

doi: 10.16779/j.cnki.1003-5508.2019.05.009

蓝桉树皮化学成分及其液化工艺分析

刘勇军², 史洪洲^{1*}, 汪扬媚³, 文静¹

(1. 凉山州林业科学研究所, 四川 凉山 615000; 2. 凉山州林业和草原局, 四川 凉山 615000;
3. 凉山州西昌农业科学研究所, 四川 凉山 615000)

摘要: 对5年生蓝桉树皮进行液化处理, 对比分析液化前后蓝桉树皮及其液化残渣的化学成分, 以探究蓝桉树皮最佳液化工艺。化学成分测定结果表明, 蓝桉树皮纤维素、半纤维素和木质素含量分别为36.65%、18.98%和45.37%, 苯醇抽提物、热水抽提物和1% NaOH抽提物含量分别为10.30%、7.15%和23.64%, 灰分含量占7.49%。液化工艺研究表明, 浓硫酸催化效果明显优于浓磷酸; 蓝桉树皮最佳液化工艺参数为: 催化剂为3%浓硫酸, 温度为160℃, 固液比为1:5。在该液化条件下, 蓝桉树皮液化率为82.8%, 液化残渣与原料相比, 纤维素含量减少了17.90%, 半纤维素含量减少了9.19%, 木质素含量减少了15.99%。

关键词: 桉树; 树皮; 化学成分; 液化

中图分类号: R284.1 文献标识码: A

文章编号: 1003-5508(2019)05-0045-06

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Analysis of Chemical Components and Liquefaction Process of *Eucalyptus globulus* Bark

LIU Yong-jun^{1,2}, SHI Hong-zhou^{1*}, WANG Yang-mei³, WEN Jing¹

(1. Liangshan Prefecture Institute of Forestry Science, Liangshan 615000, China;
2. Liangshan Prefecture Bureau of Forestry and grassland, Liangshan 615000, China;
3. Liangshan Institute of Agricultural Sciences, Liangshan 615000, China)

Abstract: For 5-year-old *Eucalyptus globulus*, the optimal liquefaction bark process was explored by analyzing the chemical components of the bark and its liquefaction residue before and after the liquefaction. The results of chemical component determination showed that the contents of cellulose, hemicellulose and lignin of bark were 36.65%, 18.98% and 45.37%, respectively. The contents of benzene-alcohol extractives, hot-water extractives and 1% NaOH extractives were 10.30%, 7.15% and 23.64%, respectively. The content of ash accounted for 7.49%. The liquefaction process showed that the catalytic effect of concentrated sulfuric acid was better than concentrated phosphoric acid. The optimum liquefaction parameters were catalytic of 3% concentrated sulfuric acid, temperature of 160℃ and liquid-solid ratio of 5:1. The liquefaction rate was 82.8% under above optimal conditions. Compared with raw materials, the cellulose content, hemicellulose content and lignin content of liquefaction residue reduced by 17.90%, 9.19% and 15.99%, respectively.

Key words: *Eucalyptus* Bark, Chemical composition, Liquefaction

收稿日期: 2019-06-11

基金项目: 土壤重金属污染生态修复

作者简介: 刘勇军(1968-), 男, 四川西昌人, 高级工程师, 本科, 主要从事森林生态学、林木分析化学等研究, e-mail: 512639488@qq.com。

蓝桉(*Eucalyptus globulus*) ,为桃金娘科(Myrtaceae) 桉属(*Eucalyptus*) 植物,高大常绿乔木,树皮灰蓝色,片状剥落,嫩枝略有棱。幼态叶对生,叶片卵形,基部心形,无柄,有白粉,主要生长在我国西南地区(四川、重庆、贵州、广西、云南、西藏)的高原上。阳性生长,适应性强,生长快,耐湿热性较差,能抗污染。多用作行道树、造林树种。不适于低海拔及高温地区,能耐零下低温,木材用途广泛,但略扭曲,抗腐能力强,尤适于造船及码头用材;花是蜜源植物;叶含油量 0.92% ,制作白树油,供药用,有健胃、止神经痛、治风湿、扭伤等效用;也做杀虫剂及消毒剂,有杀菌作用^[1]。

