

# **Einfluss von *Miscanthus*-Genotyp und Erntezeit auf Gehalt und Struktur von Lignin aus Organosolv-Verfahren**

**Dissertation**

zur Erlangung des Grades

Doktor der Agrarwissenschaften (Dr. agr.)

der Landwirtschaftlichen Fakultät

der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

von

**Michel Bergs**

aus

Wiesbaden

Bonn 2019

Referent: Prof. Dr. Ralf Pude

Korreferenten: Prof. PD Dr. Judith Kreyenschmidt  
Prof. Dr. Margit Schulze

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.2018

Angefertigt mit Genehmigung der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn

## Zusammenfassung

*Miscanthus* bietet als nachwachsende Industrie- und Energiepflanze zahlreiche Vorteile, die neben den direkten landwirtschaftlichen Anwendungen wie Verbrennung und Tiereinstreu auch eine stoffliche Nutzung im chemischen Bereich zulassen. Als C<sub>4</sub>-Pflanze mit gesteigerter Photosynthese-Aktivität weist *Miscanthus* zudem eine hohe CO<sub>2</sub>-Fixiertrate auf. Aufgrund des geringen Kultivierungsaufwandes sowie der hohen Erträge bietet sich *Miscanthus* als ausgesprochen attraktiver Rohstoff für die Produktion erneuerbarer Kraftstoffe und Chemikalien an, welche mittels thermo-chemischer Umwandlung gewonnen werden.

*Miscanthus* gehört zur Gruppe der lignocellulosereichen Biomasse. Ein Hauptbestandteil der Lignocellulose ist das Lignin. Dabei handelt es sich um polyphenolisches Makromolekül, welches für eine strukturelle Verstärkung der Pflanze sorgt. Es fällt in der Zellstoff- und Papierindustrie in großen Mengen als Nebenprodukt an, welches bislang nahezu ausschließlich der Energiegewinnung zugeführt wird. Lignin besteht aus drei aromatischen Monolignolen: *p*-Cumaryl-, Coniferyl- und Sinapylalkohol bzw. den daraus abgeleiteten, statistisch verknüpften Bausteinen *p*-Hydroxyphenyl (H), Guaiacyl (G) und Syringyl (S). Dabei variieren Gehalt und Verknüpfung dieser drei Bausteine u.a. mit der pflanzlichen Quelle. Lignin besitzt ein großes Potential für die Nutzung als industrieller Rohstoff für die Produktion von hochwertigen Flüssigbrennstoffen, neuen biobasierten Kunststoffen sowie für pharmakologische Anwendungen.

In Abhängigkeit von *Miscanthus*-Genotyp, Ernte(jahres)zeitpunkt und Pflanzenbestandteil (Blatt vs. Stängel) wurden Korrelationen zwischen Struktur und Eigenschaften der Lignine untersucht. Die Isolation der Lignine aus der Biomasse erfolgte über den Organosolv-Aufschluss, die anschließende Strukturaufklärung mittels chromatographischer (GPC) und spektroskopischer Methoden (FTIR, UV-Vis, NMR) und thermischer Analysen (TGA).

Ein Vergleich der Lignine aus unterschiedlichen Pflanzenbestandteilen zeigte große Unterschiede. Der Genotyp als Kriterium dagegen bietet qualitativ die geringsten Abweichungen. Strukturunterschiede lassen sich auch zwischen Ligninen verschiedener Erntezeitpunkte feststellen.

Bereits anhand der relativ groben Analyseverfahren wie FTIR-Spektroskopie und GPC konnten Differenzen detektiert werden. Besonders aussagekräftig ist der Vergleich der aus NMR- und Pyrolyse-GC/MS-Analysen erhaltenen HGS-Verhältnisse im Lignin. Hier zeigen sich frühe Ernten und gerade die Blattlignine H-reich. Der H-Anteil sinkt zum Ende des Erntezyklus, G und S dagegen steigen an. H-arm und S-reich sind die späten Ernten und Stängellignine.

## Abstract

As a renewable industrial and energy plant *Miscanthus* offers numerous advantages that, in addition to agricultural applications, also permit material use in the chemical sector. *Miscanthus* is a C<sub>4</sub> plant with increased photosynthetic activity and high CO<sub>2</sub> fixation rate. Due to the low cultivation effort and the high yields *Miscanthus* proves to be a very attractive raw material for the production of renewable fuels and chemicals which are obtained by means of thermo-chemical conversion.

*Miscanthus* is rich in lignocellulose. Lignin is a main component of lignocellulose found in plants. It is a polyphenolic macromolecule which provides a structural reinforcement of the plant. In pulp and paper industry it is produced in large quantities as a by-product, which until now has been almost exclusively used for energy production. Lignin consists of three aromatic monolignols: *p*-cumaryl, coniferyl and sinapylalcohol or the derived, statistically linked building blocks *p*-hydroxyphenyl (H), guaiacyl (G) and syringyl (S). The contents and linkage of these three building blocks vary, i.a. concerning the vegetable source.

Depending on the *Miscanthus* genotype, (seasonal) harvest time and plant component (leaf vs. stem), correlations between structure and properties of the lignins were investigated. Lignin isolation from biomass was carried out by Organosolv pulping, the subsequent structure determination by chromatographic (GPC) and spectroscopic methods (FTIR, UV-Vis, NMR) and thermal analysis (TGA).

A comparison of the lignins from different plant constituents showed significant differences. In contrast, the genotype as a criterion shows the smallest deviations concerning quality. Structural differences can also be detected among lignins of different harvest times.

Already on the basis of relatively coarse analysis methods such as FTIR spectroscopy and GPC differences could be seen. Particularly significant is the comparison of the HGS ratios in the lignins obtained from NMR and pyrolysis GC / MS analyzes. Here are early crops and especially the leaf lignin H-rich. The H-share decreases at the end of the harvest cycle while G and S increase. H-poor and S-rich are the late harvests and stem lignins.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Bilderverzeichnis</b> .....	<b>7</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b> .....	<b>10</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>11</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>14</b>
1.1 <i>Miscanthus</i> .....	17
1.2 Lignin.....	18
1.2.1 Vorkommen und Struktur .....	18
1.2.2 Ligningewinnung .....	22
1.2.3 Klason-Lignin .....	23
1.2.4 Nutzungsmöglichkeiten von Lignin.....	24
1.2.4.1 Energie, Kraftstoff und Synthesegas (kurze Bearbeitungsdauer) .....	24
1.2.4.2 Makromoleküle (mittlere Bearbeitungsdauer) .....	24
1.2.4.3 Aromaten und sonstige Monomere (lange Bearbeitungsdauer).....	26
1.2.5 Lignin aus <i>Miscanthus</i> .....	28
<b>2 Ziel der Arbeit</b> .....	<b>31</b>
<b>3 Materialien und Methoden</b> .....	<b>32</b>
3.1 Geräte .....	32
3.2 Chemikalien .....	33
3.3 Probenpräparation Campus Klein-Altendorf .....	33
3.3.1 Ernte, Blatt-Stängel-Verhältnis.....	33
3.3.2 Trockenmasse, Brennwert und Aschegehalt.....	33
3.4 Organosolv-Verfahren .....	34
3.5 NREL-Analysen.....	34
3.6 FTIR-Spektroskopie.....	34
3.7 Thermogravimetrische Analyse .....	35
3.8 Gelpermeationschromatographie (GPC).....	35
3.9 UV-Vis-Spektroskopie.....	35
3.10 Pyrolyse-GC/MS.....	36
3.11 NMR-Spektroskopie .....	36
<b>4 Ergebnisse und Diskussion</b> .....	<b>37</b>
4.1 Daten Campus Klein-Altendorf .....	37
4.1.1 Ernteertrag .....	37
4.1.2 Blatt-Stängel-Verhältnis .....	37
4.1.3 Trockenmasse .....	38
4.1.4 Aschegehalt.....	39

---

4.1.5	Brennwert.....	41
4.2	NREL-Analysen.....	43
4.3	FTIR-Spektroskopie.....	47
4.4	Thermogravimetrische Analyse .....	53
4.5	Gelpermeationschromatographie .....	56
4.6	UV-Vis-Spektroskopie.....	65
4.7	Pyrolyse-GC/MS.....	73
4.8	NMR-Spektroskopie .....	79
4.9	Zusammenfassende Diskussion .....	88
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>89</b>
<b>6</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>91</b>
<b>7</b>	<b>Danksagung.....</b>	<b>100</b>

## Bilderverzeichnis

Abbildung 1-1: Schematische Darstellung einer LCF-Bioraffinerie.....	14
Abbildung 1-2: Struktur der Cellulose. Glucose-Dimer, dargestellt in Sesselkonformation. .....	15
Abbildung 1-3: Monomere (Monosaccharide) der Hemicellulose, dargestellt in Haworth- Projektion.....	15
Abbildung 1-4: <i>Miscanthus</i> am Campus Klein-Altendorf. ....	17
Abbildung 1-5: Räumliche Anordnung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in den Zellwänden lignocelluloser Biomasse. ....	19
Abbildung 1-6: Monomerbausteine des Lignins, frei (oben) sowie als Unterstruktur eingebaut in Lignin (unten). ....	20
Abbildung 1-7: Bildung des mesomeriestabilisierten Phenoxyradikals.....	20
Abbildung 1-8: Verknüpfungstypen in Lignin. ....	21
Abbildung 1-9: Darstellung von kostengünstigen Carbonfasern aus Lignin. ....	25
Abbildung 1-10: Beispiele für von Benzen abgeleitete Chemikalien. ....	27
Abbildung 1-11: Beispiele für von Toluol abgeleitete Chemikalien. ....	27
Abbildung 1-12: Beispiele für von Xylen abgeleitete Chemikalien.....	27
Abbildung 1-13: Beispiele für von Phenol abgeleitete Chemikalien bzw. Produkte. ....	28
Abbildung 1-14: Strukturen des Ligninabbaus nach Luo.....	29
Abbildung 4-1: Ernteerträge der sechs Genotypen der Ernten 2015 und 2016 in t/ha.....	37
Abbildung 4-2: Blatt-Stängel-Verhältnis der sechs Genotypen in September- (09/15), Dezember- (12/14) und Aprilernte (04/15).....	38
Abbildung 4-3: Trockenmasse der Blattproben aller Genotypen in der September- (09/15), Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15). ....	38
Abbildung 4-4: Trockenmasse der Stängelproben aller Genotypen in der September- (09/15), Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15). ....	39
Abbildung 4-5: Aschegehalt der Blattproben der sechs Genotypen in September- (09/15), Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15). ....	40
Abbildung 4-6: Aschegehalt der Stängelproben der sechs Genotypen in den drei genutzten Ernten (September, Dezember, April). ....	41
Abbildung 4-7: Brennwerte der Blattproben in der September- (09/15), Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15).....	41
Abbildung 4-8: Brennwerte der Blattproben in der Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15).....	42
Abbildung 4-9: FTIR-Spektrum von Probe MXg 17 2013 als Beispiel für die Signalzuordnung. ....	48
Abbildung 4-10: FTIR-Spektrum aller Genotypen Ernte 2013 Mischungen. ....	48
Abbildung 4-11: FTIR-Spektrum aller Genotypen Ernte 04/15 Blatt. ....	49
Abbildung 4-12: FTIR-Spektrum aller Genotypen Ernte 04/15 Stängel.....	49
Abbildung 4-13: FTIR-Spektrum von Mischung, Blatt und Stängel, Genotyp MXg 17, Ernte 04/15.....	50

