的回收率达到94.9%. 值得注意的是, DK膜不能实现5-HMF和[Bmim]Cl的完全分离, 但是这一过程比较绿色, 并且可以通过改善膜的结构来进一步提高5-HMF的回收效率. 此外, 当绝大多数5-HMF被过滤时, [Bmim]Cl也可以被回收并循环使用. 可以清楚地看到, 如果设计和应用合适的膜, 通过纳滤法即可实现5-HMF的高效分离以及[Bmim]Cl或其他溶剂的理想回收.

6 超临界CO₂法

超临界CO₂具有优越的理化性质可调节性以及廉价、无毒和不燃烧等优点, 已被广泛应用于有机物的萃取和分离^[51]. 在给定压力的情况下, 5-HMF在超临界CO₂中的溶解度随着CO₂压力的增而增加, 而在固定压力下则随着温度的增加而降低. 然而, 离子液体和碳水化合物很难溶解在超临界CO₂中^[52]. 基于这一事实可以推测, 当在离子液体中制备5-HMF时, 超临界CO₂可以用作5-HMF的萃取剂. 为了验证这种推测, Sun等人^[52]在100°C将葡萄糖在[Bmim]Cl中转化为5-HMF后, 再将超临界CO₂引入上述反应体系中, 发现超临界CO₂可以成功地从反应体系中萃取5-HMF. 其萃取效率与5-HMF在超临界CO₂中的溶解度变化趋势相似, 并随萃取时间的延长而增高(图4). 当超临界CO₂的压力为20 MPa时, 在70°C、1 h内即可萃取约70%的5-HMF, 通过增加萃取次数和调整萃取条件还可以进一步提高萃取率. 更值得注意的是, CO₂可以通过简单的减压而去除, 获得高纯度的5-HMF.

此外, 超临界CO₂还可以作为相分离开关, 将有机溶剂和离子液体混合物分为两相, 然后用于5-HMF的生产和分离. 例如, Shi等人^[41]报道称, 当将CO₂引入1-辛-3-甲基咪唑氯化铵([Omim]Cl)和丙酮的混合物中时, 一旦CO₂的压力超过其临界压力(7.4 MPa), 就会形成明显的相界面, 从而形成双相体系, 上层为丙酮和CO₂相, 下层为离子液体相. 根据这一现象, 他们设计了一种超临界CO₂介导的可切换双相系统, 在该系统中以三氟甲磺酸作为催化剂将果糖转化为5-HMF(图3(c)), 在反应过程中, 5-HMF被丙酮萃取到上层. 有趣的是, 超临界CO₂也可以作为该两相体系的载体(或萃取剂), 能够明显促进下层中5-HMF的萃取, 进一步促进了5-HMF的

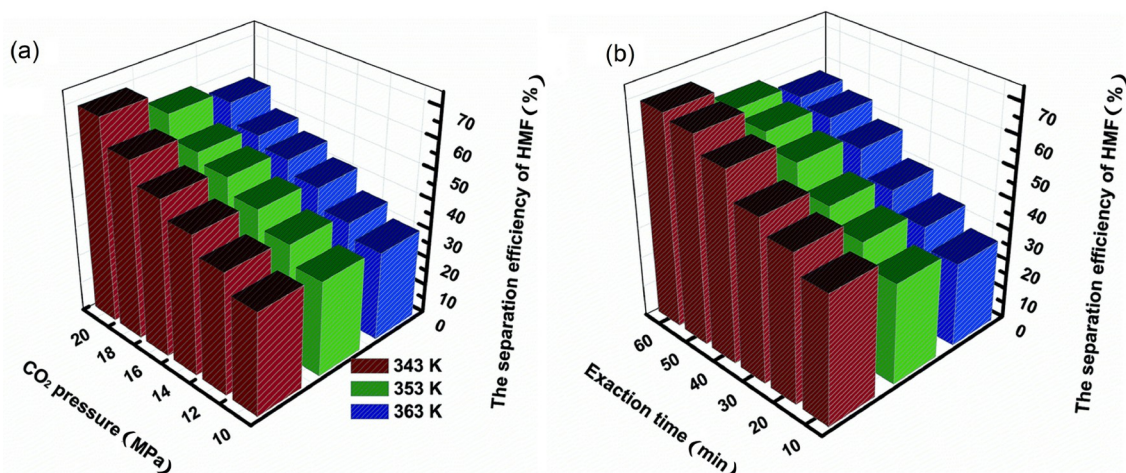


图4 (网络版彩色)压缩CO₂对5-HMF的萃取效率^[52]. (a) 在不同压力下萃取60 min. (b) 在压力为20 MPa时使用不同的萃取时间
Figure 4 (Color online) The extraction efficiency of HMF using compressed CO₂^[52]. (a) Extraction for 60 min under different pressures. (b) Using different extraction times at a pressure of 20 MPa