数据表明,到 21 世纪中叶,世界将发生化石能源危机,利用现代高新生物质能开发利用技术,将环境友好性的生物质材料转化为清洁、经济性和可再生性的生物质能源有着巨大的意义^[2]。我国桉树分布广,人工种植林面积已达 170 万 hm^2 ,作为生物质材料的重要组成部分,其生长速度极快,是很好的可再生资源,作为优良的能源树种,有“石油植物”之称。桉树用途广泛,但其加工的综合水平较低,生产中有大量的桉树加工剩余物被直接扔掉或烧掉,不但造成了环境污染,同时也浪费了大量的生物质资源。本文对蓝桉树皮的液化工艺进行了基础探究,将废弃的蓝桉树皮经过液化工艺转化为可再次利用的生物小分子物质,不仅有利于缓解能源危机,保护环境,减少浪费,同时也可作为生物质材料的工业应用奠定基础。液化是充分利用天然木质原料潜在价值的一个有效途径,液化产物可用于燃料油、胶粘剂^[3-6]、泡沫和模塑材料^[7-10]等领域,应用前景十分广阔。本研究以甘油为液化剂,浓硫酸、浓磷酸为催化剂,探讨了温度和催化剂用量对桉树皮液化行为的影响,得出了蓝桉树皮的最佳液化工艺及其对液化产物主要化学成分的影响。

国内外学者在液化这方面也做了一些研究,有学者用苯酚作为液化剂,如白石信夫、林珍兰、Alam、Doh 等,也有学者采用多羟基醇作为液化剂,如 Kurimoto、李文昭、Yamada 等^[11]。他们均采用 PEG 为液化剂,液化工艺参数,本研究选择甘油作为液化剂,考虑其为农作物秸秆生产酒精的副产品,价格低廉,经济适用。

1 实验材料

取生长于四川农业大学校园内胸径均一的 5 年

生蓝桉 5 株,取树皮若干,打粉,过标准样筛,保留 40~60 目样品。制备好的样品放置于电热烘干箱中(103 ± 2 °C)干燥 48 h,待烘干后,装入密闭自封袋备用。

2 实验方法

2.1 苯醇抽提

采用 GB 2677.6-1994 所述方法,配制苯醇混合液(甲苯:95%乙醇=1:2 备用)。称取 2.00 g~2.005 g(m_0) 绝干试材,采用定量滤纸包好,放入索氏提取器,加入 225 mL 苯醇混合液,索氏提取器下接 250 mL 圆底烧瓶,从沸腾开始计时,抽提 4 h 至提取仪内苯醇变为无色后取出,将烧瓶内的混合物通过旋转蒸发回收苯醇,再将烧瓶放入烘箱 103 ± 2 °C 烘干称重(m_1) ,烧瓶质量(m_2)。将抽提后的试材收集备用。

$$\text{苯醇抽提物含量 } W_1 = \frac{(m_1 - m_2)}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

2.1.1 硝酸-乙醇纤维素含量测定法

①硝酸-乙醇的配置:采用浓硝酸、无水乙醇,按 1:4 的体积比例,先将 400 mL 的乙醇加入 1000 mL 的烧杯,再将 100 mL 的浓硝酸分 10 次加入,每次加入过程中不断搅拌。

②采用硝酸乙醇法测定纤维素含量,G4 玻璃砂芯漏斗于 500 °C 烧至质量恒定;精确取绝干样品 1.000~1.005 g(m_0) ;放入 250 mL 洁净干燥的圆底烧瓶中,加入 25 mL 硝酸-乙醇混合溶液,放入恒温水浴锅,上置回流冷凝管,沸水浴加热 1 h,取出溶液用 G4 砂芯漏斗通过真空水循环抽滤去溶剂,重复三到五次,直至纤维变白,用 10 mL 硝酸乙醇混合液洗涤,再用热水洗涤至不呈酸性为止,最后用无水乙醇洗涤两次,抽干滤液,将盛有残渣的 G4 砂芯漏斗放入烘箱,在 103 ± 2 °C 烘干至质量恒定,称质量(m_1) ,然后将砂芯漏斗放置于马沸炉在 500 °C 下灼烧至质量恒定称量(m_2)。