---

Abbildung 4-14: FTIR-Spektrum von Genotyp MXg 17, Mischungsproben der Ernten 2013 und 04/15. ....	50
Abbildung 4-15: FTIR-Spektrum von Genotyp MXg 17, Blattproben der Ernten 12/14, 04/15 und 09/15. ....	51
Abbildung 4-16: FTIR-Spektrum von Genotyp MXg 17, Stängelproben der Ernten 12/14, 04/15 und 09/15. ....	52
Abbildung 4-17: TGA-Kurve MXg 17 2013 Masse gegen Zeit. ....	53
Abbildung 4-18: TGA-Kurve MXg 17 2013 Masseverlust gegen Zeit. ....	53
Abbildung 4-19: TGA-Kurve MXg 17 2013 Masse gegen Temperatur. ....	54
Abbildung 4-20: GPC-Messung von MXg 17 2013. ....	57
Abbildung 4-21: RI-Messungen Mischungen alle Genotypen Ernte 2013. ....	58
Abbildung 4-22: RI-Messungen Blattproben alle Genotypen Ernte 04/15. ....	59
Abbildung 4-23: RI-Messungen Stängelproben alle Genotypen Ernte 04/15. ....	60
Abbildung 4-24: RI-Messungen Genotyp MXg 17 Ernte 04/15 Mischungs-, Blatt- und Stängellignin. ....	61
Abbildung 4-25: RI-Messungen Mischungslignine Genotyp MXg 17 Ernte 2013 und 04/15. ....	62
Abbildung 4-26: RI-Messungen Blattlignine Genotyp MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15. ....	63
Abbildung 4-27: RI-Messungen Stängellignine Genotyp MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15. ....	64
Abbildung 4-28: UV-Vis-Spektrum von MXg 17 2013 als Beispiel. ....	66
Abbildung 4-29: Überlagerung Ligninproben alle Genotypen Ernte 2013. ....	66
Abbildung 4-30: Überlagerung Lignine der Blattproben aller Genotypen Ernte 04/15. ....	67
Abbildung 4-31: Überlagerung Lignine der Stängelproben aller Genotypen Ernte 04/15. ....	68
Abbildung 4-32: Überlagerung Lignine von Mischungs-, Blatt- und Stängelprobe Genotyp MXg 17 Ernte 04/15. ....	69
Abbildung 4-33: Überlagerung Ligninproben Mischungen Genotyp MXg 17 Ernte 2013 und 04/15. ....	70
Abbildung 4-34: Überlagerung Ligninproben Blatt Genotyp MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15. ....	71
Abbildung 4-35: Überlagerung Ligninproben Stängel Genotyp MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15. ....	72
Abbildung 4-36: Pyrolyse-Gas-Chromatogramm von MXg 17 2013 mit Nummerierung der für die Auswertung notwendigen Peaks. ....	73
Abbildung 4-37: Detektierte Fragmente in der Pyrolyse-GC/MS, welche auf den H-Baustein zurückführbar sind. ....	75
Abbildung 4-38: Detektierte Fragmente in der Pyrolyse-GC/MS, welche auf den G-Baustein zurückführbar sind. ....	75
Abbildung 4-39: Detektierte Fragmente in der Pyrolyse-GC/MS, welche auf den S-Baustein zurückführbar sind. ....	76
Abbildung 4-40: Anteile der HGS-Bausteine (in %) der Mischungslignine der Ernten 2013 (links) und 04/15 (rechts), erfasst mit Pyrolyse-GC/MS. ....	76



---

Abbildung 4-41: Anteile der HGS-Bausteine (in %) der Blattlignine der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) und 04/15 (unten), erfasst mit Pyrolyse-GC/MS. ....	77
Abbildung 4-42: Anteile der HGS-Bausteine (in %) der Stängellignine der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) und 04/15 (unten), erfasst mit Pyrolyse-GC/MS. ....	78
Abbildung 4-43: Nichtaromatischer Bereich im HSQC-Spektrum von MXg 17 2013. ....	80
Abbildung 4-44: Aromatischer Bereich im HSQC-Spektrum von MXg 17 2013. ....	80
Abbildung 4-45: Ligninstrukturen für die NMR-Auswertung. ....	82
Abbildung 4-46: Anteile der Monomerbausteine H, G und S (in %) in den Mischungsligninen der Ernten 2013 (links) und 04/15 (rechts,), erfasst durch NMR. ....	82
Abbildung 4-47: Anteile der Monomerbausteine H, G und S (in %) in den Blattligninen der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) und 04/15 (unten), erfasst durch NMR. ....	83
Abbildung 4-48: Anteile der Monomerbausteine H, G und S (in %) in den Stängelligninen der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) und 04/15 (unten), erfasst durch NMR. ....	84
Abbildung 4-49: Anteile der Verknüpfungsmuster (in %) in den Mischungsligninen der Ernten 2013 (links) und 04/15 (rechts), erfasst durch NMR. ....	85
Abbildung 4-50: Anteile der Verknüpfungsmuster (in %) in den Blattligninen der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) sowie 04/15 (unten), erfasst durch NMR. ....	86
Abbildung 4-51: Anteile der Verknüpfungsmuster (in %) in den Stängelligninen der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) sowie 04/15 (unten), erfasst durch NMR. ....	87

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1-1: Häufigkeit der Verknüpfungstypen in Ligninen aus Laub-, Nadelholz sowie <i>Miscanthus</i> (in %).	21
Tabelle 3-1: Verwendete Geräte.	32
Tabelle 3-2: Verwendete Chemikalien.	33
Tabelle 3-3: Temperaturprogramm Säule 1.	36
Tabelle 4-1: NREL-Ergebnisse der Blattproben von <i>Miscanthus</i> .	45
Tabelle 4-2: NREL-Ergebnisse der Stängelproben von <i>Miscanthus</i> .	46
Tabelle 4-3: Signifikante Banden in den FTIR-Probenspektren.	47
Tabelle 4-4: TGA-Daten aller Proben.	55
Tabelle 4-5: $M_n$ -, $M_w$ - und D-Werte aller Genotypen Mischungen Ernte 2013.	58
Tabelle 4-6: $M_n$ -, $M_w$ - und D-Werte aller Genotypen Blattproben Ernte 04/15.	59
Tabelle 4-7: $M_n$ -, $M_w$ - und D-Werte aller Genotypen Stängelproben Ernte 04/15.	60
Tabelle 4-8: $M_n$ -, $M_w$ - und D-Werte von Mischungs-, Blatt- und Stängellignin des Genotyps MXg 17 Ernte 04/15.	61
Tabelle 4-9: $M_n$ -, $M_w$ - und D-Werte der Mischungslignine des Genotyps MXg 17 Ernte 2013 und 04/15.	62
Tabelle 4-10: $M_n$ -, $M_w$ - und D-Werte der Blattlignine des Genotyps MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15.	63
Tabelle 4-11: $M_n$ -, $M_w$ - und D-Werte der Stängellignine des Genotyps MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15.	64
Tabelle 4-12: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen aller Genotypen Mischungen Ernte 2013 in nm.	67
Tabelle 4-13: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen aller Genotypen Blattproben Ernte 04/15 in nm.	67
Tabelle 4-14: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen aller Genotypen Stängelproben Ernte 04/15 in nm.	68
Tabelle 4-15: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen von Mischungs-, Blatt- und Stängellignin des Genotypes MXg 17 Ernte 04/15 in nm.	69
Tabelle 4-16: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen von Mischungsligninen des Genotypes MXg 17 Ernte 2013 und 04/15 in nm.	70
Tabelle 4-17: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen von Blattligninen des Genotypes MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15 in nm.	71
Tabelle 4-18: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen von Stängelligninen des Genotypes MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15 in nm.	72
Tabelle 4-19: Detektierte und zugeordnete Fragmente am Beispiel der Pyrolyse-GC/MS-Messung von MXg 17 2013.	74
Tabelle 4-20: Integrale aus dem HSQC-Spektrum von MXg 17 2013.	81

## Abkürzungsverzeichnis

°C	Grad Celsius
AIL	Acid-insoluble lignin (Säureunlösliches Lignin)
AIR	Acid-insoluble residue (Säureunlöslicher Rückstand)
ASL	Acid-soluble lignin (Säurelösliches Lignin)
Biopos	Forschungsinstitut Bioaktive Polymersysteme e.V.
BTX	Benzen, Toluol, Xylen
C	Kohlenstoff
C <sub>3</sub>	Erstes Fixierungsprodukt der Photosynthese dieser Pflanzen ist aus drei Kohlenstoffatomen aufgebaut
C <sub>4</sub>	Erstes Fixierungsprodukt der Photosynthese dieser Pflanzen ist aus vier Kohlenstoffatomen aufgebaut
Ca	Calcium
cm	Zentimeter
CO	Kohlenstoffmonoxid
CO <sub>2</sub>	Kohlenstoffdioxid
CV	Chemische Verschiebung
D	Polydispersität
Da	Dalton
DME	Dimethylether
DMSO	Dimethylsulfoxid
EI	Elektronenstoßionisation
EtOH	Ethanol
FH	Fachhochschule
FT	Fischer-Tropsch-Technologie
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot (Spektroskopie)
g	Gramm
G	Guajacyl
GC	Gaschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
H	<i>p</i> -Hydroxyphenyl

---

h	Stunde
H <sub>2</sub>	Wasserstoff
H <sub>2</sub> O	Wasser
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Wasserstoffperoxid
H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Schwefelige Säure
ha	Hektar
HCl	Salzsäure
HSQC	Heteronuclear Single Quantum Coherence
Hz	Hertz
J	Joule
K	Kelvin
k.A.	Keine Angabe
KBr	Kaliumbromid
L	Liter
LAP	Laboratory Analytical Procedure
LC	Lignocellulose
LCF	Lignocellulose Feedstock
<i>m/z</i>	Masse-zu-Ladung-Verhältnis
MÄ	Masseänderung
mg	Milligramm
Mg	Magnesium
min	Minuten
Mio.	Millionen
mL	Milliliter
mm	Millimeter
M <sub>n</sub>	Zahlenmittel
MNa	<i>Miscanthus "Nagara"</i>
Mrd.	Milliarden
Mro	<i>Miscanthus robustus</i>
MS	Massenspektrometrie
Msa	<i>Miscanthus sacchariflorus</i>
Msi	<i>Miscanthus sinensis</i>
MtG	Methanol to gasoline Process
Mti	<i>Miscanthus tinctorius</i>

---

MtO	Methanol to olefins process
M <sub>w</sub>	Gewichtsmittel
MXg	<i>Miscanthus X giganteus</i>
Na	Natrium
Na <sub>2</sub> S	Natriumsulfid
NaHS	Natriumhydrogensulfid
NaOH	Natriumhydroxid
NIST	National Institute of Standards and Technology
nm	Nanometer
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanz)
NREL	National Renewable Energy Laboratory (US-Bundeslabor für erneuerbare Energien)
O <sub>2</sub>	Sauerstoff
PAN	Polyacrylnitril
PCLLA	Poly(ε-caprolactone-co-lactid)
PS	Polystyrol
PU	Polyurethan
Pyrolyse-GC/MS	Pyrolyse kombiniert mit Gaschromatographie-Massenspektrometrie-Kopplung
RI	Refractive Index (Brechungsindex)
RM	Restmasse
ROP	Ringöffnende Polymerisation
s	Sekunde
S	Syringyl
T <sub>d</sub>	Zersetzungstemperatur
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TM	Trockenmasse
UV-Vis	Ultraviolettes und sichtbares Licht
WGS	Wasser-Gas-Shift
μL	Mikroliter

# 1 Einleitung

Aufgrund schwindender Mengen fossiler Rohstoffe gewinnt der Wechsel hin zu erneuerbaren Ressourcen zunehmend an Bedeutung für Forschung und Industrie.<sup>1-3</sup> Es ist somit notwendig, wirtschaftliche und energieeffiziente Prozesse für die nachhaltige Produktion von Kraftstoffen und Chemikalien zu entwickeln. In dieser Hinsicht ist pflanzliche Biomasse derzeit die einzige nachhaltige Quelle für organischen Kohlenstoff. Biokraftstoffe, also Kraftstoffe aus pflanzlicher Biomasse, sind die einzigen flüssigen Kraftstoffe aus nachhaltiger Herkunft. Sie erzeugen deutlich weniger Treibhausgasemissionen als fossile Brennstoffe und können sogar treibhausgasneutral sein, wenn effiziente Methoden für die Produktion von Biokraftstoffen entwickelt werden.<sup>4-10</sup>