连续生产. 当反应完成后, 将含有5-HMF、丙酮和超临界CO₂的上层混合物导出以收集5-HMF和丙酮, 同时CO₂释放并回收. 然后, 收集到的5-HMF和丙酮通过蒸馏很容易分离, 其中丙酮被进一步收集并直接重复用于下一个萃取循环. 令人兴奋的是, 经过连续3个萃取周期, 5-HMF的提取效率可达到95%. 这表明, 超临界CO₂在促进5-HMF的转化及其后续提取方面表现出优异的性能.

7 间接蒸馏法和升华法

5-HMF的性质比较活泼, 在高温条件下容易分解, 从而影响5-HMF的纯度和分离产率^[21], 同时离子液体的沸点比较高, 因此通过传统的直接蒸馏法从离子液体体系中提取5-HMF显得尤为困难. 然而, 通过一些辅助步骤或添加一些特殊助剂来间接蒸馏5-HMF是可行的(表2). 例如, Wei等人^[42]开发了一种夹带剂强化的真空反应蒸馏(EIVRD)方法, 用于从金属氯化物(如CrCl₃和IrCl₃)和离子液体(如1-辛基-3-甲基咪唑氯化物[Omim]Cl)的混合物中分离5-HMF. 从图3(d)中可以看出, 化学反应过程、真空蒸馏过程和夹带剂强化过程同时被集成到EIVRD系统中. 具体而言, 碳水化合物(如果糖和葡萄糖)的转化在三颈烧瓶中进行(代码6), 同时, 将产生的5-HMF在真空条件下(代码8)通过保温连接器(代码7)逐渐蒸馏到两颈烧瓶(代码9)中. 为了增强5-HMF的真空蒸馏效率, 将由氮气瓶(代码4)供应的氮气(N₂)或由另一个双颈烧瓶(代码3)产生的己烷或

MIBK蒸汽作为稳定压力(0.1 MPa)的夹带剂引入三颈瓶(代码6)的底部, 并通过环形气体分配器(代码5)同步重新分配. 在完成转化和蒸馏过程后, 5-HMF可以很容易地与两颈瓶(代码9)中的夹带剂分离. 令人满意的是, 通过EIVRD, 当纯5-HMF直接加入到三颈瓶(代码6)中时, 使用N₂作为夹带剂, 其在180℃下10 min内的回收率可达94.7%^[42]. 在相同的条件下, 当果糖和葡萄糖用作生产5-HMF的原料时, 回收率分别为90.6%和88.3%, 产率分别为94.4%和68.5%. 如果使用己烷或MIBK作为夹带剂, 5-HMF的回收率仍然可以超过94.6%和87.5%, 产率分别超过93.8%和70.4%, 显著高于没有任何夹带剂的情况. Evans及合作者^[53]也采用N₂为夹带剂强化的真空反应蒸馏方法实现了[Bmim]Cl中5-HMF的分离. 当果糖和葡萄糖用作原料, 硫酸化氧化锆作为催化剂时, 5-HMF的产率分别为82%和65%. 这清楚地表明, EIVRD是一种非常有效的同时生产和分离5-HMF的方法^[42].

值得注意的是, EIVRD的优异性能应归功于在真空条件下夹带剂的使用, 它可以打破气液平衡, 增加气液接触面积, 并进一步增强5-HMF的传质, 促进5-HMF的连续生产, 从而使5-HMF的产率和回收效率明显提高. 受EIVRD方法的启发, Enomoto等人^[54,55]设计了一种以蒸汽为夹带剂的有效真空蒸汽蒸馏(VSD)方法. 结果表明, 在180℃、30 min内果糖、葡萄糖和纤维素在1-甲基咪唑硫酸氢盐([Hmim][HSO₄])中反应制备的5-HMF产率可分别达到77.3%、76.1%和64.7%, 回收率超过99%. 然而, EIVRD和VSD法是能量密集型方法,