$$\text{纤维素含量 } W_2 = \frac{m_1 - m_2}{m_0} \times 100\% \quad (2)$$

2.1.2 半纤维素含量测定

根据 GB 2677.5-1991 所述方法,采用固体烧碱为化学试剂,同通过质量分数配置。

实验步骤:称取苯醇抽提后绝干材料 1.000 g~1.005 g(m_0) ,放入 250 mL 圆底烧瓶,加入 150 mL

2% NaOH 溶液, 放进恒温水浴锅, 80 °C 加热 3.5 h 取出, 用布氏漏斗进行抽滤, 水洗至无色, 后用去离子水进行冲洗, 将残渣取出至培养皿放入烘箱, 在 103 ± 2 °C 下进行烘干 m_3 。滤纸质量 m_1 , 培养皿质量 m_2 。

$$\text{半纤维素 } W_3 = \frac{(m_0 - m_3 + m_1 + m_2)(1 - W_1)}{m_0} \times 100\% \quad (3)$$

2.1.3 木质素含量测定

根据 GB 2677.8 - 1993 所述方法, 采用浓硫酸、蒸馏水为试剂, 通过体积比进行配置。

实验步骤: 取 1.000 g ~ 1.005 g (m_0) 苯醇抽提后的绝干材料, 放入 50 mL 锥形瓶, 加入 72% 的浓硫酸 15 mL, 加入磁力转子, 后将锥形瓶放在磁力搅拌器上, 充分搅拌 2 h, 将液体用 560 mL 蒸馏水洗出至 1 000 mL 的圆底烧瓶, 在加热套上煮沸, 上置冷凝回流管 4h 后用布氏漏斗真空抽滤, 再用 500 mL 热水洗涤, 将残渣移入培养皿, 放进鼓风干燥箱 103 ± 2 °C 干燥至绝干称重 m_1 , 培养皿质量 m_2 , 滤纸质量 m_3 。

$$\text{木质素含量 } W_4 = \frac{(m_1 - m_2 - m_3)(1 - W_1)}{m_0} \times 100\% \quad (4)$$

2.1.4 1% NaOH 抽提物

根据 GB 2677.5 - 1991 所述方法, 配置质量分数为 1% 的 NaOH 称取 2.000 g ~ 2.010 g (m_0) 绝干材料, 放入 250 mL 的平底烧瓶, 加入 100 mL 氢氧化钠溶液, 在恒温水浴锅里沸水浴 1 h, 取出真空抽滤, 加入 100 mL 蒸馏水抽干后再加入 50 mL 10% 的冰乙酸, 再次用蒸馏水抽滤至无色无味, 转入培养皿放入鼓风干燥箱, 103 ± 2 °C 烘干 12 h 称重得到 (m_1), 滤纸重量 (m_2), 培养皿 (m_3)。

$$\text{抽提物含量 } W_5 = \frac{m_0 - (m_1 - m_2 - m_3)}{m_0} \times 100\% \quad (5)$$

2.1.5 热水抽提物

根据 GB 2677.4 - 1993 所述方法, 取 2.000 ~ 2.010 g (m_0) 绝干材料, 放入索氏抽提器后加入 225 mL 蒸馏水, 上置循环冷凝装置, 下放 250 mL 圆底烧瓶, 在加热炉上煮沸 4 h 至失去颜色。将残渣放入培养皿烘干称量得 (m_1), 培养皿质量 (m_2), 滤纸质量 (m_3)。

$$\text{热水抽提物含量 } W_6 = \frac{m_0 - (m_1 - m_2 - m_3)}{m_0} \times$$

$$100\% \quad (6)$$

2.1.6 灰分含量测定

根据 GB 2677.3 - 1993 所述方法, 取坩埚洗净, 放入马沸炉灼烧至质量恒定, 冷却称量记数 (m_1), 取 2.000 g ~ 2.010 g (m_0) 绝干材料, 放入坩埚, 放进马沸炉在 600 °C 保温 0.5 h 灼烧至恒定质量, 称量得 (m_2)。