Die größte Abfallmenge an Kohlenhydraten und Lignin stammt aus lignocellulosehaltigen Biomasse-Rückständen, die weltweit auf über  $2 \times 10^{11}$  Tonnen pro Jahr geschätzt werden.<sup>11</sup>

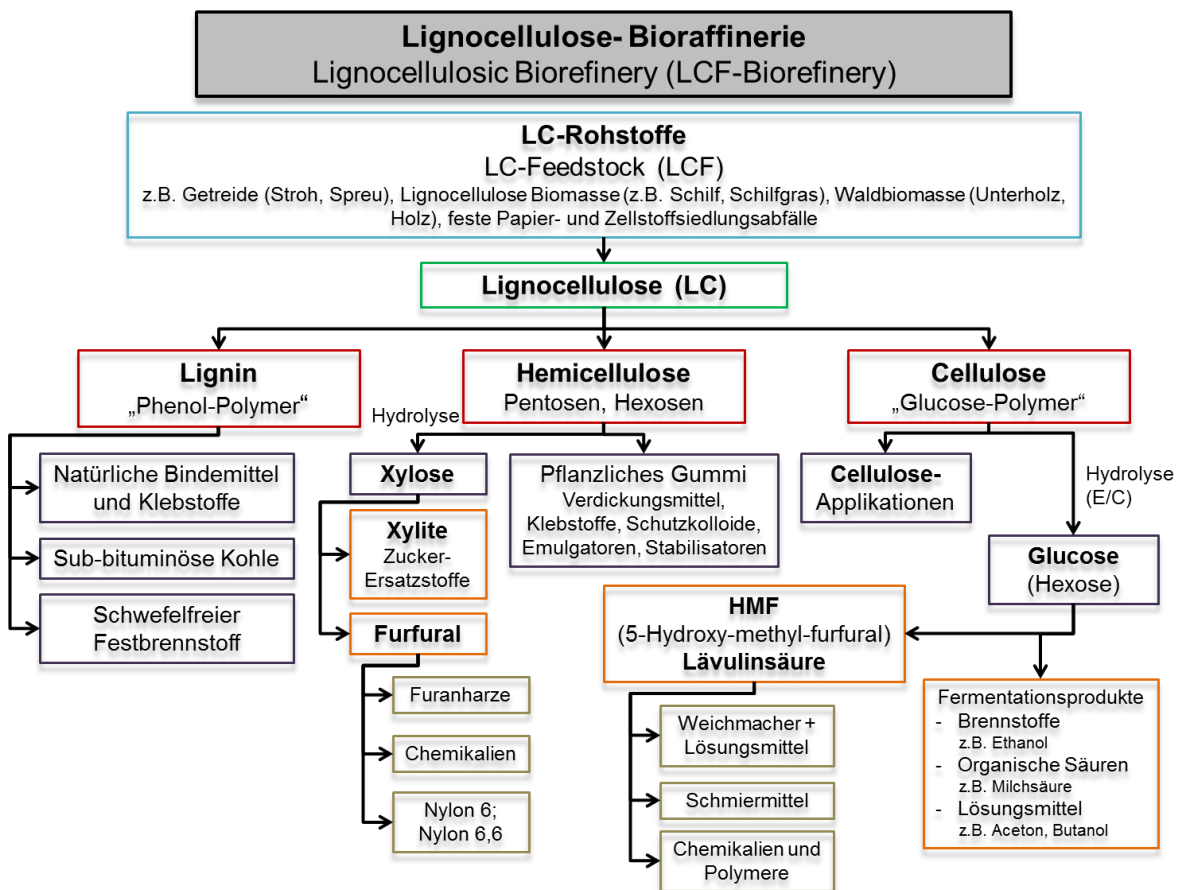


Abbildung 1-1: Schematische Darstellung einer LCF-Bioraffinerie.<sup>12</sup>

In Abbildung 1-1 ist schematisch eine LCF-Bioraffinerie dargestellt. Besonders hervorzuheben sind hier die Gewinnungen einzelner Feinchemikalien wie Furfural sowie die mögliche Produktion von Brennstoffen (Bio-Ethanol) aus Glucose.<sup>3</sup> Allerdings gibt es

noch einige Bereiche, die nicht hinreichend ausgeschöpft sind, was den Wert der erhaltenen Produkte angeht, bspw. Lignin.<sup>13</sup>

Zwei der drei Hauptbestandteile von Pflanzen sind Kohlenhydratpolymere: Cellulose (35-50 Gew.-%<sup>14</sup>) und Hemicellulose (ca. 25 Gew.-%<sup>14</sup>). Cellulose ist ein lineares Polysaccharid, das aus sich wiederholenden D-Glucopyranose-Einheiten besteht, die über 1,4- $\beta$ -glykosidische Bindungen verknüpft sind (Abbildung 1-2).<sup>15</sup> Hemicellulose besteht sowohl aus Hexosen (D-Glucose, D-Mannose, D-Galactose) als auch Pentosen (D-Xylose, L-Arabinose) (Abbildung 1-3) und ist somit im Gegensatz zu Cellulose ein Heteropolymer.<sup>14</sup> Hemicellulose bindet nicht-kovalent an die Oberfläche von Cellulosefibrillen. Dabei wirkt es als amorphes Matrixmaterial und hält die steifen Cellulosefibrillen an Ort und Stelle. Die Substitution mit hydrophoben Gruppen wie Acetyl- und Methylgruppen erhöht die Affinität von Hemicellulose zu Lignin und unterstützt somit die Kohäsion zwischen den drei großen lignocellulosischen Polymeren.<sup>16</sup> Das häufigste Kohlenhydrat von Hemicellulose in Gräsern und Laubholz ist Xylose. In Nadelholz ist Mannose der hauptsächlich vorkommende Hemicellulosebaustein.<sup>17</sup> Aufgrund ihrer nichtkristallinen Natur ist Hemicellulose gegenüber Depolymerisationen anfälliger als Cellulose (besonders im sauren Medium).<sup>14</sup>

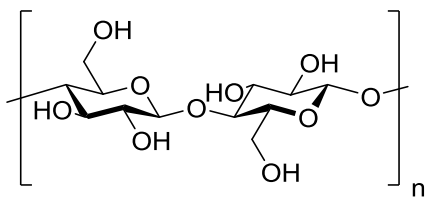


Abbildung 1-2: Struktur der Cellulose. Glucose-Dimer, dargestellt in Sesselkonformation.

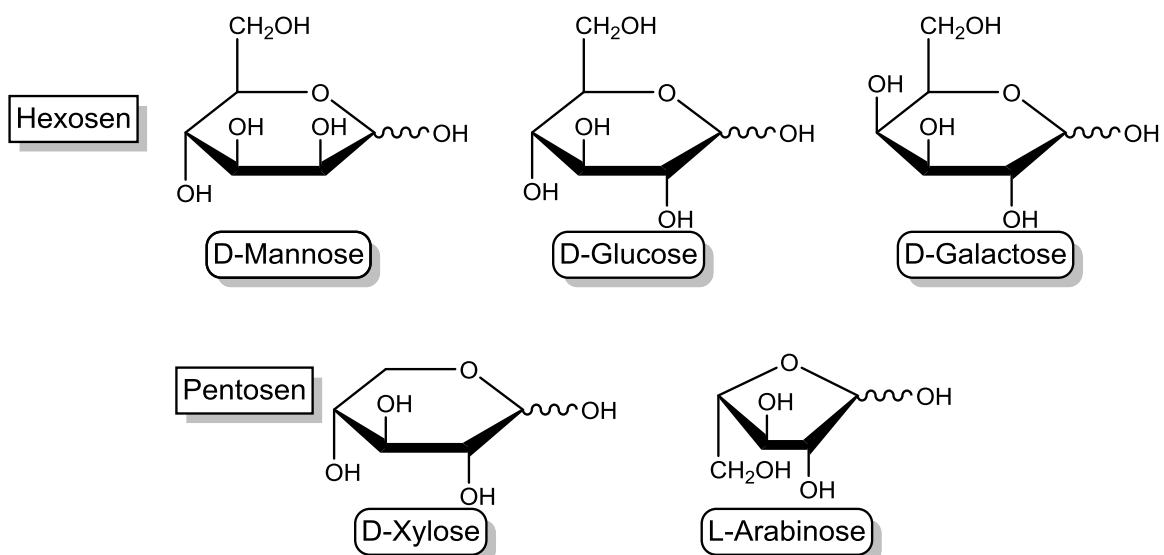


Abbildung 1-3: Monomere (Monosaccharide) der Hemicellulose, dargestellt in Haworth-Projektion.

Lignin – neben Cellulose und Hemicellulose der dritte Hauptbestandteil in Pflanzen – zieht im Speziellen Interesse auf sich, was eine höherwertige Weiterverarbeitung anbelangt. Es

ist neben Cellulose, Hemicellulose und Chitin eines der häufigsten Biopolymere der Welt. Unterschiede in Zusammensetzung und Verknüpfung der Ligninfragmente ergeben sich u.a. durch die botanische Herkunft, Erntezeiten sowie Extraktionsmethoden.<sup>18,19</sup>

Lignin besitzt großes Potential für die Nutzung als industrieller Rohstoff für die Produktion von hochwertigen Flüssigbrennstoffen, neuen biobasierten Kunststoffen sowie für pharmakologische Anwendungen.<sup>20-23</sup> Die enthaltenen Monomere, natürliche phenolische Alkohole, zeigen sowohl biologische als auch pharmakologische Aktivität. Sie besitzen je Phenolpropan-Einheit an der C $\gamma$ -Position eine Alkoholfunktion und eine phenolische Hydroxy-Gruppe (s. Abbildung 1-6), wodurch sie für die Produktion von Polyurethanen und Polyestern interessant sind.<sup>20,24,25</sup>

Trotz umfangreicher und intensiver Forschung gibt es bislang nur wenige effiziente Methoden zur Gewinnung dieser aromatischen Ligninbausteine. Das einzige bemerkenswerte kommerzielle Verfahren ist die Herstellung von Vanillin aus Lignosulfonaten, einem Nebenprodukt des Sulfit-Prozesses. Die maximale Ausbeute an Vanillin aus dem optimierten industriellen Verfahren beträgt nur etwa 7,5 Gew.-%. Zudem konkurriert das Verfahren mit der petrochemischen Vanillin-Synthese.<sup>26,27</sup>

Derzeit wird Lignin vorwiegend als Energiequelle in der Zellstoffindustrie verwendet. Bislang gibt es noch keine alternative Route zur großtechnischen stofflichen Nutzung, wohl aber intensive Forschung an neuen Katalysatoren für die Ligninumwandlung und zur gezielten Depolymerisation, so dass sich die Situation bald ändern könnte.<sup>1,28-32</sup>

*Miscanthus* hat das Potential, in dieser Entwicklung eine große Rolle zu spielen. Er bringt viele Vorteile mit sich (s. Kapitel 1.1), die ihn zu einer wichtigen Energie- und Industriepflanze machen. So kann das trockene *Miscanthus*-Stroh, welches im Frühjahr geerntet wird, als feste Biomasse in Form von großen Ballen, Hackschnitzeln oder Pellets für die direkte Verbrennung verwendet werden.<sup>33,34</sup> In den letzten Jahren wurden Versuche unternommen, die Ernte mit Technologien der zweiten Generation in Biokraftstoffe umzuwandeln.<sup>35,36</sup> Die Fermentation wird jedoch von der signifikanten Menge an Lignin behindert, obwohl diese zwischen den Genotypen variiert. Eine Verbesserung der Konvertierbarkeit könnte durch eine frühere Ernte im Herbst oder Frühjahr erreicht werden, wenn der Ligningehalt in der Pflanze niedriger ist. Dies muss allerdings noch bewiesen werden.<sup>37</sup>

Der Austausch von einjährigen Kulturen in der Landwirtschaft mit *Miscanthus* kann zur Erfüllung der europäischen Wasserrahmenrichtlinie beitragen, was, zusammen mit der durch die Erzeugung von Biomasse aus *Miscanthus* verbundenen Kohlenstoffhöhung im Boden, die Gründe für die öffentliche Förderung des Anbaus von *Miscanthus* und anderen mehrjährigen Energiepflanzen z. B. in Großbritannien sind.<sup>38,39</sup>

Des Weiteren wurde *Miscanthus* 2018 in das Greening der EU aufgenommen, Daher dürfte der *Miscanthus*-Anbau in der EU zunehmen, für den zudem neue Absatzwege gesucht werden.<sup>40</sup>



## 1.1 *Miscanthus*

*Miscanthus* ist eine mehrjährige rhizombildende Grasart aus der Familie der Süßgräser (Poaceae). Sie ist heimisch in subtropischen und tropischen Regionen und kommt ursprünglich aus Asien. Das Rhizom stellt das horizontal wachsende unterirdische Speicher- und Überwinterungsorgan dar. Aus diesem bilden sich horstartig eng aneinander liegende Triebe, wie es für Süßgräser typisch ist. Unter den ca. 17 Arten stehen insbesondere *Miscanthus tinctorius* (Mti), *Miscanthus sinensis* (Msi) und *Miscanthus sacchariflorus* (Msa) im Fokus der Biomasseproduktion. Um die genetische Basis zu erweitern, die Produktivität und den adaptiven Bereich der Kulturen zu maximieren, hat der triploide Hybrid-Genotyp *Miscanthus X giganteus* (MXg) als Kreuzung aus einer diploiden Form von Msi und einer tetraploiden Form von Msa gesteigerte Aufmerksamkeit erlangt und findet in Europa immer mehr Verwendung.<sup>41-43</sup>



Abbildung 1-4: *Miscanthus* am Campus Klein-Altendorf.