表 2 蒸馏法分离5-HMF

Table 2 Separation of 5-HMF via distillation method

溶剂	分离方法	夹带剂	分离效率(%)	参考文献
[Omim]Cl	EIVRD	N ₂	94.7 ^{a)}	[42]
[Omim]Cl	EIVRD	N ₂	90.6 ^{b)}	[42]
[Omim]Cl	EIVRD	N ₂	88.3 ^{c)}	[42]
[Omim]Cl	EIVRD	己烷	94.6 ^{b)}	[42]
[Omim]Cl	EIVRD	己烷	87.5 ^{c)}	[42]
[Omim]Cl	EIVRD	MIBK	95.0 ^{b)}	[42]
[Omim]Cl	EIVRD	MIBK	88.2 ^{c)}	[42]
[Hmim][HSO ₄]	VSD	水蒸气	99 ^{b)}	[54]
[Hmim][HSO ₄]	VSD	水蒸气	99 ^{c)}	[54]
[Hmim][HSO ₄]	VSD	水蒸气	99 ^{d)}	[54]

a) 纯净的5-HMF; b) 由果糖制备的5-HMF; c) 由葡萄糖制备的5-HMF; d) 由纤维素制备的5-HMF

它们需要巨大的能源投入, 因此, 如何在不牺牲5-HMF产量和回收效率的情况下节约能源是一个需要认真考虑的问题.

在某些情况下, 升华也是离子液体中回收5-HMF及其衍生物的可行技术. 例如, 由于离子液体的低挥发性, 2,5-二甲酰基呋喃可以从离子液体中升华并收集到冷却的表面(如冷指)上^[46]. 在100℃的真空条件下, 从[Bmim]Cl和[Bmim][NTf₂]₂中可以高纯度地回收约97%的2,5-二甲酰基呋喃^[46,56]. 与间接蒸馏法类似, 升华法的条件也比较苛刻, 也涉及到高耗能问题.

8 总结与展望

综上所述, 本文概要评述了反应体系中离子液体与5-HMF及其衍生物分离的最新研究进展, 利用分配系数、吸附容量、分离选择性和回收效率等关键参数重点评价了液-液两相萃取、原位萃取、直接沉淀、吸附、纳滤、超临界CO₂、间接蒸馏和升华技术的应用. 可以看出, 近年来该方面的研究已经取得了一些重要的进展. 其中, 从可持续发展的观点来看, 萃取、直接沉淀、吸附、纳滤和超临界CO₂技术具有广阔的应用前景. 但是, 欲达到高选择性和经济性的分离, 仍有许多问题需要解决. (1) 筛选和开发适用的分离技术. 在由不同种类的碳水化合物和生物质原料生产5-HMF及其衍生物的过程中, 不可避免地会产生副产物, 其类型、含量和物理化学性质有明显的差异, 这将显著地影响5-HMF及其衍生物的分离效果. 因此, 基于特定的反应体系, 筛选合适的分离方法或开发新的分离方法(如膜萃取、分子蒸馏和渗透蒸发)是非常必要的. 此外, 在开

发新的分离技术时, 应综合考虑分离效率、成本、能耗、环境影响等因素来保证分离效率最高的同时实现经济效益的最大化. 这是因为分离效率和经济效益的平衡是确定该技术规模化应用的前提. (2) 设计和开发智能化的离子液体. 可以把一些热、光响应的官能团设计到离子液体上形成热响应和光响应离子液体. 在加热或光照下这些离子液体的亲/疏性发生变化, 使均相体系变为两相体系, 从而实现离子液体与5-HMF及其衍生物的分离和离子液体的循环使用, 同时避免了有机溶剂的使用, 使5-HMF及其衍生物与离子液体的分离更加绿色、高效. (3) 加强分子动力学模拟和AI技术在分离机制方面的研究. 由碳水化合物生成5-HMF及其衍生物的体系中存在各种复杂的相互作用, 并且每种物质将会以不同的物种形式存在. 这些相互作用和物质的存在形式对分离方法的选择和分离效率有着重要的影响. 因此采用分子动力学模拟和AI技术分离体系中的相互作用、物种结构及其分离机制具有重要的意义. (4) 深入探索和研究高效的强化技术. 传热和传质的效率会显著影响5-HMF及其衍生物的分离速率和回收效率. 因此, 强化传热和传质对5-HMF及其衍生物的分离是非常有益的. 在这种情况下, 探索高效的强化技术(如微波加热等), 研究合适的强化条件, 设计和开发先进的微反应器极其重要. (5) 加强技术经济可行性研究. 尽管利用某些分离方法在理论上或实验室规模上可以获得高纯度的5-HMF及其衍生物, 但如果其成本相当高或过程非常复杂, 则很难实现产业化. 因此, 应加强其大规模应用的技术经济可行性分析. (6) 还应不断致力于开发新的有效反应体系, 以高选择性和高产率将廉

