

## 油茶果壳生物质的转化研究进展

唐 聪<sup>1,2</sup>, 乔建雨<sup>1,2</sup>, 温玉洁<sup>1,2</sup>, 邵士俊<sup>2</sup>, 董树清<sup>2</sup>

(1. 中国科学院兰州化学物理研究所, 中国科学院西北植物资源化学重点实验室, 甘肃省天然药物重点实验室, 兰州 730000; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:**油茶果壳是油茶籽油生产过程中最大的副产物,对油茶果壳的不合理处置不仅会造成环境污染,同时也造成了资源浪费。为了促进油茶果壳的充分利用和开发,总结了以油茶果壳为原料制备生物燃料及生物碳材料方面的研究进展,并对油茶果壳在其他工业原料制备方面的应用进行了综述。油茶果壳可通过热解转化为生物炭、生物油和燃料气,作为生物燃料应用。油茶果壳生物质衍生碳材料可以作为电极材料、吸附材料和催化材料应用。油茶果壳还可以用于制备半纤维素、寡糖等工业原料。油茶果壳生物质应用研究有助于未来油茶产业链的延伸,实现油茶籽油副产物的高值化利用。

**关键词:**油茶果壳;生物燃料;生物碳材料;高值化利用

中图分类号:TS229; TQ645 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2023)09-0144-04

### Research progress on biomass conversion in *Camellia oleifera* shell

TANG Cong<sup>1,2</sup>, QIAO Jianyu<sup>1,2</sup>, WEN Yujie<sup>1,2</sup>, SHAO Shijun<sup>2</sup>, DONG Shuqing<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory for Natural Medicine of Gansu Province, CAS Key Laboratory of Chemistry of Northwestern Plant Resources, Lanzhou Institute of Chemical Physics of Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract:** *Camellia oleifera* shell is the largest by-product of processing oil-tea camellia seed oil. The improper disposal of *Camellia oleifera* shell will not only cause environmental pollution, but also cause waste of resources. In order to promote the full utilization and development of *Camellia oleifera* shell, the research progress on the preparation of biofuels and biocarbon materials using *Camellia oleifera* shell as raw material was summarized, and the application of *Camellia oleifera* shell in the preparation of other industrial raw materials was reviewed. *Camellia oleifera* shell can be converted into biochar, bio-oil, and fuel gas by pyrolysis for biofuel applications. The biocarbon material derived from *Camellia oleifera* shell biomass can be used as electrode material, adsorption material and catalytic material. *Camellia oleifera* shell can also be used to prepare industrial raw materials such as hemicellulose and oligosaccharides. The application research of *Camellia oleifera* shell biomass is conducive to the extension of the future industry chain of *Camellia oleifera* and the realization of high-value utilization of by-products of oil-tea camellia seed oil.

**Key words:** *Camellia oleifera* shell; biofuels; biocarbon materials; high-value utilization

收稿日期:2022-05-27;修回日期:2023-06-05

基金项目:国家重点研发计划(2019YFD1002403);甘肃省重点研发计划(20YF8FA003)

作者简介:唐 聪(1996),男,博士研究生,研究方向为油脂成分分析及鉴别(E-mail)tangcong@licp.cas.cn.

通信作者:董树清,副研究员(E-mail)shuqingdong@licp.cas.cn;邵士俊,研究员(E-mail)sjshao@licp.cas.cn.

油茶(*Camellia oleifera* Abel.)为山茶科、山茶属常绿乔木,是一种原产于我国的重要木本油料作物<sup>[1]</sup>。我国油茶从2010年开始快速发展,油茶籽产量由2010年的109.22万t增长到2020年的314.26万t<sup>[2]</sup>。按照油茶籽25%~30%的出油率<sup>[2]</sup>,可以计算出2010年以来我国油茶籽油产量从27.3万~32.8万t增加到2020年的78.5万~

94.3万t,增长约2.9倍。研究表明,油茶果中用于榨油的油茶籽质量占40%~50%,油茶果壳占50%~60%<sup>[3-5]</sup>。目前,我国的油茶果壳主要是焚烧或掩埋处理<sup>[6]</sup>,这会造成土壤和地下水污染。随着油茶籽加工利用的增多,油茶果壳废弃物也越来越多,而合理利用油茶果壳是目前油茶产业亟须解决的问题。