Durch die Kreuzung weist MXg Merkmale beider Ursprungsarten auf. Dieser Genotyp erreicht jedes Jahr Wuchshöhen von bis zu vier Metern und kann mindestens 15-20 Jahre lang geerntet werden. Verbunden mit einer hohen Dichte an Trieben führt dies zu sehr hohen Jahresproduktionswerten (ca. 25 t/ha), abhängig von der bioklimatischen Lage.<sup>44</sup> Es handelt sich um einen sterilen Genotyp, der keine fertilen Samen bildet, weshalb ein unkontrolliertes Ausbreiten ausgeschlossen ist.<sup>45</sup>

Im Gegensatz zum Großteil aller Pflanzen, die zu den C<sub>3</sub>-Pflanzen gezählt werden, nutzt *Miscanthus* den C<sub>4</sub>-Photosyntheseweg. C<sub>4</sub>-Pflanzen weisen eine hohe CO<sub>2</sub>-Fixiertrate auf, was eine gesteigerte Photosynthese ermöglicht.<sup>46</sup> Sie bilden zwar nur ca. 5 % der Biomasse weltweit, sorgen aber für ca. 23 % der Fixierung von CO<sub>2</sub>.<sup>47</sup> Die Bezeichnung C<sub>4</sub> bezieht sich hier auf den ersten Fixierungspunkt von CO<sub>2</sub> für die Photosynthese. Es handelt sich um Oxalacetat, welches im Gegensatz zu D-3-Phosphoglycerat, das drei Kohlenstoffatome beinhaltet und von C<sub>3</sub>-Pflanzen genutzt wird, aus vier Kohlenstoffatomen aufgebaut ist.

Die C<sub>4</sub>-Pflanzen können daher sehr schnell wachsen. Sie haben einen sehr niedrigen Kompensationspunkt, so dass sie die Photosynthese bei hoher Lichtintensität fortsetzen können, wenn nur geringe CO<sub>2</sub>-Konzentrationen zur Verfügung stehen. Darüber hinaus ist die Rate der Photorespiration in C<sub>4</sub>-Pflanzen signifikant niedriger als in C<sub>3</sub>-Pflanzen, da die Konzentration von O<sub>2</sub> in Bezug auf CO<sub>2</sub> in den Zellen der C<sub>4</sub>-Pflanzen, die für die Photosynthese verantwortlich sind (Mesophyllzellen), verschwindend gering ist. Dadurch wird die durch O<sub>2</sub> verursachte Respiration nahezu vollständig unterdrückt.<sup>48</sup>

Die typische Erntezeit von *Miscanthus* startet mit der Seneszenz der Pflanze im späteren Winter. Dies fällt vorteilhaft mit einem niedrigen Feuchtigkeitsgehalt (15-20 %) der Pflanze zusammen.<sup>44</sup>

Es handelt sich bei *Miscanthus* um ein vielversprechendes Non-Food-Biomaterial, welches hochqualitative LCF-Biomasse liefert und als Energie- und Industriepflanze äußerst interessant ist. Sie kann einer Vielzahl von Anwendungen zugeführt werden: direkte Energieerzeugung, Brennstoff, Dachabdeckung, Faserplatten sowie Faserherstellung. Seit Anfang der 1990er Jahre wird diese Spezies in Hinblick auf ihr Potential als Energiepflanze untersucht. Dabei spielen sowohl der geringe Produktionsaufwand als auch die hohen Erträge von *Miscanthus* eine wichtige Rolle in der Produktion erneuerbarer Kraftstoffe und Chemikalien, bspw. in Form von Cellulose-Derivaten, mittels thermo-chemischer Umwandlung.<sup>35,49-56</sup>

Auch für Ökologierungsmaßnahmen der EU kommt *Miscanthus* in Frage.<sup>40,57</sup> Darüber hinaus bietet sich eine Kaskadennutzung von *Miscanthus* an, in welcher die Biomasse nacheinander in verschiedene Prozesse eingebunden ist. Dadurch kann diese Biomasse effektiver genutzt werden, was eine Steigerung der Wertschöpfung zur Folge hat.<sup>58</sup>

## 1.2 Lignin

### 1.2.1 Vorkommen und Struktur

Die Lignocellulose-Biomasse (englisch Lignocellulose Feedstock) ist ein Verbundwerkstoff, der von Pflanzenzellen synthetisiert wird. Sie besteht hauptsächlich aus polymeren Kohlenhydraten (Cellulose und Hemicellulose) sowie dem aromatischen Polymer Lignin (Abbildung 1-5). Die genaue Zusammensetzung der LC hängt von der Spezies, dem Pflanzengewebe und den Wachstumsbedingungen ab.<sup>14</sup>

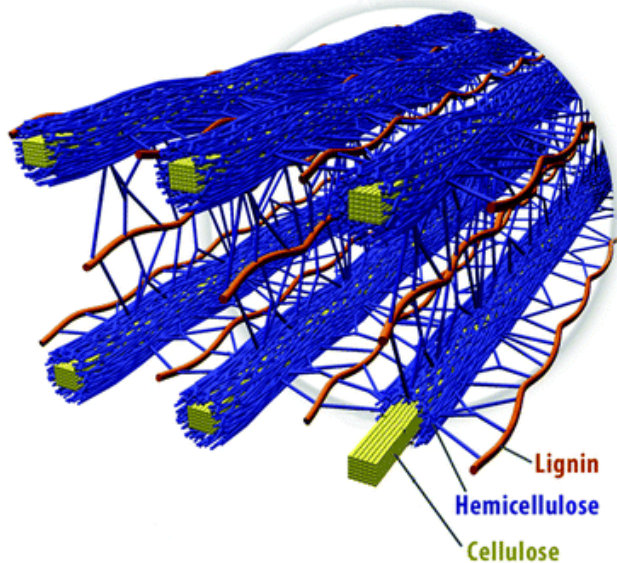


Abbildung 1-5: Räumliche Anordnung von Cellulose, Hemicellulose und Lignin in den Zellwänden lignocellulöser Biomasse.<sup>14</sup>

Lignin ist ein wasserunlösliches Polymer, welches aufgebaut wird, nachdem das Pflanzenwachstum beendet ist. Lignin dient als Dichtungsmittel sowie strukturelle Verstärkung und bietet eine hohe Widerstandsfähigkeit gegen biologische und physische Beanspruchung im Vergleich zu den rein aus Kohlenhydraten aufgebauten Zellwänden im unreifen Pflanzengewebe. Enorme Mengen Lignin fallen jedes Jahr in der Zellstoff- und Papierindustrie als Nebenprodukt der Delignifizierung an. Dieses wird bislang lediglich für Anwendungen mit geringem Mehrwert oder zur Energiegewinnung genutzt.<sup>14,59</sup>

Bei Lignin handelt es sich um ein statistisch zusammengesetztes, polyphenolisches Makromolekül, welches aus den drei Monomerbausteinen *p*-Cumaryl- (1), Coniferyl- (2) und Sinapylalkohol (3) aufgebaut ist. Sind diese Monomere in die Ligninstruktur eingebaut, richtet sich deren Bezeichnung lediglich nach den Substitutionsmustern der aromatischen Baueinheiten: *p*-Hydroxyphenyl (H)-, Guajacyl (G)- und Syringylrest (S) (Abbildung 1-6).<sup>60,61</sup>

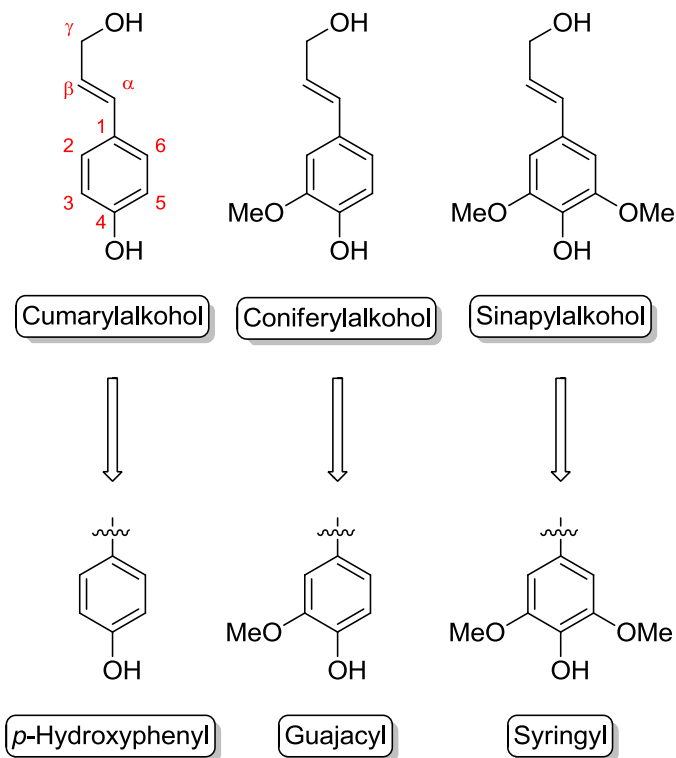


Abbildung 1-6: Monomerbausteine des Lignins, frei (oben) sowie als Unterstruktur eingebaut in Lignin (unten).