价的碳水化合物甚至天然生物质转化为5-HMF及其衍生物,这将在一定程度上简化5-HMF的分离。总之,为了以更高的选择性和更经济的方式实现5-HMF与离子

液体的分离,我们仍须努力解决现阶段存在的问题。尽管面临许多挑战,但我们相信,随着研究的深入和技术的发展,这一目标是可以实现的。

参考文献

- Binder J B, Raines R T. Simple chemical transformation of lignocellulosic biomass into furans for fuels and chemicals. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 1979–1985
- Zhao H, Holladay J E, Brown H, et al. Metal chlorides in ionic liquid solvents convert sugars to 5-hydroxymethylfurfural. *Science*, 2007, 316: 1597–1600
- Román-Leshkov Y, Barrett C J, Liu Z Y, et al. Production of dimethylfuran for liquid fuels from biomass-derived carbohydrates. *Nature*, 2007, 447: 982–985
- Serrano-Ruiz J C, Luque R, Sepúlveda-Escribano A. Transformations of biomass-derived platform molecules: From high added-value chemicals to fuels via aqueous-phase processing. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 5266–5281
- van Putten R J, van der Waal J C, de Jong E, et al. Hydroxymethylfurfural, a versatile platform chemical made from renewable resources. *Chem Rev*, 2013, 113: 1499–1597
- Roman-Leshkov Y, Chheda J N, Dumesic J A. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science*, 2006, 312: 1933–1937
- Huber G W, Chheda J N, Barrett C J, et al. Production of liquid alkanes by aqueous-phase processing of biomass-derived carbohydrates. *Science*, 2005, 308: 1446–1450
- Ding X S, Wu C C, Wang Y J. New reaction route for bio-based adiponitrile production: Towards the rational design of the reactants and reaction pathways (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 401–409 [丁晓墅, 邬长城, 王延吉. 合成生物基己二腈新方法及其反应物和反应路径的理性设计. 科学通报, 2020, 65: 401–409]
- Li Y, Li Y M, Zhang X Y, et al. POMs nanofibers for the oxidation of 5-HMF with O₂ (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2020, 65: 940–947 [李月, 李一鸣, 张雪艳, 等. 多金属氧酸盐纳米纤维催化O₂氧化5-HMF. 科学通报, 2020, 65: 940–947]
- Chheda J, Huber G, Dumesic J. Liquid-phase catalytic processing of biomass-derived oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 7164–7183
- Qi X, Watanabe M, Aida T M, et al. Catalytic conversion of fructose and glucose into 5-hydroxymethylfurfural in hot compressed water by microwave heating. *Catal Commun*, 2008, 9: 2244–2249
- Watanabe M, Aizawa Y, Iida T, et al. Glucose reactions with acid and base catalysts in hot compressed water at 473 K. *Carbohydr Res*, 2005, 340: 1925–1930
- Tong X, Ma Y, Li Y. Biomass into chemicals: Conversion of sugars to furan derivatives by catalytic processes. *Appl Catal A-Gen*, 2010, 385: 1–13
- Shimizu K, Uozumi R, Satsuma A. Enhanced production of hydroxymethylfurfural from fructose with solid acid catalysts by simple water removal methods. *Catal Commun*, 2009, 10: 1849–1853
- Chen S, Zhang S, Liu X, et al. Ionic liquid clusters: Structure, formation mechanism, and effect on the behavior of ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 5893–5906
- Song J, Zhang B, Shi J, et al. Efficient conversion of glucose and cellulose to 5-hydroxymethylfurfural in DBU-based ionic liquids. *RSC Adv*, 2013, 3: 20085–20090
- Zakrzewska M E, Bogel-Lukasik E, Bogel-Lukasik R. Ionic liquid-mediated formation of 5-hydroxymethylfurfural—A promising biomass-derived building block. *Chem Rev*, 2011, 111: 397–417
- Shi C, Zhao Y, Xin J, et al. Effects of cations and anions of ionic liquids on the production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose. *Chem Commun*, 2012, 48: 4103–4105
- Liu B, Zhang Z, Zhao Z K. Microwave-assisted catalytic conversion of cellulose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquids. *Chem Eng J*, 2013, 215–216: 517–521
- Li Y N, Wang J Q, He L N, et al. Experimental and theoretical studies on imidazolium ionic liquid-promoted conversion of fructose to 5-hydroxymethylfurfural. *Green Chem*, 2012, 14: 2752–2758
- Hu L, Wu Z, Xu J, et al. Zeolite-promoted transformation of glucose into 5-hydroxymethylfurfural in ionic liquid. *Chem Eng J*, 2014, 244: 137–144
- Song J L, Wu L Q, Zhou B W, et al. Efficient conversion of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural in new ionic liquids based on N-methylmorpholine (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2015, 60: 1522–1529 [宋金良, 吴玲巧, 周宝文, 等. 新型吗啉基离子液体中碳水化合物高效转化为5-羟甲基糠醛. 科学通报, 2015, 60: 1522–1529]