$$\text{灰分含量 } W_7 = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (7)$$

2.1.7 液化方法

化学药剂: 浓硫酸(质量浓度为 98%; 优质纯 GR; 四川西陇化工有限公司); 甲醇(分析纯 AR; 成都市新都区木兰镇工业开发区); 甘油(分析纯 AR; 成都市科龙化工试剂厂); 二甲基硅油(分析纯 AR; 成都市新都区木兰镇工业开发区)。

仪器设备: DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司); 101A-3 电热鼓风干燥箱(上海实验仪器厂有限公司); 电子天平 ($e = 10$ d; 北京赛多利斯仪器系统有限公司); 150 mm 规格布氏漏斗, SHZ-III 循环水真空泵(浙江黄岩黎明实业有限公司)。

实验步骤: 称取 50 g 甘油放入圆底烧瓶, 加入 1.5 g 浓硫酸/浓磷酸作催化剂, 待油浴锅温度达到理想温度, 放入烧瓶, 瓶内放有转子, 等甘油到达需要温度时, 取 10.000 g ~ 10.010 g (m_0) 绝干材料放入烧瓶, 待材料完全湿润开始计时。时间达到后取出烧瓶, 将液化物用甲醇转入烧杯, 放在磁力搅拌器上搅拌。待搅匀后, 用布氏漏斗抽滤, 甲醇洗涤至溶液无色, 转移残渣至培养皿, 质量 (m_1), 滤纸质量 (m_2), 放入烘箱 103 ± 2 °C 烘干得到 m_3 。抽滤瓶的滤液通过旋转蒸发仪回收甲醇和分离多元醇液化产物。

$$\text{液化残渣率 } W_8 = \frac{m_3 - m_1 - m_2}{m_0} \times 100\% \quad (8)$$

3 实验设计

为了分析液化时间、催化剂、对蓝桉树皮化学成分的影响, 设置液化实验的温度分别为 80 °C、100 °C、120 °C、140 °C、160 °C 和 180 °C, 催化剂分别为浓硫酸和浓磷酸, 对比分析在相同温度条件下, 不同催化剂对蓝桉树皮液化率及其液化残渣化学成分的影响, 以探究最佳的液化工艺条件。

4 结果与分析

4.1 桉树树皮化学成分分析

对蓝桉树皮纤维素、半纤维素和木质素等木材主要成分进行测定。实验结果如表1所示,比较蓝

表1 蓝桉树皮主要化学成分分析

Tab.1 Analysis of chemical components of *Eucalyptus globulus*'s bark

成分	苯醇抽提物	纤维素	半纤维素	木质素	1% NaOH 抽提物	灰分	热水抽提物
含量/%	10.30	35.65	18.98	45.37	23.64	7.50	7.15

4.2 温度对蓝桉树皮液化率的影响

从图1中可知,以浓硫酸为催化剂,蓝桉树皮的液化率随液化温度的升高而增加;在温度为80℃时,蓝桉树皮的残渣率为70.6%,当温度升高到180℃时,残渣率为17.8%,液化率为82.2%。液化温度在160℃时,蓝桉树皮的残渣率为18.52%,温度在180℃下的液化残渣率与160℃下的残渣率相比,残渣率仅下降了0.72%,说明在160℃时的蓝桉树皮的液化率已经较稳定,考虑到试验的经济性,最佳的液化温度为160℃。实验结果表明,最佳液化工艺参数为:液化温度160℃,3%的浓硫酸,固液比为1:5,时间为60min,液化率可达到81.48%(图1)。在浓磷酸的催化下,温度越高残渣率越低,液化率越高,最高出现在180℃,液化时间为60分钟,固液比为1:5,液化率可达50.736%