Die Zusammensetzung von Lignin ist dabei quellenabhängig. So kommt in Nadelholzlignin zu ca. 95 % der G-Baustein vor. Der Rest besteht vorwiegend aus dem H-Baustein und in Spuren kommen S-Elemente vor. Laubholzlignine enthalten G- und S-Reste in unterschiedlichen Verhältnissen. Zusätzlich zu G- und S-Einheiten weisen Gräser einen signifikanten H-Anteil von 15-35 % auf.<sup>62-64</sup>

Die Biosynthese von Lignin verläuft über eine dehydrierende Polymerisation. Diese wird durch Enzyme (Peroxidasen) bzw. dem Peroxidase-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-System initiiert. Diese Enzyme sind dazu befähigt, ein Proton aus den Monomerbausteinen zu abstrahieren. Zusätzlich ist in diesem Schritt H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> involviert, welches als Elektronen-Akzeptor für die Peroxidase fungiert. Es entstehen resonanzstabilisierte freie Radikale (Abbildung 1-7).<sup>65-68</sup> Bestätigt wurden diese Überlegungen durch Experimente mit *Psalliota capestris*, dem Feld-Champignon, der bekannterweise Laccase und weitere oxidierende Enzyme enthält. Es konnte Coniferylalkohol mit Hilfe von aus den Pilzen extrahierter Flüssigkeit zur Synthese ligninähnlicher Dehydrierungspolymeren genutzt werden.<sup>69</sup>

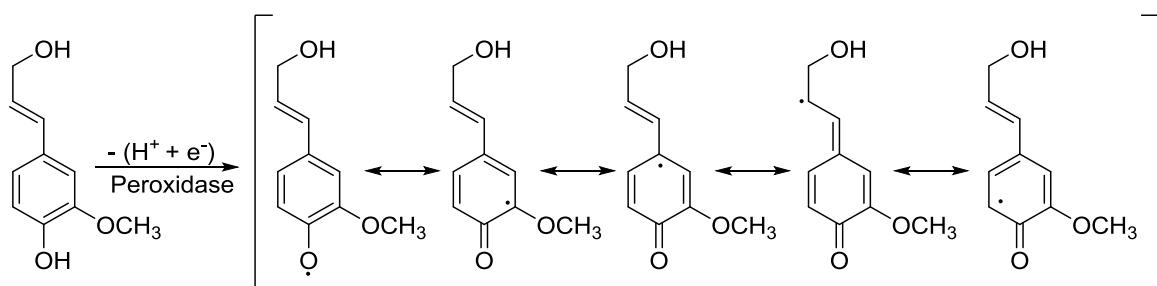


Abbildung 1-7: Bildung des mesomeriestabilisierten Phenoxyradikals.

Bei den reaktivsten Stellen bezüglich der nachfolgenden Polymerisation handelt es sich um den Phenoxy-Sauerstoff (an C<sub>4</sub>, Abbildung 1-6) und den β-Kohlenstoff (C<sub>β</sub>, Abbildung 1-6). Dies könnte für die hohe Häufigkeit der β-O-4-Verknüpfungen in Lignin verantwortlich sein. Je nach Quelle finden sich unterschiedliche Anteile der verschiedenen Verknüpfungstypen (Abbildung 1-8) innerhalb der Ligninstruktur wieder (Tabelle 1-1).<sup>19,62,70-77</sup>

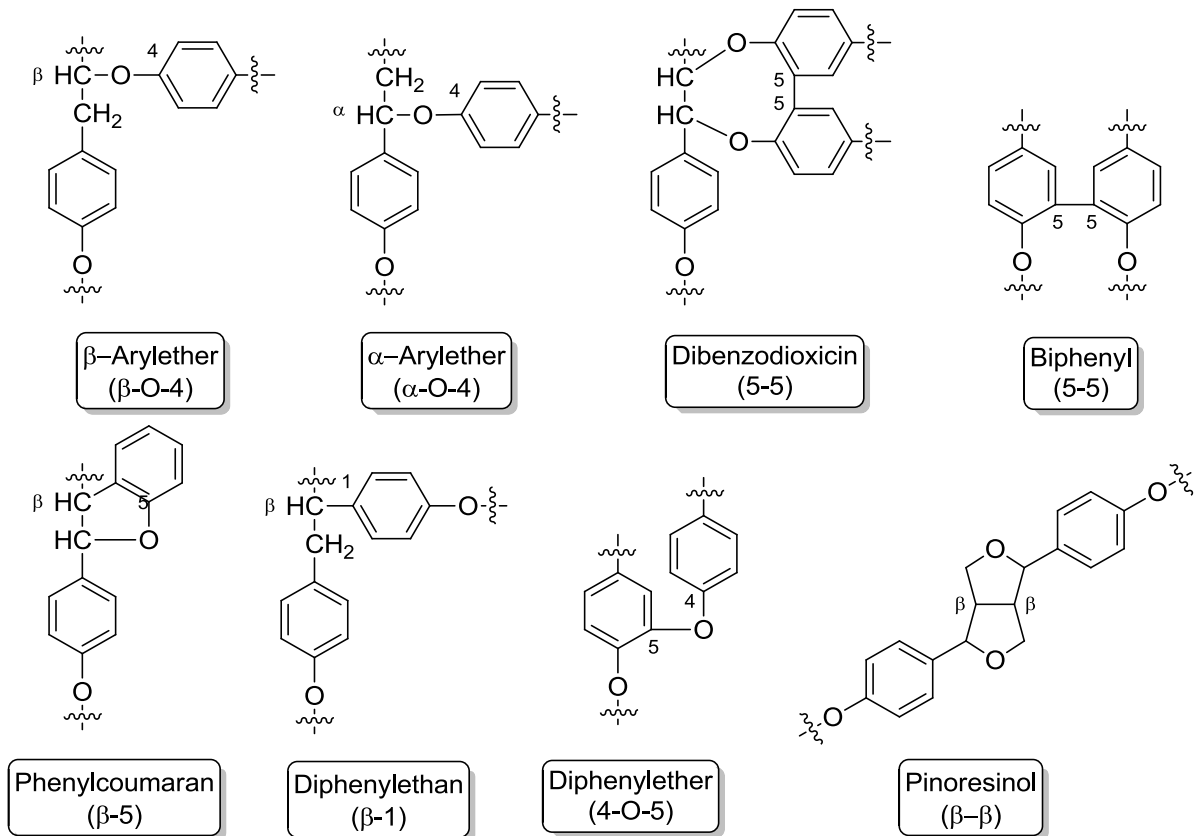


Abbildung 1-8: Verknüpfungstypen in Lignin.

Tabelle 1-1: Häufigkeit der Verknüpfungstypen in Ligninen aus Laub-, Nadelholz sowie *Miscanthus* (in %).

Verknüpfungstyp	Laubholz <sup>78</sup>	Nadelholz <sup>78</sup>	<i>Miscanthus</i> <sup>79</sup>
	H/G/S Spuren/25-50/50-75	H/G/S 0.5-3.4/90-95/0-1	H/G/S 24/49/27
β-O-4	50 - 65	43 - 50	93
α-O-4	4 - 8	6 - 8	k.A.
β-β	3 - 7	2 - 4	4
β-5	4 - 6	9 - 12	3
β-1	5 - 7	3 - 7	Spuren
4-O-5	6 - 7	4	k.A.
5-5	4 - 10	10 - 25	k.A.

## 1.2.2 Ligningewinnung

Zusätzlich zur Quelle spielt auch das Aufschlussverfahren eine große Rolle in Hinblick auf die resultierende Struktur des gewonnenen Lignins. Der weltweit am häufigsten eingesetzte Prozess ist das sogenannte Kraft- bzw. Sulfat-Verfahren. Der Ursprung dieses Prozesses geht auf Patente von Eaton aus den Jahren 1870 und 1871 zurück, in denen die Delignifizierung von Holz mithilfe von NaOH und Na<sub>2</sub>S beschrieben wird.<sup>80,81</sup>

Es werden die entsprechenden Biomassen in Form von Hackschnitzeln in einer wässrigen Lösung aus NaOH und Na<sub>2</sub>S in Druckkesseln von etwa 70 °C auf Siedetemperatur (ca. 170 °C) gebracht und 1-2 h gekocht. Während dieser Behandlung wird das Lignin stark abgebaut und die herausgelösten Fragmente gehen in Lösung. Kohlenhydrate, insbesondere Hemicellulosen, durchlaufen einen Teilabbau mit anschließender Auflösung der Fragmente im Lösungsmittel. Die extrahierten Stoffe werden weitgehend entfernt.<sup>82</sup>

Obwohl dieser Prozess seit 1879 genutzt wird, gibt es bis heute nur wenige Veränderungen in der praktischen Durchführung. Die Hauptgründe hierfür sind zweifelsfrei die Einfachheit sowie Schnelligkeit des Kraft-Aufschlusses. Zudem erhält man qualitativ hochwertige Produkte zur Papier- bzw. Zellstoffproduktion.<sup>82</sup>

Nichtsdestotrotz muss das erhaltene Produkt aufwendig gebleicht werden, was zu einer großen Menge giftiger Chemikalien im Abwasser führt. Als Beispiel seien hier chlorierte Ligninfragmente genannt.<sup>83</sup>

Unter ähnlichen Bedingungen, aber mit anderen Zusätzen, läuft der Sulfit-Prozess zur Gewinnung von Zellstoff ab. Hier werden H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> und NaHS verwendet, was zu einem partiellen Ligninabbau unter Bildung der sogenannten Ligninsulfonsäure führt.<sup>84</sup> Als der Kraft-Prozess zum dominanten Produktionsverfahren von Zellstoff wurde, nahm die Bedeutung des Sulfit-Aufschlusses drastisch ab. Es werden derzeit nur etwa 10 % des Zellstoffes nach dieser Methode produziert. Dabei ist das Sulfit-Verfahren äußerst flexibel in Bezug auf den pH-Wert und kann durch Anpassen und Dosierung der Aufschlusschemikalien im Prinzip über nahezu den gesamten pH-Bereich (pH 1-13) betrieben werden. Man verwendet hier H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> sowie Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> oder Na<sup>+</sup> als Gegenionen. Typische Temperaturen sind 120-180 °C und eine Aufschlusszeit von 1-5 h.<sup>85</sup>

Die Hauptreaktion des Sulfit-Aufschlusses ist die Sulfonierung von Lignin am  $\alpha$ -Kohlenstoff unter anschließender Hydrolyse des Lignins. Der Sulfonierungsgrad pro Einheit Phenylpropan-Monomer in den handelsüblichen Lignosulfonaten variiert zwischen 0.4 und 0.7 und nimmt durch Erhöhung des Molekulargewichtes der Lignosulfonatfraktion ab.<sup>86-88</sup> Im Unterschied zum Kraft-Lignin ist der Schwefelanteil der aus dem Sulfit-Prozess erhaltenen Lignosulfonate ziemlich hoch (4-8 %), weshalb Lignosulfonate aufgrund der hohen Zahl an polaren Sulfonat-Gruppen nahezu über den gesamten pH-Bereich löslich sind. Diese Löslichkeit trotz höherer mittlerer Molmasse der Lignosulfonate (12 000 bis 60 000 Da) gegenüber Kraft-Lignin (unter 10 000 Da) ist ebenfalls bemerkenswert.<sup>85,89,90</sup>

Eine vielversprechende Alternative zu den beiden erwähnten Prozessen ist das sogenannte Organosolv-Verfahren. Der Begriff „Organosolv“ bezieht sich auf eine Reihe von Aufschlussverfahren, die auf niedrigsiedenden organischen Lösungsmitteln basieren. Die meisten dieser Verfahren nutzen schwefelfreie Chemikalien zur Delignifizierung. Diese können entweder rein, verdünnt mit Wasser sowie mit und ohne Katalysator genutzt werden. Zahlreiche Biomassen wurden bereits über diesen breit gefächerten Prozess aufgeschlossen.<sup>83,85</sup> Die am meisten genutzten Lösungsmittel für den Organosolv-Aufschluss umfassen Alkohole wie Methanol und Ethanol, organische Säuren wie Ameisensäure und Essigsäure und Gemische aus organischen Lösungsmitteln mit anorganischen Salzen. Die Verwendung von hochsiedenden Lösungsmitteln ermöglicht das Arbeiten bei atmosphärischem Druck, erschwert aber die Rückgewinnung der Ausgangsstoffe.<sup>91</sup> Der Hauptvorteil des Organosolv-Aufschlusses in Bezug auf den erhaltenen Zellstoff ist eine effizientere Nutzung der Rohstoffe auf eine umweltschonendere Weise im Vergleich zu den klassischen Aufschlüssen via Kraft- und Sulfit-Prozess mit ihren belastenden Gerüchen, ihren geringen Ausbeuten, einer hohen Verschmutzung des Lignins durch Kohlenhydrate, der schlechten Bleichbarkeit des Zellstoffes sowie hohen Investitionskosten.<sup>92</sup> Darüber hinaus werden in einigen Organosolv-Verfahren Cellulose, Hemicellulose und Lignin fraktioniert, was wiederum die Option eines spezifischen nachgeschalteten Verfahrens für jede Fraktion und damit die Verbesserung der Wirtschaftlichkeit der Bioraffinerien ermöglicht. Das entstehende Lignin ist schwefelfrei und für die weitere Verarbeitung eines der am besten geeigneten technischen Lignine. Trotz dieser Vorteile wird bislang noch kein Organosolv-Verfahren im Industriemaßstab durchgeführt.<sup>64,93</sup> Aufgrund des großen Potentials von Organosolv-Ligninen und der stetig wachsenden Sorge um die Umweltbelastung durch traditionelle Zellstoff-Prozesse ist jedoch zu erwarten, dass der Organosolv-Prozess für die Biomassefraktionierung zukünftig deutlich gesteigertes Interesse finden wird.<sup>85,94</sup>