- 23 Moreau C, Finiels A, Vanoye L. Dehydration of fructose and sucrose into 5-hydroxymethylfurfural in the presence of 1-H-3-methyl imidazolium chloride acting both as solvent and catalyst. *J Mol Catal A-Chem*, 2006, 253: 165–169
- 24 Su Y, Brown H M, Huang X, et al. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. *Appl Catal A-Gen*, 2009, 361: 117–122
- 25 Wang H, Liu S, Zhao Y, et al. Molecular origin for the difficulty in separation of 5-hydroxymethylfurfural from imidazolium based ionic liquids. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 6712–6721
- 26 Wang H, Cui J, Li H, et al. The effect of cationic structure of ionic liquids on their interactions with 5-hydroxymethylfurfural. *J Mol Structure*, 2019, 1179: 57–64
- 27 Stark A, Ondruschka B, Zaitsau D H, et al. Biomass-derived platform chemicals: Thermodynamic studies on the extraction of 5-hydroxymethylfurfural from ionic liquids. *J Chem Eng Data*, 2012, 57: 2985–2991
- 28 Liu D D J, Chen E Y X. Integrated catalytic process for biomass conversion and upgrading to C₁₂ furoin and alkane fuel. *ACS Catal*, 2014, 4: 1302–1310
- 29 Zhou J, Xia Z, Huang T, et al. An ionic liquid–organics–water ternary biphasic system enhances the 5-hydroxymethylfurfural yield in catalytic conversion of glucose at high concentrations. *Green Chem*, 2015, 17: 4206–4216
- 30 Wang H, Cui J, Zhao Y, et al. Highly efficient separation of 5-hydroxymethylfurfural from imidazolium-based ionic liquids. *Green Chem*, 2021, 23: 405–411
- 31 de Melo F C, Bariviera W, Zanchet L, et al. C₁₀MI·CF₃SO₃: A hydrophobic ionic liquid medium for the production of HMF from sugars avoiding the use of organic solvent. *Biomass Conv Bioref*, 2020, 10: 611–618
- 32 Zhou J, Huang T, Zhao Y, et al. Solvent mediation for enhanced separation of 5-hydroxymethylfurfural from 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 7977–7983
- 33 Liu L, Yang X, Hou Q, et al. Corn stalk conversion into 5-hydroxymethylfurfural by modified biochar catalysis in a multi-functional solvent. *J Clean Prod*, 2018, 187: 380–389
- 34 Yuan B, Guan J, Peng J, et al. Green hydrolysis of corncob cellulose into 5-hydroxymethylfurfural using hydrophobic imidazole ionic liquids with a recyclable, magnetic metalloporphyrin catalyst. *Chem Eng J*, 2017, 330: 109–119
- 35 Le K, Zuo M, Song X, et al. An effective pathway for 5-brominemethylfurfural synthesis from biomass sugars in deep eutectic solvent. *J Chem Technol Biotechnol*, 2017, 92: 2929–2933
- 36 Yi Y B, Ha M G, Lee J W, et al. New role of chromium fluoride: Its catalytic action on the synthesis of hydroxymethylfurfural in ionic liquid using raw plant biomass and characterization of biomass hydrolysis. *Chem Eng J*, 2012, 180: 370–375
- 37 Zhang H, Li S, Song X, et al. Preparation of 5-(hydroxymethyl)furfural by the catalytic degradation of cellulose in an ionic liquid/organic biphasic system. *BioResources*, 2016, 11: 5190–5203
- 38 Hou Q, Li W, Zhen M, et al. An ionic liquid–organic solvent biphasic system for efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from carbohydrates at high concentrations. *RSC Adv*, 2017, 7: 47288–47296
- 39 Cui T, Jia S, Zheng Q, et al. Extractive promotion on the synthesis of 5-hydroxymethylfurfural from highly concentrated saccharides in ionic liquid. *ChemistrySelect*, 2024, 9: e202304019
- 40 Sarwono A, Man Z, Idris A, et al. Optimization of ionic liquid assisted sugar conversion and nanofiltration membrane separation for 5-hydroxymethylfurfural. *J Industrial Eng Chem*, 2019, 69: 171–178
- 41 Shi C, Xin J, Liu X, et al. Using sub/supercritical CO₂ as “phase separation switch” for the efficient production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose in an ionic liquid/organic biphasic system. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 557–563
- 42 Wei Z, Liu Y, Thushara D, et al. Entrainer-intensified vacuum reactive distillation process for the separation of 5-hydroxymethylfurfural from the dehydration of carbohydrates catalyzed by a metal salt–ionic liquid. *Green Chem*, 2012, 14: 1220–1226
- 43 Zhang H, Wang Z, Gao H. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural based on the biphasic system of ionic liquid/ethyl butyrate. *BioResources*, 2017, 13: 1189–1201
- 44 Roy Goswami S, Mukherjee A, Dumont M J, et al. One-pot conversion of corn starch into 5-hydroxymethylfurfural in water-[Bmim]Cl/MIBK biphasic media. *Energy Fuels*, 2016, 30: 8349–8356
- 45 Ma Y, Qing S, Wang L, et al. Production of 5-hydroxymethylfurfural from fructose by a thermo-regulated and recyclable Brønsted acidic ionic liquid catalyst. *RSC Adv*, 2015, 5: 47377–47383
- 46 Ghatta A A, Wilton-Ely J D E T, Hallett J P. Strategies for the separation of the furanic compounds HMF, DFF, FFCA, and FDCA from ionic liquids. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 16483–16492
- 47 Li H, Zhang Q, Liu X, et al. Immobilizing Cr³⁺ with SO₃H-functionalized solid polymeric ionic liquids as efficient and reusable catalysts for selective transformation of carbohydrates into 5-hydroxymethylfurfural. *Bioresour Technol*, 2013, 144: 21–27
- 48 Liu W, (Richard) Zheng F, Li J, et al. An ionic liquid reaction and separation process for production of hydroxymethylfurfural from sugars. *AIChE*