近年来随着对环境污染的监控和清洁能源的需求,油茶果壳可再生和生物降解的特性受到越来越多的关注。油茶果壳中的木质素<sup>[7]</sup>、半纤维素<sup>[8]</sup>等成分在经过热化学处理后可转化为低碳排放的生物燃料,也可生产高附加值产品,如寡糖、糠醛等重要的工业原料,还可作为环保可再生资源或工业溶剂和化石燃料的添加剂。另外,油茶果壳在热解或水热碳化的过程中会产生生物炭,可用于多种碳纳米材料的制备与加工。本文重点综述了油茶果壳在生物燃料、生物碳材料和其他工业原料方面的应用,以期对油茶开发提供新的产业化发展方向。

## 1 生物燃料方面的应用

生物质可通过热解过程转化为生物炭、生物油(重焦油和轻液体)和燃料气3个产物<sup>[9]</sup>。为了减少化石燃料消耗、环境污染和温室气体排放,可再生能源和替代燃料的开发在生物能源产业领域得到了广泛的研究<sup>[10]</sup>。Wang等<sup>[11]</sup>研究了油茶果壳的连续热解制备重焦油的燃烧动力学,发现油茶果壳的燃烧行为分为3个阶段,即低沸点成分的挥发、轻质成分的分解和燃烧以及重质成分和炭的燃烧,获得了每个阶段的动力学参数,为油茶果壳的燃料转化提供了独到的见解。Tu等<sup>[12]</sup>研究了干焙法和水热法获得的焙烧油茶果壳生物炭的热解和燃烧性能,结果发现,干焙法制备的生物炭具有较高的能量密度,并随温度的升高而明显下降,而水热法制备的生物炭具有稳定的能量和质量产量,随温度的升高而下降。油茶果壳与其他材料共同热解也是提高其能量密度的重要手段。Zhang等<sup>[13]</sup>研究发现,油茶果壳与煤共热解时会产生协同效应,降低热解活化能,提升传热效率。热解产生的生物油一般是酸性的,且含水量高,储存时会发生油水分离,直接将生物油作为燃料油是不合适的,因此Xu等<sup>[3]</sup>将油茶果壳热解油中的木醋液(生物油中的上部轻质油)作为底物,用Ni/Fe/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化重整制氢,使得氢的最大产率和浓度分别提高到22.03 mg/g和64.33%。油茶果壳的成分复杂,且存在较大差异,对它们的转化利用方式多样,但都在较高的转化效率下提升了产物的能量密度,这些都说明油茶果壳作为清洁能源转化原料的巨大潜力。

## 2 生物碳材料方面的应用

### 2.1 电极材料

电极材料是电化学常用的分析材料之一。生物质衍生碳电极材料一般具有较为优秀的性能,并具有实际应用的可能性<sup>[14-15]</sup>。Liang等<sup>[16]</sup>通过对油茶果壳进行微波炭化和氢氧化钾化学活化制备了富氧多孔炭,其含有丰富的含氧官能团,具有三维多孔结构和大比表面积(1 229 m<sup>2</sup>/g),作为电极材料表现出优异的超电容性能。Lu等<sup>[17]</sup>利用油茶果壳和饼粕在氢氧化钾水溶液中进行水热处理,合成了类石墨烯炭,同时,利用氯化钾和氯化钙的混合熔融盐对油茶果壳进行电化学阴极极化处理,制备了绳状多孔炭,所制备的两种碳纳米材料均具有良好的层状结构、较高的能量密度、优异的倍率性能和稳定的循环使用性能,具备作为超级电容器电极材料的潜力。因此,来源广泛、廉价且易得的油茶加工废弃物拓宽了油茶产业链,实现了高附加值的转化。

非金属元素掺杂也是制备碳材料的常用方法。Zhai等<sup>[18]</sup>研究发现,油茶果壳制备的活性炭在氨气气氛下退火处理,得到氮掺杂多孔活性炭,其电容较纯活性炭增加了近4倍。Ma等<sup>[19]</sup>利用油茶果壳,在间苯二酚的结构导向作用下,通过水热碳化结合退火处理和氢氧化钾碱性活化技术制备了具有众多球形微观结构的多孔炭,并发现氢氧化钾的加料方式可以调控碳纳米微球的形貌。与常规制备碳材料方法不同的是,生物质水热碳化得到的碳材料呈现出具有丰富表面官能团的芳香碳网络,这主要依赖于水和二氧化碳进入碳微球内部,作为模板构建多孔结构。多项研究表明,氢氧化钾活化可以获得介孔碳材料,在碳材料与氢氧化钾共同研磨活化过程中,通过机械混合和非选择性地相互作用,可以制备出形貌不同的碳材料<sup>[20-23]</sup>。