### 1.2.3 Klason-Lignin

Eines der am weitesten verbreiteten Verfahren zur Bestimmung des Ligningehaltes ist das Klason-Verfahren. Durch Depolymerisation von Cellulose und Hemicellulose in konzentrierter (ca. 70 %ige)  $H_2SO_4$  und anschließender Hydrolyse der gelösten Polysaccharide in siedender verdünnter (ca. 3 %ige)  $H_2SO_4$  wird Lignin erhalten. Jedoch wird auch ein Teil des Lignins als sogenanntes säurelösliches Lignin (acid-soluble lignin, ASL) gelöst. Lignin besitzt in benzyllischen Positionen sauerstoffhaltige funktionelle Gruppen, weshalb es gegenüber sauren Medien empfindlich ist. Deshalb durchläuft es während des Bestimmungsverfahrens erhebliche Veränderungen. In konzentrierter  $H_2SO_4$  etwa finden Kondensationen zwischen aromatischen und benzyllischen Kohlenstoffen statt, Spaltungen von  $\beta$ -Syringyl-Ether-Bindungen und Umlagerung von  $\beta$ -Aryl-Ether-Einheiten. Die dominante Reaktion im zweiten Schritt (siedende verdünnte  $H_2SO_4$ ) ist wahrscheinlich die Hydrolyse der partiell depolymerisierten Oligosaccharide zu löslichen Monosacchariden.<sup>95-98</sup>

## 1.2.4 Nutzungsmöglichkeiten von Lignin<sup>22</sup>

Lignin ist ein extrem reichhaltiger Rohstoff, der in etwa 30 % des Gewichtes und ca. 40 % des Energiegehaltes der LC-Biomasse ausmacht. Schon die unbehandelte natürliche Struktur des Lignins prädestiniert es als chemisches Ausgangsmaterial zur Gewinnung supramolekularer und/oder aromatischer Chemikalien.

Die potentiellen Anwendungen von Lignin lassen sich in drei Kategorien unterteilen:

### 1.2.4.1 Energie, Kraftstoff und Synthesegas (kurze Bearbeitungsdauer)

Alleine in den USA sind laut einer Studie des amerikanischen Energieministeriums jährlich 1,3 Mrd. Tonnen Biomasse verfügbar.<sup>99</sup> Die einfachste Methode, Lignin energetisch zu nutzen, wird vorwiegend in der Papier- und Zellstoffindustrie verwendet, nämlich in Form der Verbrennung. Man erhält Prozesswärme, Energie sowie Dampf. Auch zur Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien kann die freiwerdende Energie genutzt werden.

Durch das Vergasen von Lignin erhält man Synthesegas (CO und H<sub>2</sub>O). Setzt man einen zweiten Schritt ein, der die Wasser-Gas-Shift-Technologie (WGS) nutzt, erhält man einen kontinuierlichen Wasserstoffstrom unter gleichzeitiger Bildung von CO<sub>2</sub>. Der erhaltene Wasserstoff (H<sub>2</sub>) kann zur Stromerzeugung oder zur Hydrierung/Hydrogenolyse genutzt werden. Eine Technologie zur Produktion von Methanol/Dimethylether (DME) ist bereits etabliert. Diese können entweder direkt genutzt oder mittels Methanol-zu-Benzin-Verfahren (methanol to gasoline, MtG) zu Biokraftstoff bzw. über das Methanol-zu-Olefin-Verfahren (methanol to olefins, MtO) zu Olefinen umgewandelt werden.

Mit Hilfe der Fischer-Tropsch-Technologie (FT) kann aus dem von Lignin erhaltenen Synthesegas Bio-Diesel hergestellt werden. Dieses Verfahren an sich ist bereits etabliert.<sup>100</sup> Allerdings muss auch hier, wie beim Vergasen insgesamt, das Synthesegas gereinigt werden, um den Anteil von unerwünschten Produkten wie Methan oder höhermolekularer Stoffe wie Wachse zu reduzieren.

Durch schnelle Pyrolyse lässt sich trockene Biomasse in flüssige Produkte umwandeln, wie z.B. Pyrolyseöl bzw. Bio-Öl. Nach einer entsprechenden Aufarbeitung kann dieses Produkt in bestimmte Prozesse einer Erdölraffinerie eingebunden werden, was den Verbrauch an Erdöl senken würde.<sup>101</sup>

### 1.2.4.2 Makromoleküle (mittlere Bearbeitungsdauer)

Für die Makromolekül-Nutzung von Lignin sind die polymeren und polyelektrolytischen Eigenschaften von Lignin ausschlaggebend. Abhängig vom Aufschlussverfahren eignen sich die jeweils unterschiedlich strukturierten Lignine beispielsweise als Dispergiemittel, Emulgator, Bindemittel oder Komplexbildner. Aber auch für Klebstoffe und als Füllstoffe kann es genutzt werden. Für diese Anwendungen wird das Lignin entweder keiner Modifikation unterzogen oder maximal z.B. sulfoniert.<sup>102</sup> An höherwertigen Makromolekül- oder Polymeranwendungen wird aktuell intensiv geforscht, insbesondere an geeigneten



Verfahren zur Nutzung von Lignin als Phenol-Substitut sowie entsprechender Polymerisationen.<sup>103</sup>

Lignin-poly( $\epsilon$ -caprolactone-*co*-lactid) (Lignin-PCLLA) Copolymere wurden bereits mittels lösemittelfreier Ringöffnender Polymerisation (ROP) erhalten. Die dabei synthetisierten Nano-Fasern zeigten eine gute antioxidative Aktivität und Biokompatibilität, weshalb sie für biomedizinische Anwendungen interessant sind.<sup>104</sup> Auch das Potential von Lignin in der Herstellung von biobasierten Hochleistungs-Polyurethan(PU)-Produkten wird intensiv untersucht.<sup>105</sup>

Will man Lignin gezielt partiell depolymerisieren, nähert man sich einem extrem aufwendigen Prozess, da (wie in Kapitel 1.2 diskutiert) die Monolignole über unterschiedliche Bindungen verknüpft sind, die jeweils entsprechend unterschiedliche Reaktivitäten gegenüber Abbaureaktionen aufweisen. Deshalb wird vermehrt nach Anwendungen gesucht, die das Polymer an sich berücksichtigen. Hier sind Carbonfasern, Modifikation von Polymeren sowie Klebstoffe und Harze zu nennen. In Abhängigkeit von der Quelle variiert die detaillierte Struktur des Lignins und damit einhergehend auch dessen Reaktivität, Molekulargewicht, Schmelzpunkt oder auch Polyelektrolyteigenschaften. Zudem sind auch diese von den Aufschlussverfahren abhängig. Die potentiellen Anwendungsgebiete für neue lignin-basierte Materialien sind jedoch so lukrativ, dass intensiv an „Konditionierungsverfahren“ unterschiedlichster Art geforscht wird.<sup>106</sup>

In Bezug auf Carbonfasern könnte Lignin als erneuerbare und ggf. kostengünstige alternative Kohlenstoffquelle zu synthetischen Polymeren, wie Polyacrylnitril (PAN), angesehen werden. Allerdings muss auch hier weitere Forschungsarbeit geleistet werden, da der Prozess momentan noch sehr aufwendig ist.<sup>107,108</sup> Gerade in der Automobilindustrie gibt es das Bestreben, Bauteile aus Stahl gegen leichtere, aber ebenso starke, carbonfaser-verstärkte Kunststoffe auszutauschen, was das Fahrzeuggewicht reduzieren würde und somit auch den Treibstoffverbrauch senkt.

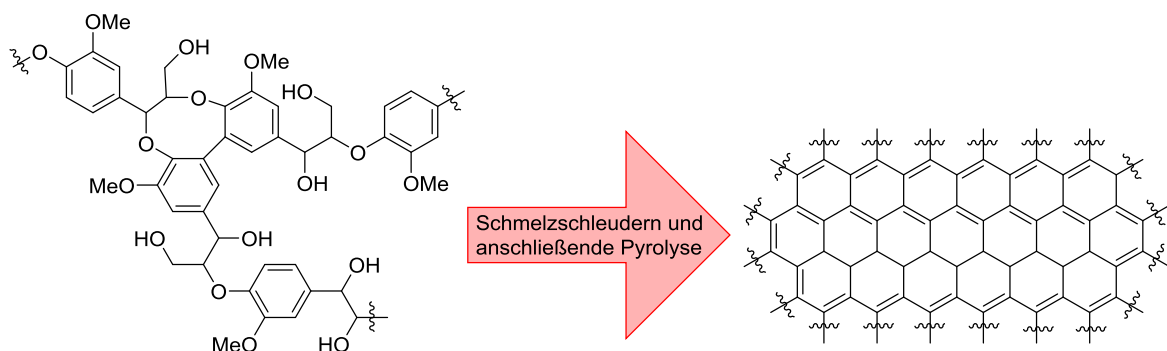


Abbildung 1-9: Darstellung von kostengünstigen Carbonfasern aus Lignin.<sup>22</sup>

Lignin eignet sich als Additiv in der Kunststoffproduktion sowohl in Form einfacher, günstiger Füllstoffe als auch als hochwertiges Additiv, mit welchem sich die physikalischen und Leistungseigenschaften eines Polymers verbessern lassen. Zurzeit wird Lignin für Ersteres genutzt. Für Letzteres gilt es noch, die Löslichkeit, die Struktur und die Farb-

kontrolle von Lignin systematisch zu verbessern, damit man reproduzierbare Materialien erhält.

Klebstoffe und Harze bieten für Lignin ein breites Anwendungsspektrum. Gerade in Form einer formaldehydfreien Nutzung liegen bedeutende Möglichkeiten, da Formaldehyd als karzinogen gekennzeichnet und dessen Ausschluss aus den Bereichen Konsumgut, Verpackungsprodukte und Baustoffe in naher Zukunft sehr wahrscheinlich ist. Für diese Anwendung muss im Sektor der Molekulargewichts- und Viskositätskontrolle effektiv gearbeitet werden. Auch eine systematische Funktionalität in der Struktur sowie ebenfalls Farbkontrolle ist von Nöten.

Aufgrund verschiedener Funktionalitäten stellt Lignin einen vielversprechenden Rohstoff dar. Durch seine Häufigkeit und den natürlichen Ursprung kann es als potentieller Stabilisator mit nicht zytotoxischen und nicht karzinogenen Eigenschaften berücksichtigt werden, der zudem günstig verfügbar ist.<sup>109</sup>

#### **1.2.4.3 Aromaten und sonstige Monomere (lange Bearbeitungsdauer)**

Lignin bildet die einzige erneuerbare Quelle für Aromaten, eine wichtige Klasse von Massenchemikalien. Die direkte und effiziente Umwandlung von Lignin in niedermolekulare aromatische Moleküle stellt ein sehr attraktives Ziel dar. Wegen sinkender Erdöl-Ressourcen und damit ansteigender Preise liegt hier der Fokus zahlreicher Forschungen.<sup>110</sup> Allerdings zeigen sich hier die schwierigsten und komplexesten Hindernisse der Lignintechnologie, da der systematische Abbau eines strukturell so komplizierten Materials wie Lignin zu definierten und möglichst kleinen aromatischen Bausteinen die größte Herausforderung darstellt.