- J, 2014, 60: 300–314
- 49 Han S, Wong H T, Livingston A G. Application of organic solvent nanofiltration to separation of ionic liquids and products from ionic liquid mediated reactions. *Chem Eng Res Des*, 2005, 83: 309–316
- 50 Qi B, Luo J, Chen G, et al. Application of ultrafiltration and nanofiltration for recycling cellulase and concentrating glucose from enzymatic hydrolyzate of steam exploded wheat straw. *Bioresour Technol*, 2012, 104: 466–472
- 51 Morais A R C, da Costa Lopes A M, Bogel-Lukasik R. Carbon dioxide in biomass processing: Contributions to the green biorefinery concept. *Chem Rev*, 2015, 115: 3–27
- 52 Sun X, Liu Z, Xue Z, et al. Extraction of 5-HMF from the conversion of glucose in ionic liquid [Bmim]Cl by compressed carbon dioxide. *Green Chem*, 2015, 17: 2719–2722
- 53 Nasirudeen M B, Hailes H C, Evans J R G. Preparation of 5-hydroxymethylfurfural from glucose and fructose in ionic liquids by reactive vacuum distillation over a solid catalyst. *Curr Org Synth*, 2017, 14: 596–603
- 54 Enomoto K, Hosoya T, Miyafuji H. High-yield production of 5-hydroxymethylfurfural from d-fructose, d-glucose, and cellulose by its in situ removal from the reaction system. *Cellulose*, 2018, 25: 2249–2257
- 55 Enomoto K, Hosoya T, Miyafuji H. Production and recovery system for furan compounds from rice straw using an ionic liquid (1-methylimidazolium hydrogen sulfate) and vacuum steam distillation. *J Wood Sci*, 2024, 70: 18
- 56 Al Ghatta A, Wilton-Ely J D E T, Hallett J P. Efficient formation of 2,5-diformylfuran in ionic liquids at high substrate loadings and low oxygen pressure with separation through sublimation. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8: 2462–2471