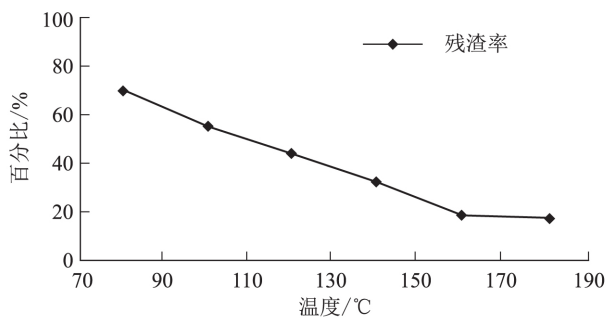


图1 浓硫酸作催化剂时不同液化温度下的液化残渣率

Fig.1 Liquefaction residue rate at different liquefaction temperatures with concentrated sulfuric acid as catalyst

由图1可以看出,以浓硫酸作为催化剂,液化温度为80℃时,蓝桉树皮液化残渣率为70.6%,80℃后,温度每升高20℃,残渣率都下降10%以上,经回归方程分析(回归方程 $y = -0.6366x + 120.53$, $R^2 = 0.9976$)液化温度在80℃到160℃区间呈现出一次函数性的特征,温度为160℃到

桉树皮中纤维素、半纤维素和木质素的含量,蓝桉树皮中木质素的含量最多,占45.37%,其次是纤维素和半纤维素,含量分别为35.65%和18.98%;蓝桉树皮1% NaOH抽提物和灰分含量分别为23.64%和7.50%;蓝桉树皮中苯醇抽提物含量高于热水抽提物含量。

180℃区间时的液化率相差不大,原因可能是在80℃到160℃,主要是木质素和半纤维素的降解和液化,纤维素由于其本身的空间结构,很难与化学试剂接触并发生降解反应,当半纤维素和木质素降解到一定程度后,其温度又未达到纤维素的降解条件时,液化率就呈现一个较稳定的状态。

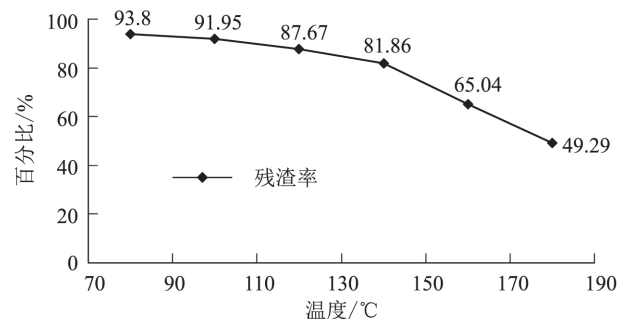


图2 浓磷酸作催化剂时的不同液化温度下的液化残渣率

Fig.2 Liquefaction residue rate at different liquefaction temperatures with concentrated phosphoric acid as catalyst

从图2中可知,在浓磷酸的催化下,温度越高残渣率越低,液化率越高,最佳工艺条件为:液化温度180℃,液化时间为60min,固液比为1:5,液化率可达50.736%。以浓磷酸作为催化剂,温度为80℃时,蓝桉树皮的液化残渣率为93.8%,当液化温度增加到100℃时,残渣率减少了不到2%,说明在低温范围的时候,温度的增加对其液化率影响不大。直到液化温度增加到140℃时,液化残渣率才开始明显下降,在液化温度为180℃时液化率刚好达到50%左右。

实验对两种催化剂在不同温度下的液化残渣率进行对比,从图3中可知,浓硫酸的催化效果明显优于浓磷酸。在液化的开始温度80℃时,以浓硫酸作为催化剂的液化效果明显高于浓磷酸,两者残渣率分别为70.6%和93.8%,以浓硫酸为催化剂的蓝桉

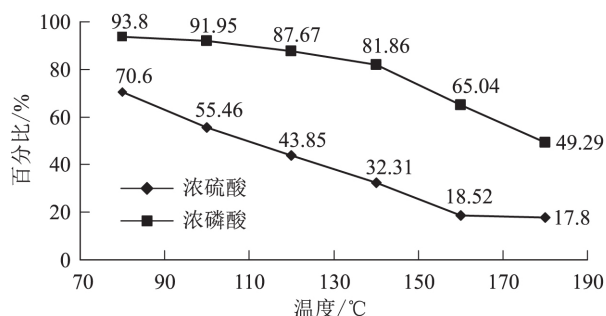


图3 两种催化剂在不同温度下的液化残渣率对比

Fig. 3 Comparison of liquefaction residue rates on *Eucalyptus globulus* bark with two kinds of catalysts at different liquefaction temperatures