Mithilfe von besonders aggressiven und dadurch nicht selektiven Depolymerisationsprozessen erhält man aus Lignin die sogenannten BTX-Chemikalien (Benzen, Toluol, Xylen) und Phenol.<sup>111</sup> Dabei werden C-C- und C-O-Bindungen gespalten, wodurch ebenfalls kurzkettige aliphatische C<sub>1</sub>- bis C<sub>3</sub>-Bausteine geliefert werden. Die aromatischen Produkte können direkt in bereits bestehenden petrochemischen Prozessen eingebunden werden. Durch die nicht vorhandene Selektivität, z.B. bei einer hydrierenden Direktverflüssigung, können schneller nützliche Ergebnisse erzielt werden als bei einer hochselektiven Depolymerisation. Potentielle Anwendungsbeispiele der aromatischen Produkte sind in Abbildung 1-10 bis Abbildung 1-13 dargestellt.

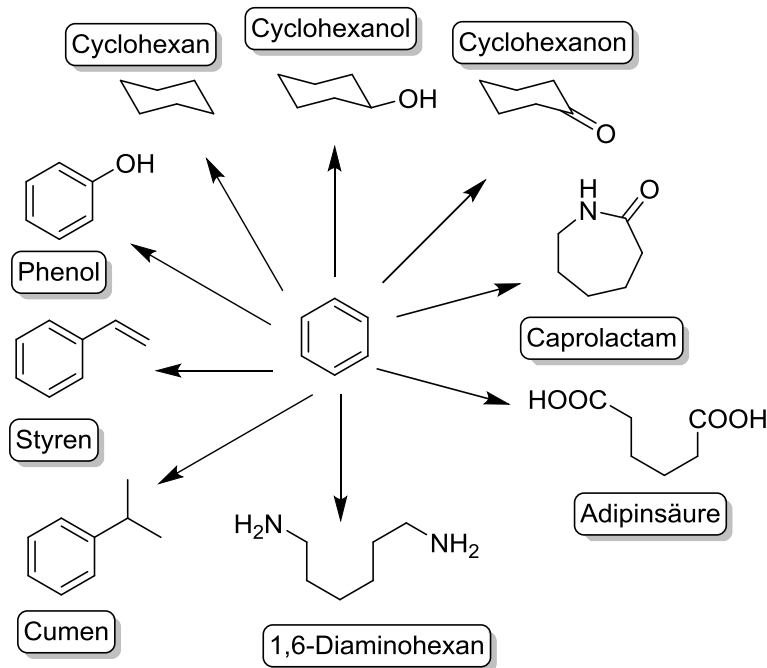


Abbildung 1-10: Beispiele für von Benzen abgeleitete Chemikalien.

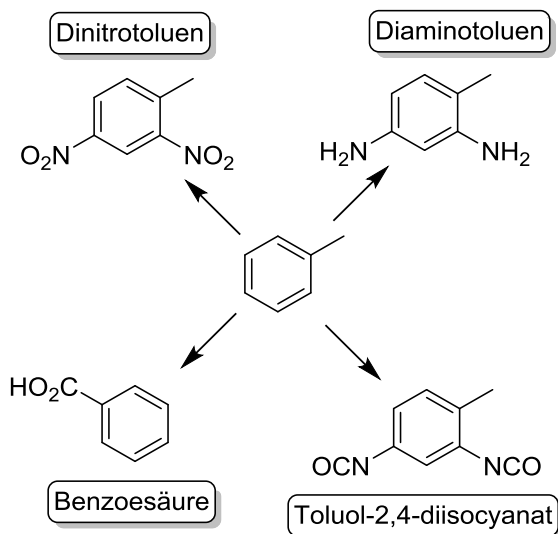


Abbildung 1-11: Beispiele für von Toluol abgeleitete Chemikalien.

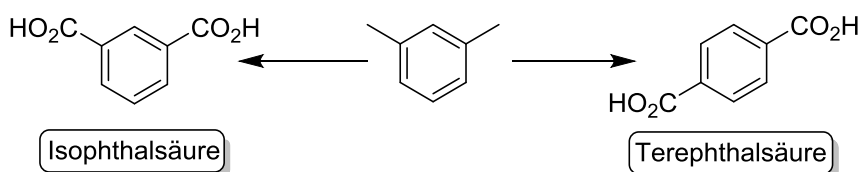


Abbildung 1-12: Beispiele für von Xylen abgeleitete Chemikalien. Es ist anzumerken, dass meta-Xylen das wahrscheinlichste aus Lignin zu isolierende Isomer ist. Die Isomerisierung von gemischten Xylenen zu para-Xylen ist heute kommerziell möglich und führt zum für Polyester interessanten para-Produkt.

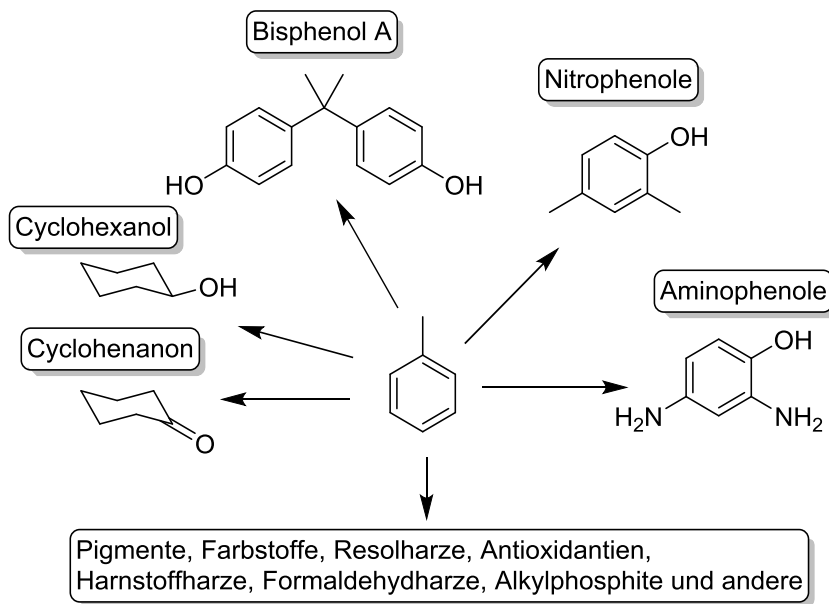


Abbildung 1-13: Beispiele für von Phenol abgeleitete Chemikalien bzw. Produkte.

Auch Kraft-Lignin, welches weltweit mit einer Masse von 40 Mio. Tonnen pro Jahr anfällt, kann als Aromatenquelle dienen.<sup>112</sup>

## 1.2.5 Lignin aus *Miscanthus*

Durch die in Kapitel 1.1 aufgeführten vorteilhaften Eigenschaften von *Miscanthus* als nachwachsendem Rohstoff ergeben sich auch für das enthaltene Lignin zahlreiche Möglichkeiten. Dies spiegelt sich in der rasant wachsenden Anzahl von Veröffentlichungen zu „Lignin aus *Miscanthus*“ gerade in den vergangenen zehn Jahren wider. Dabei liegt der Fokus auf dem bereits erwähnten Genotypen MXg, aber auch Msi wird häufig genutzt. Besonders betrachtet wird die Strukturcharakterisierung, welche Inhalt diverser Veröffentlichungen ist. So gehen El Hage *et al.* auf die Strukturbestimmung und korrelierende Effekte während der Vorbehandlung der Biomasse im Ethanol-Organosolv-Aufschluss ein.<sup>59,113,114</sup>

Chan *et al.* konnten mithilfe eines Vanadium-Katalysators MXg-Lignin aus verschiedenen Organosolv-Verfahren zu einem gewissen Grad depolymerisieren. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass sich die auf unterschiedliche Weise des Aufschlusses gewonnenen Lignine dramatisch in ihrer Struktur und Reaktivität gegenüber dem Katalysator unterscheiden.<sup>115</sup>

Luo *et al.* nutzten einen Nickel/Aktivkohle-Katalysator, um *Miscanthus*-Lignin in lösliche Komponenten zu spalten (Abbildung 1-14). Dies gelang ihnen über ein Methanol-Organosolv-Verfahren unter H<sub>2</sub>-Druck. Insgesamt zeigten sie, dass alle drei Hauptbestandteile der Biomasse (Lignin, Cellulose und Hemicellulose) effizient genutzt werden können, um wertvolle Chemikalien zu generieren. Allerdings fehlt hier die Angabe des *Miscanthus*-Genotyps.<sup>116</sup>

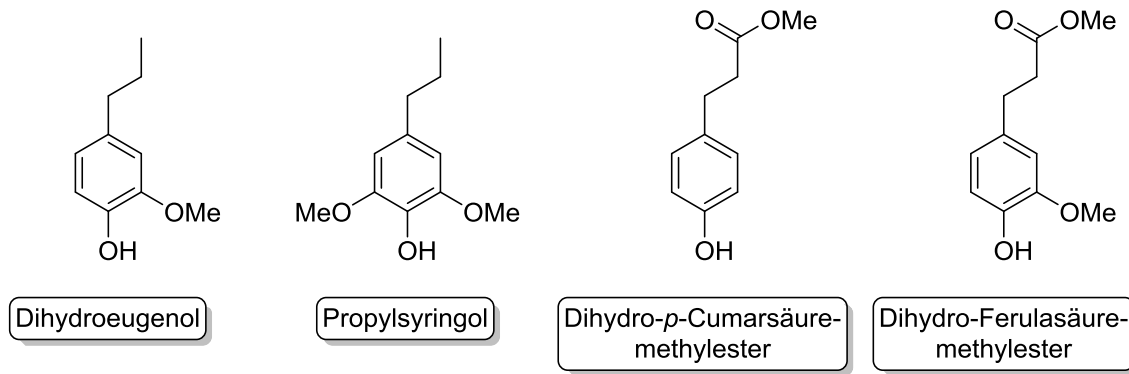


Abbildung 1-14: Strukturen des Ligninabbaus nach Luo.<sup>116</sup>

Vanderghem *et al.* verglichen Lignine aus MXg, die sie aus verschiedenen Aufschlüssen gewannen. Die Charakterisierung erfolgte mittels FTIR-Spektroskopie, TGA, GPC sowie NMR-Spektroskopie.<sup>117</sup>

Lignin aus MXg, aber auch aus anderen Ausgangsmaterialien, war Analyseobjekt von Timilsena *et al.*, nachdem die Biomasse unterschiedlichen Vorbehandlungen (Autohydrolyse, Behandlung mit 2-Naphthol, enzymatische Hydrolyse) ausgesetzt worden war. Sie beschränkten sich auf FTIR- und NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung des erhaltenen Organosolv-Lignins.<sup>118</sup>

Aber auch die direkte Analyse der unbehandelten und nur getrockneten Biomasse haben einige Arbeiten zum Thema. So untersuchten Groenewold *et al.* mithilfe von Pyrolyse-GC/MS sowie NMR-Techniken die Zusammensetzung von MXg und erstellten ebenfalls Monolignol-Verhältnisse aus den genannten Analysemethoden.<sup>119</sup>

Auf der anderen Seite gibt es viele Arbeiten, welche diverse *Miscanthus*-Genotypen untersuchen, allerdings nicht unter dem Gesichtspunkt Lignin. Van der Weijde *et al.* betrachteten acht Genotypen von Msi, die unterschiedliche Zellwandzusammensetzungsprofile aufweisen.<sup>120</sup>

Eine Studie mit einer größeren Anzahl an *Miscanthus*-Genotypen erfolgte durch da Costa *et al.* Sie verwendeten 25 Genotypen, die entweder MXg, Msa, Msi oder Hybriden aus Msi und Msa entsprechen. Die Hybride besitzen unterschiedliche Anteile des Erbmaterials der Elterngenotypen. Es wurden Studien der Zellwandzusammensetzung als Funktion der Entwicklung und des Gewebetyps durchgeführt.<sup>121</sup>

Den Ernteertrag als Vergleichsgröße haben ebenfalls einige Studien zum Thema. Darin wird gleichermaßen mit mehreren Genotypen gearbeitet. Iqbal *et al.* untersuchten 15 *Miscanthus*-Genotypen (Msi, Msa, MXg und andere Hybride), geerntet zu unterschiedlichen Jahreszeiten (November und zwischen Januar und April) über eine Phase von fünf Jahren. Die geernteten Biomassen unterscheiden sich signifikant je nach Erntezeit. Äußere Effekte wie Wetter oder Altern dagegen wirken sich kaum auf die Bestandteileverhältnisse aus.<sup>122</sup>

Des Weiteren gibt es das Bestreben, Lignin enzymatisch bzw. mit Hilfe von Pilzen abzubauen. Baker *et al.* beispielsweise untersuchten die Auswirkungen von Holzfäule auf den

Biomasseabbau verschiedener *Miscanthus*-Genotypen.<sup>123</sup> Sonnenberg *et al.* befassten sich in ihrer Arbeit mit Shiitake-Pilze als Mittel zum Biomasseabbau. Sie fanden heraus, dass auch mit diesen Pilzen ein erheblicher Abbau von Lignin (und Hemicellulose) in MXg erreicht werden kann.<sup>124</sup>

In keiner der zuletzt genannten Arbeiten wurde eine Charakterisierung der Lignine durchgeführt, sondern es wurden lediglich die Ligningehalte bestimmt.