### 2.2 吸附材料

油茶果壳生物质衍生的生物碳材料,不仅可以作为储能电极材料,还可制备用于废水处理的活性炭<sup>[24]</sup>。对水热法制得的油茶果壳多孔碳微球形貌进行调控,可使其表面有大量的活性位点,从而有利于重金属等污染物的吸附<sup>[25-26]</sup>。Tu等<sup>[27]</sup>采用三种不同的蒸汽加热反应器对油茶果壳生物炭的热解性能和吸附性能进行了调节,结果表明,常压蒸汽焙烧法制得的生物炭固体收率(88.4%)、能量保持效率(94.9%)、亚甲基蓝(99.63 mg/g)和重金属吸附能力均超过了商用活性炭。Sun等<sup>[28]</sup>报道了负载氧化铁的油茶果壳生物碳材料与凹凸棒石复合材料可去除废水中六价铬离子,在pH 2.0时,复合材料

对六价铬离子的最大吸附量为 107 mg/g, 远高于单一的生物碳材料。Liu 等<sup>[29]</sup>用磷酸活化油茶果壳制成含磷生物炭, 其对四环素有优越的吸附性能, 最佳吸附量为 451.5 mg/g, 且能适应较宽的 pH 范围(1~9), 在药物废水处理方面表现出极大潜力。油茶果壳与氧化锆在煅烧下一步合成的生物活性炭可用于除去水中的氟化物<sup>[30]</sup>。Li 等<sup>[31]</sup>通过水热碳化和氢氧化钾活化技术制备具有可控多孔结构的芳香族碳微球, 并成功应用于水中酚类有机污染物的去除。因此以油茶果壳制成的优质碳材料, 可以作为吸附剂在废水处理中广泛应用, 以减少环境污染。

### 2.3 催化材料

油茶果壳衍生的碳材料在催化领域也得到了有一定程度的应用。Zhao 等<sup>[32]</sup>以油茶果壳为原料, 通过水热碳化与磺化技术制备了磺酸基团修饰的芳香族碳微球, 其可作为一种多相 Brønsted 酸固体催化剂(Ar-CMSs-SO<sub>3</sub>H)应用于生物平台化合物 5-羟甲基糠醛(HMF)合成生物燃料 5-乙氧基甲基糠醛(EMF)。作为一种低成本、高效率的多相固体酸催化剂制作材料, 油茶果壳有望在催化合成药物中间体领域得到广泛应用。

### 3 其他工业原料方面的应用

油茶果壳富含半纤维素和木质素, 不仅可用于生物燃料的开发, 还可以用来生产各种工业原料。Lei 等<sup>[33]</sup>用碱法提取油茶果壳中半纤维素, 以不同浓度的乙醇进行沉淀, 发现半纤维素的热稳定性随乙醇浓度的增加而增加。寡糖是由 2~10 个单糖通过  $\beta$ -1,4 糖苷键连接而成的一种低分子量、易消化的碳水化合物, 对人体健康具有有益的生理功能, 包括肠道益生菌的增殖、病原体的排除、免疫调节等。You 等<sup>[34]</sup>在氯化锌催化油茶果壳制备寡糖的过程中, 探讨了反应温度、反应时间和催化剂质量分数对寡糖产率的影响, 结果发现, 使用质量分数为 0.5% 的氯化锌, 在 170 °C 下反应 30 min 时, 低聚糖产率达到最大值(61.38%)。Zhang 等<sup>[35]</sup>利用苹果酸水解油茶果壳, 在较温和的条件(120 °C, 30 min, 苹果酸浓度 2 mol/L)时得到低聚木糖(聚合度 2~4)的最大产量为 48.78%。此外, 其他需求量大的工业原料如呋喃、木质素等也有待制备与开发。