树皮液化残渣率比以浓磷酸作为催化剂的液化残渣率低 23.20%。在实验的各个温度下浓硫酸作催化剂的液化率都优于相同条件下的浓磷酸的催化效果。在 160 °C 条件下,浓硫酸作催化剂的残渣率比浓磷酸低 46.52%,原因可能是在浓硫酸的催化下,液化产物发生了聚合,由小分子又开始变成大分子化合物,由此可以猜想,假如温度继续升高,有可能残渣率会开始逐渐变大。

4.3 液化对蓝桉树皮化学成分的影响

4.3.1 不同催化剂液化后蓝桉树皮的纤维素含量对比

由图 4 可知,经过不同温度液化后,在浓硫酸和浓磷酸催化的条件下,蓝桉树皮中纤维素的含量呈现减小趋势。在液化温度为 80 °C 时,以浓磷酸作催化剂液化后,蓝桉树皮液化后纤维素含量为 33.42%,以浓硫酸作催化剂液化后,蓝桉树皮液化后纤维素含量为 25.69%,与以浓磷酸作催化剂液化相比,浓硫酸催化液化后纤维素含量更低。液化温度从 80 °C 上升到 180 °C 时,两种催化剂液化后纤维素含量都呈现逐渐下降的趋势并在 180 °C 时趋于

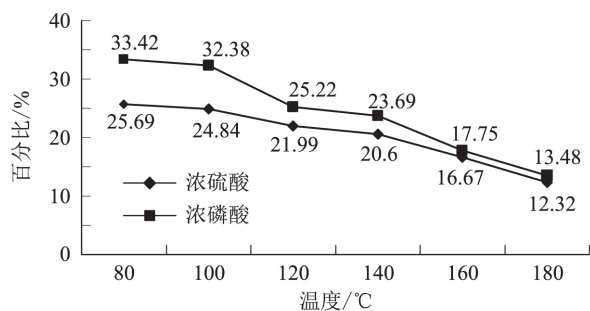


图4 两种催化剂在不同温度液化后对蓝桉树皮纤维素含量的影响

Fig. 4 Effect of two kinds of catalysts on cellulose content of *Eucalyptus globulus* bark at different liquefaction temperatures

平缓,这可能说明在此温度区间,蓝桉树皮中纤维素还在逐渐被降解,且在液化温度达到 180 °C 时,液化残渣的纤维素含量下降速度明显减少,这说明可能液化产物中纤维素的非结晶区已经逐渐被降解完,剩下的是结构排列紧密的、有规则的结晶区域。

4.3.2 不同催化剂液化后蓝桉树皮的半纤维素含量对比

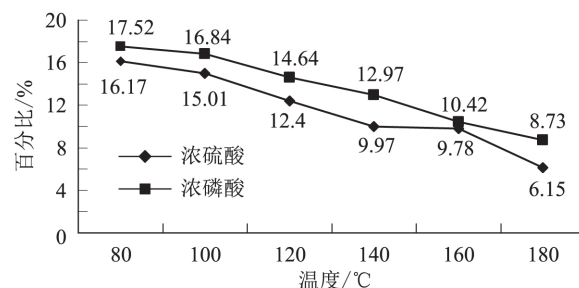


图5 两种催化剂在不同温度液化后对蓝桉树皮半纤维素含量的影响

Fig. 5 Effect of two kinds of catalysts on hemicellulose content of *Eucalyptus globulus* bark at different liquefaction temperatures