Summary for “离子液体与5-羟甲基糠醛及其衍生物分离的研究进展”

Recent progress in the separation of 5-hydroxymethylfurfural and its derivatives from ionic liquids

Huiyong Wang, Zhiyong Li & Jianji Wang*

Henan Key Laboratory of Green Chemistry, 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, E-mail: jwang@htu.edu.cn

Fossil resources, such as coal, oil, and natural gas, provide approximately 86% of energy and 96% of organic chemicals globally. Recently, however, with the continuous reduction in fossil resource reserves and the gradual increase in fossil resource prices, identifying renewable resources that can replace fossil resources has become particularly critical. Currently, as a renewable resource, biomass is low-cost, with extensive sources and abundant reserves; therefore, it has attracted increasing attention for use in energy and resource applications. Among them, the use of biomass to produce energy and chemicals is a cutting-edge research field in both domestic and industrial sectors. The preparation of 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) has become a research frontier for the comprehensive utilization of biomass resources.

5-HMF and its derivatives are crucial platform compounds that may not only be used in producing liquid fuels, such as furans, alkanes, and acetyl propionate, but also in producing solvents, pharmaceutical intermediates, and polyester materials. Traditional methods of preparing 5-HMF and its derivatives mostly use water or organic solvents as the reaction solvents. Water is green and cost effective, rendering it an ideal reaction solvent. In contrast, 5-HMF is prone to further hydration in water to produce by-products, such as acetylpropionic acid and formic acid, thereby reducing the yield of 5-HMF. Although organic solvents (for example, dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylacetamide, and N,N-dimethylformamide) can inhibit the production of by-products to a certain extent, their boiling points are often relatively high; this may hinder the separation and purification of 5-HMF and may also cause severe environmental pollution.

Recently, ionic liquids have provided novel opportunities for the preparation of 5-HMF and its derivatives because of their excellent physicochemical properties, such as low volatility, low melting point, low toxicity, high thermal stability, strong adjustability, and solubility. Numerous investigations have been conducted regarding the application of ionic liquids as solvents or catalysts in producing 5-HMF and its derivatives. The use of ionic liquids has suppressed the occurrence of side reactions, and increased the selectivities and inversion rates of 5-HMF and its derivatives. Accordingly, the application of ionic liquids to improve the rates and yields of carbohydrate conversion to 5-HMF and its derivatives has received increasing attention. However, research regarding the separation of 5-HMF and its derivatives from ionic liquids and the recycling of the reaction media is limited, which is a major obstacle in the industrial preparation of 5-HMF and its derivatives in ionic liquids. Therefore, separating 5-HMF and its derivatives from ionic liquids has attracted widespread attention, and a few studies have been reported in this regard.

To elucidate the current research status regarding the separation of 5-HMF and its derivatives from ionic liquids, this review comprehensively summarises and analyses the state-of-the-art achievements based on various methods of isolating 5-HMF and its derivatives. Critical parameters, such as the distribution coefficient, adsorption capacity, separation selectivity, and recycling efficiency, were used to evaluate the application and separation mechanisms of liquid-liquid extraction, direct precipitation, adsorption, nanofiltration, supercritical CO₂ technology, indirect distillation, and sublimation. Finally, this review provides an overview of the main issues (such as screening and developing suitable separation technologies, design and development intelligent ionic liquids, the research on the application of molecular dynamics simulation and AI technology in the separation mechanisms, and the feasibility study of the technology and economy) that remain to be studied, with the aim of providing useful references for use in the selective, economical separation of 5-HMF and its derivatives during biomass refining processes.

5-hydroxymethylfurfural, ionic liquid, separation method, influencing factors

doi: [10.1360/TB-2024-0749](https://doi.org/10.1360/TB-2024-0749)