### 4 结语

利用油茶果壳热解生产生物燃料、多功能生物碳材料和其他化工原料, 对于油茶产业废弃物高值化利用有重要的意义。尽管目前关于油茶深加工的研究已经取得了一些进展, 但油茶果壳的开发利用仍然处于实验室阶段。油茶果壳制备可用于多领域的生物

碳材料是一个极具潜力与价值的研究方向, 另外, 围绕如何提高油茶果壳的生物质能密度, 制备多种生物衍生碳材料的开发与利用将是未来研究的重点。

### 参考文献:

- [1] SHI T, WU G, JIN Q, et al. Camellia oil authentication: a comparative analysis and recent analytical techniques developed for its assessment. A review [J]. Trends Food Sci Technol, 2020, 97:88-99.
- [2] 方江霞, 林琰, 董加云. 茶油价值认知与购买行为: 基于福州消费者调查[J]. 林业经济, 2020, 42(3):78-87.
- [3] XU X, JIANG E, LI B, et al. Hydrogen production from wood vinegar of *Camellia oleifera* shell by Ni/M $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst[J]. Catal Commun, 2013, 39:106-114.
- [4] 刘跃进, 欧日明, 陈永忠. 我国油茶产业发展现状与对策[J]. 林业科技开发, 2007(4):1-4.
- [5] 许细薇, 蒋恩臣, 王明峰, 等. 油茶壳热解特性及动力学分析[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(8):118-123, 158.
- [6] ZHANG L, HE Y, ZHU Y, et al. *Camellia oleifera* shell as an alternative feedstock for furfural production using a high surface acidity solid acid catalyst[J]. Bioresour Technol, 2018, 249:536-541.
- [7] 金青哲, 王丽蓉, 王兴国, 等. 木本油料油脂和饼粕产品开发[J]. 中国油脂, 2015, 40(2):1-7.
- [8] 彭开元, 胡进波, 陈桂华, 等. 油茶果壳化学成分与燃烧性能分析[J]. 中南林业科技大学学报, 2016, 36(7):123-128.
- [9] MOHAN D, PITTMAN C U, STEELE P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review [J]. Energ Fuel, 2006, 20:848-889.
- [10] CHEN W H, PENG J, BI X T. A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications [J]. Renew Sust Energ Rev, 2015, 44:847-866.
- [11] WANG M F, CHEN Z W, LV J, et al. Combustion characteristics and kinetic analysis of heavy tar from continuous pyrolysis of camellia shell [J]. Fuel Process Technol, 2018, 176:131-137.
- [12] TU R, JIANG E, YAN S, et al. The pelletization and combustion properties of torrefied camellia shell via dry and hydrothermal torrefaction: a comparative evaluation [J]. Bioresour Technol, 2018, 264:78-89.
- [13] ZHANG C, LI S, OUYANG S, et al. Co-pyrolysis characteristics of *Camellia oleifera* shell and coal in a TGA and a fixed-bed reactor [J/OL]. J Anal Appl Pyrol, 2021, 155:105035 [2022-05-27]. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2021.105035>.
- [14] ZHANG J, GONG L, SUN K, et al. Preparation of activated carbon from waste *Camellia oleifera* shell for supercapacitor application [J]. J Solid State Electr,