4.3.3 不同催化剂液化后蓝桉树皮的木质素含量对比

从图 5 和图 6 中可知,液化温度从 80 °C 上升到 180 °C,以浓磷酸和浓硫酸作为催化剂液化后的蓝桉树皮的木质素含量变化都较小,以浓磷酸作为催化剂液化后蓝桉树皮的木质素含量从 34.29% 下降到了 32.58%,总下降量为 1.71%,以浓硫酸作为催化剂液化后的蓝桉树皮的木质素含量从 31.41% 下降到了 27.84%,总下降量为 3.57%;实验结果说明浓硫酸作为催化剂对蓝桉树皮的催化作用要优于浓磷酸。木质素含量的总下降量较小的原因是木质素本身紧密的苯环结构,木质素是由愈创木基、紫丁香

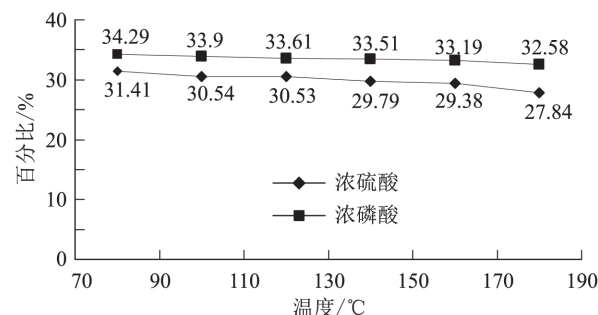


图6 两种催化剂在不同温度液化后对蓝桉树皮木质素含量的影响

Fig. 6 Effect of two kinds of catalysts on lignin content of *Eucalyptus globulus* bark at different liquefaction temperatures

基和对羟基丙烷基 3 种主要结构单元通过醚键、C-C 键等联接构成的三维网状的复杂聚合物,在液化过程中,其结构很难被打开并和化学试剂发生反应。

4.3.4 液化前后蓝桉树皮主要化学成分对比

在液化温度为 160 ℃ 时 相比于液化前,蓝桉树皮液化后的化学成分发生了较大的变化,蓝桉树皮残渣的纤维素含量减少了 17.90%,木质素含量减少了 15.99%,半纤维素含量减少了 9.19%。由此表明,蓝桉树皮的纤维素含量受液化的影响最为明显,而木质素含量受液化的影响最小。

表 2 160 ℃ 液化前后主要化学成分的对比

Tab.2 Comparison of chemical components before and after liquefaction of bark at 160 ℃

成分	液化前/%	液化后/%	差值/%
纤维素	35.65	17.75	17.90
木质素	45.37	29.38	15.99
半纤维素	18.98	9.78	9.19

5 结论

蓝桉树皮纤维素含量为 36.65%,半纤维素含量为 18.98%,木质素含量为 45.37%,苯醇抽提物含量为 10.30%,热水抽提物占 7.15%,1% NaOH 抽提物占 23.64%,灰分含量为 7.49%;浓硫酸催化效果明显比浓磷酸好;本研究的单因素实验结果得出的较优液化工工艺为:以 3% 浓硫酸为催化剂,液化温度为 160 ℃、固液比为 1:5,液化率可达 82.8%;在该工艺条件下,蓝桉树皮纤维素含量减少了 17.90%,木质素含量减少了 15.99%,半纤维素含量减少了 9.19%。

参考文献:

[1] 熊济华.四川植物志第八卷 /206.桃金娘科 MYRTACEAE - 1 桉属[M].1990,12:305.

[2] 杨新兴,冯丽,华尉鹏.我国能源开发利用的出路及前景[J].前沿科学(季刊)2012,2,6(22):22~29.

[3] 傅深渊,马灵飞,李文珠.竹材液化及竹材液化树脂胶性能研究[J].林产化学与工业,2004,24(3):42~46.

[4] Kobayashi M, Tukamoto K, Tomita B. Application of liquefied wood to a new resin system-synthesis and properties of liquefied wood epoxy resins[J].Holzforschung,2000,54(1):93~97.

[5] 傅深渊,余仁广,杜波等.竹材残料液化及其液化物胶粘剂的制备[J].林产工业,2004,31(3):35~38.

[6] 张玉苍,迟青山,孙岩峰等.木材液化及其在聚氨酯胶黏剂上的应用研究[J].林产化学与工业,2007,27(5):73~77.