- 2012,16:2179–2186.
- [15] CHERNYSHEVA D V, CHUS Y A, KLUSHIN V A, et al. Sustainable utilization of biomass refinery wastes for accessing activated carbons and supercapacitor electrode materials[J]. Chem Sus Chem, 2018,11(20):3599–3608.
- [16] LIANG J, QU T, KUN X, et al. Microwave assisted synthesis of *Camellia oleifera* shell – derived porous carbon with rich oxygen functionalities and superior supercapacitor performance[J]. Appl Surf Sci, 2018,436:934–940.
- [17] LU X, XIANG K, WANG Y, et al. Selective preparation of graphene – and rope – like nanocarbons from camellia wastes as high performance electrode materials for energy storage[J/OL]. J Alloy Compd, 2019, 811: 151616 [2022–05–27]. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.328>.
- [18] ZHAI Y, XU B, ZHU Y, et al. Nitrogen – doped porous carbon from *Camellia oleifera* shells with enhanced electrochemical performance[J]. Mater Sci Eng C Mater Biol Appl, 2016,61:449–456.
- [19] MA W, LI K, GUO H, et al. Fabrication of porous carbon microspheres with numerous spherical microstructures directly from waste *Camellia oleifera* shells and their application in sustained – release of 5 – fluorouracil[J]. Microporous Mesoporous Mater, 2017,250:195–202.
- [20] WANG J, KASKEL S. KOH activation of carbon – based materials for energy storage[J]. J Mater Chem,2012,22(45):23710–23725.
- [21] GAO Y, ZHOU Y S, QIAN M, et al. Chemical activation of carbon nano – onions for high – rate supercapacitor electrodes[J]. Carbon,2013,51:52–58.
- [22] YE H, YIN Y X, XIN S, et al. Tuning the porous structure of carbon hosts for loading sulfur toward long lifespan cathode materials for Li – S batteries[J]. J Mater Chem A, 2013,1(22): 6602–6608.
- [23] ZHOU M, PU F, WANG Z, et al. Nitrogen – doped porous carbons through KOH activation with superior performance in supercapacitors [J]. Carbon, 2014, 68: 185–194.
- [24] KENNEDY L J, VIJAYA J J, SEKARAN G. Effect of two – stage process on the preparation and characterization of porous carbon composite from rice husk by phosphoric acid activation[J]. Ind Eng Chem Res, 2004,43(8): 1832–1838.
- [25] WU Y, PANG H, LIU Y, et al. Environmental remediation of heavy metal ions by novel – nanomaterials: a review[J]. Environ Pollut, 2019,246:608–620.
- [26] GUO H, BI C, ZENG C, et al. *Camellia oleifera* seed shell carbon as an efficient renewable bio – adsorbent for the adsorption removal of hexavalent chromium and methylene blue from aqueous solution[J]. J Mol Liq, 2018,249:629–636.
- [27] TU R, SUN Y, WU Y, et al. The fuel properties and adsorption capacities of torrefied camellia shell obtained via different steam – torrefaction reactors [J/OL]. Energy, 2022, 238: 121969 [2022–05–27]. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121969>.
- [28] SUN S, ZENG X, GAO Y, et al. Iron oxide loaded biochar/attapulgite composites derived *Camellia oleifera* shells as a novel bio – adsorbent for highly efficient removal of Cr(VI) [J/OL]. J Clean Prod, 2021, 317: 128412 [2022–05–27]. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128412>.
- [29] LIU Q, LI D, CHENG H, et al. High mesoporosity phosphorus – containing biochar fabricated from *Camellia oleifera* shells: impressive tetracycline adsorption performance and promotion of pyrophosphate – like surface functional groups (C – O – P bond) [J/OL]. Bioresour Technol, 2021, 329: 124922 [2022–05–27]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.124922>.
- [30] MEI L, QIAO H, KE F, et al. One – step synthesis of zirconium dioxide – biochar derived from *Camellia oleifera* seed shell with enhanced removal capacity for fluoride from water [J/OL]. Appl Surf Sci, 2020, 509: 144685 [2022–05–27]. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144685>.
- [31] LI K, LIU S, SHU T, et al. Fabrication of carbon microspheres with controllable porous structure by using waste *Camellia oleifera* shells [J]. Mater Chem Phys, 2016,181:518–528.
- [32] ZHAO K, LIU S, LI K, et al. Fabrication of –SO<sub>3</sub>H functionalized aromatic carbon microspheres directly from waste *Camellia oleifera* shells and their application on heterogeneous acid catalysis[J]. Mol Catal, 2017,433: 193–201.
- [33] LEI Z, WANG S, FU H, et al. Thermal pyrolysis characteristics and kinetics of hemicellulose isolated from *Camellia oleifera* shell [J]. Bioresour Technol, 2019, 282: 228–235.
- [34] YOU Y, ZHANG X, LI P, et al. Co – production of xylooligosaccharides and activated carbons from *Camellia oleifera* shell treated by the catalysis and activation of zinc chloride[J/OL]. Bioresour Technol, 2020, 306: 123131 [2022–05–27]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2020.123131>.
- [35] ZHANG L, ZHANG W, ZHANG F, et al. Xylo – oligosaccharides and lignin production from *Camellia oleifera* shell by malic acid hydrolysis at mild conditions[J/OL]. Bioresour Technol, 2021, 341: 125897 [2022–05–27]. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2021.125897>.