[7] Lin L Z, Yao Y G, Yoshioka M, et al. Preparation and properties of phenolated wood phenol formaldehyde cocondensed resin[J].

Journal of Applied Polymer Science,1995,58(8):1297~1304.

[8] Alma M H, Yao Y G, Yoshioka M, et al. The preparation and flow properties of HCl catalyzed phenolated wood and its blends with commercial novolak resin[J].Holzforschung,1996,50(1):85~90.

[9] Lee S H, Yoshioka M, Shiraishi N. Resol-type phenolic resin from liquefied phenolated wood and its application to phenolic foam[J].Journal of Applied Polymer Science,2002,84:468~472.

[10] 王春明,崔立东,张晶.木材液化的发展现状及研究前景[J].林业科技,2007,32(3):42~43.

[11] 揭淑俊,张求慧,赵广杰.木材溶剂液化技术及其在制备高分子材料中的应用[J].林产化工通讯,2005,6:43~49.

[12] 张求慧,赵广杰.我国生物质废料液化及产物利用的研究进展[J].林产化工与工业,2009,1:120~126.

[13] 许宇星,陈少雄.不同密度桉树能源林数量成熟龄与经济效益的关系[J].中南林业科技大学学报,2013,2:61~65.

[14] 杨民胜,吴志华,陈少雄.桉树的生态效益及其生态林经营[J].桉树科技,2006,6:1~23.

[15] 李志辉,杨民胜,陈少雄.桉树引种栽培区划研究[J].中南林学院报,2000,3:1~10.

[16] 陈少雄,李志辉.不同初植密度的桉树人工林经济效益分析[J].林业科学研究,2008,2:1~6.

[17] 符韵林,蓝玉姣.桉树树皮化学成分分析[J].安徽农业科技,2012,15:8485+8514.

[18] 符韵林,莫引优,覃冠利等.桉树树皮液化及液化物的树脂化[J].浙江农林大学学报,2011,3:466~471.

[19] 吴嘉恩,刘自力.桉树废弃物催化液化及液化产物树脂化的研究[C].2010-第六届全国化学工程与生物化工年会.

[20] 吴嘉恩,刘自力.无机酸催化桉树废弃物液化性能研究[C].2010-第七届全国工业催化技术及应用年会.

[21] 左志越,蒋剑春,徐俊明.木屑酸催化多元醇液化特性研究[J].太阳能学报,2011,12:1730~1734.

[22] 左志越,蒋剑春.亚临界乙醇条件下杨木屑与甘油共液化研究[J].纤维素科学与技术,2011,3:22~27.

[23] 杨丹,袁兴中.塑料和木屑的共液化以及催化液化实验研究[J].太阳能学报,2010,6:676~671.

[24] 戴伟娣,许玉.亚临界乙醇条件下的纤维素热化学液化研究[J].太阳能学报,2012,2:249~252.

[25] 刘玉环,王应宽.玉米秸秆常压快速液化最佳工艺参数研究[J].农业机械学报,2012,6:110~115.

[26] 陈少雄,刘杰锋.桉树生物质能源的优势、现状和潜力[J].生物质化学工程,2006,1:119~128.

[27] 张玉苍,迟青山.木材液化及其在聚氨酯胶黏剂上的应用研究[J].林产化工与工业,2007,5(27):73~77.

[28] 张求慧,赵广杰.木材的苯酚及多羟基醇液化[J].北京林业大学学报,2003,6(25):71~76.

[29] 张求慧,赵广杰.木材液化技术研究现状及产业化发展[J].木材工业,2005,3(15):5~7+11.

[30] 傅深渊,余仁广.竹材残料液化及其液化物胶粘剂的制备[J].林产工业,2004,6:35~38.

[31] 林小珠,林成辉.开发桉树作为生物质能源的思考[J].能源与环境,2006,4:106~107.

[32] 芋耀贤,梁凌云.基于农作物秸秆的环境友好材料研究-玉米芯液化优化工艺的试验[J].农机化研究,2008,2:196~199.