Es ist leicht zu erkennen, dass das Thema *Miscanthus*-Lignin aus zwei unterschiedlichen Richtungen angegangen wird: Zum einen von der chemischen Warte aus gesehen, in welcher nahezu ausschließlich chemische Aspekte Objekt der Untersuchungen sind, z.B. die detaillierte chemische Struktur und Verknüpfung und damit die „Ligninqualität“. Zum anderen zielt die landwirtschaftliche Seite auf typische landwirtschaftliche Aspekte wie Ernteertrag ab und Lignin kommt nur eine untergeordnete Rolle als abzubauenen Komponente zu.

In der vorliegenden Arbeit soll Lignin in Abhängigkeit diverser *Miscanthus*-Genotypen und Erntezeiten charakterisiert werden.

## 2 Ziel der Arbeit

Die Pflanze *Miscanthus* vereint attraktive Eigenschaften in der Biomasse mit dem chemisch sehr interessanten und im Fokus aktueller Forschung stehenden Biopolymer Lignin. Diese Arbeit betrachtet sechs verschiedene Genotypen von *Miscanthus*. Darunter drei des Typs MXg mit den folgenden Bezeichnungen MXg 17, MXg 34 und MXg 35, die von unterschiedlichen Standorten zum Campus Klein-Altendorf gebracht und dort etabliert wurden. Hinzu kommt je eine Sorte des Typs *Miscanthus sinensis* (Msi), folgend als Msi MS2 bezeichnet, und *Miscanthus robustus* (Mro), nachfolgend Mro MR4 genannt, sowie ein Hybrid aus den Genotypen Msi und Msa mit dem Namen *Miscanthus* „Nagara“, der die Bezeichnung MNa G10 trägt. Von drei Ernten (Dezember 2014, April 2015, September 2015) wurden jeweils Blatt und Stängel getrennt geerntet. Hinzu kommen Proben der ganzen Pflanze aus den Ernten April 2013 und April 2015. Aus diesen insgesamt 50 verschiedenen Biomasse-Proben sollte Lignin über das Organosolv-Verfahren gewonnen und anschließend analysiert werden. Zu den genutzten Analyseverfahren gehören spektroskopische Methoden (FTIR-, UV-Vis- sowie NMR-Spektroskopie), thermische Methoden (TGA), sowie chromatographische Analysen (GPC und Pyrolyse-GC/MS). Von den Blatt- und Stängelproben der Ernte April 2015 wurden zusätzlich NREL-Analysen durchgeführt. Ziel dieser Arbeit ist die detaillierte Charakterisierung der Lignine sowie der Vergleich von Ligningehalt bzw. -struktur in Abhängigkeit vom *Miscanthus*-Genotyp. Zusätzlich wird der Parameter Erntezeitpunkt betrachtet, der sowohl Aussagen über die Reproduzierbarkeit, bspw. bei Vergleich der Mischungsproben (Blatt und Stängel wurde hier nicht getrennt gesammelt) als auch über die Veränderungen der Ligninqualität zu unterschiedlichen Erntezeitpunkten eines Jahres zulässt.

## 3 Materialien und Methoden

### 3.1 Geräte

Die im Rahmen dieser Arbeit für die Analysen verwendeten Geräte sind unter Nennung von Hersteller, Modell-Bezeichnung und der Software in Tabelle 3-1: Verwendete Geräte, aufgeführt.

Tabelle 3-1: Verwendete Geräte.

Funktion/ Analyse- methode	Hersteller	Modell	Software
FTIR-Spektroskopie	Jasco	FT/IR 410	Spectra Manager Version 1.54.03 Microsoft Office 2010
GPC	PSS	SECcurity GPC System Agilent 1260 Infinity	PSS WinGPC UniChrom 8.2 Microsoft Office 2010
NMR-Spektroskopie	Bruker	NMR Spectrometer Avance III 600	Messungen: TopSpin 3.2 Auswertung: TopSpin 3.5pl7
Pyrolyse-GC/MS	Pyrolysator: Frontier Lab GC: Shimadzu MS: Shimadzu	EGA/PY-3030 D Multi- Shot Pyrolysator GC 2010 Plus GCMS-QP2010 Ultra	MDGC Analysis GCsolution 2.41.00.SU1 GCMSsolution 2.72
TGA	Netzsch	TGA 209 F1 Iris	Netzsch Messung Version 4.8.5 Netzsch Proteus – Thermal Analysis Version 4.8.5 Microsoft Office 2010
UV-Vis-Spektroskopie	Perkin Elmer	Lambda 35	UV WinLab 6.0.2.0723 Microsoft Office
Kugelmühle	Fritsch	Pulverisette 6	-
Siebmaschine	Retsch	AS 200 basic	-
Zentrifuge	Hettich	Rotina 420	-
Gefriertrocknungs- anlage	Martin Christ	Alpha 2-4 LDplus	-
Autoklav	Parr	4848 Reactor Con- troller	SpecView 2.5
Kalorimeter	IKA-Werke GmbH & CO. KG	C-200	
Muffelofen	Nabertherm GmbH	L 9/11/B180	



## 3.2 Chemikalien

In Tabelle 3-2 werden alle in der Arbeit eingesetzten Chemikalien aufgelistet.

Tabelle 3-2: Verwendete Chemikalien.

Chemikalie	Hersteller	Spezifikation	Reinheit
DMSO-d6	Merck	Magnisolv	99.8 %
EtOH absolut	VWR	Technisolv	Min. 99.5 %
KBr	Merck	Für die IR-Spektroskopie	-
HCl 37 %	VWR		-
THF	VWR	HiPerSolv CHROMA-NORM für die HPLC	Min. 99.7 %

## 3.3 Probenpräparation Campus Klein-Altendorf

### 3.3.1 Ernte, Blatt-Stängel-Verhältnis

Die *Miscanthus*-Parzellen der einzelnen Herkünfte werden separat mit einem Erntefahrzeug, bestehend aus Traktor und Anbauhäcksler Modell C 1200 der Firma Kemper, geerntet. Anschließend erfolgt eine Nachzerkleinerung mit Hilfe einer Hammermühle der Firma Buschhoff und einer Schneidmühle des Modells SM-300 der Firma Retsch. Zur Trockenmasse (TM)-Bestimmung wurden 3-5 x 500 g Biomasse eingewogen, getrocknet und anschließend gewogen und eingelagert. Für die Bestimmung des Blatt-Stängel-Verhältnisses wurden die Blätter manuell abgetrennt und sowohl Blatt- als auch Stängelanteil separat gewogen.

### 3.3.2 Trockenmasse, Brennwert und Aschegehalt

Als Parameter für die Verbrennungsqualität von *Miscanthus* wurden sowohl Trockenmasse als auch Brennwert und Aschegehalt nach den Standardverfahren DIN EN 14774-1, DIN EN 14918 und DIN EN ISO 18122 bestimmt.<sup>125-127</sup> Es wurden jeweils vier Beutel analysiert. Der Beutelinhalt wurde gründlich gemischt, gewogen und nach dem Trocknen bei 105 °C für 48 h bis auf Massekonstanz gewogen (Trockenmasse). Anschließend wurden Proben von 0.5 g für die Bestimmung des Brennwertes und 1.0 g für die Bestimmung des Aschegehaltes getestet. Brennwerte wurden mit einem C 200 Kalorimeter (IKA-Werke GmbH & CO. KG, Deutschland) und dem Isoperibol-Testverfahren bestimmt. Für die Bestimmung des Aschegehaltes wurden die Proben in einem Muffelofen (L 9/11/B180, Nabertherm GmbH, Deutschland) für vier Stunden bei einer Temperatur von 550 °C ( $\pm 10$  °C) erhitzt. Der Aschegehalt wurde durch differentielle Messung des Gewichtes berechnet.

### 3.4 Organosolv-Verfahren

Die *Miscanthus*-Proben wurden mit Hilfe einer Kugelmühle, Modell Pulverisette 6 der Firma Fritsch, und einer Siebmaschine, Modell AS 200 basic der Firma Retsch, auf eine Partikelgröße von unter 0.5 mm gemahlen.

Für den Aufschluss wurde eine nach Arbeiten von Obama *et al.*, El Hage *et al.*, Grisel *et al.* und Toledano *et al.* angepasste Methode (Arbeiten ohne Säure als Katalysator, um Korrodieren des Reaktors zu verhindern) genutzt.<sup>59,114,128-131</sup> Dazu wurden in einem Parr-Druckreaktor 50 g der Biomasseproben mit 500 mL 80 %iger EtOH-Lösung versetzt. Anschließend erfolgte der ethanolische Organosolv-Aufschluss unter Erwärmung auf 170 °C und Halten dieser Temperatur für 90 min. Nachdem die Apparatur abgekühlt war, wurde der Reaktor mit dem Flüssigkeits-Feststoff-Gemisch entnommen, der Reaktorkopf mit derselben Lösung abgespült und alle Rückstände im Reaktor gesammelt. Die Biomasse wurde an einer Wasserstrahlpumpe abfiltriert und das Filtrat mit 5 x 50 mL 80 %iger EtOH-Lösung gewaschen. Die Mutter- und die Waschlösungen wurden gesammelt und anschließend die dreifache Menge deionisiertes Wasser zugegeben sowie mit ca. 10 mL 37 %iger Salzsäure auf einen pH-Wert von 2 angesäuert. Das ausfallende Lignin wurde einzentrifugiert, fünfmal mit deionisiertem Wasser gewaschen und anschließend gefriergetrocknet. Es wurden Ligninausbeuten von ca. 20 % erreicht.

### 3.5 NREL-Analysen

Bei den sogenannten NREL-Analysen (NREL, National Renewable Energy Laboratory) handelt es sich um laboranalytische Verfahren (LAP, Laboratory Analytical Procedure) zur Charakterisierung von Biomasse. Es sind technische Reporte des US-Bundeslabors für erneuerbare Energien, welches vom US-Energieministerium (U.S. Department of Energy) finanziert wird. Es wurden folgende Verfahren in den Laboren des Forschungsinstituts Bioaktive Polymersysteme e.V. (Biopos) in Teltow durchgeführt: Bestimmung von Strukturkohlenhydraten und Lignin in Biomasse (NREL/TP-510-42618)<sup>132</sup>, Bestimmung des Extraktstoffgehaltes von Biomasse in Wasser und Ethanol (NREL/TP-510-42619)<sup>133</sup>, Bestimmung der Trockensubstanz in Biomasse (NREL/TP-510-42621)<sup>134</sup> und Bestimmung des Aschegehaltes in Biomasse (NREL/TP-510-42622)<sup>135</sup>.

### 3.6 FTIR-Spektroskopie

Die FTIR-Messungen wurden mit KBr-Presslingen durchgeführt. Es wurden ca. 2 mg der getrockneten Proben mit ca. 300 mg KBr in einem Achatmörser eingewogen und fein gemörsert. Das Pulver wurde unter Zuhilfenahme einer Hydraulikpresse unter Vakuum und einer Last von 10 Tonnen zu Presslingen geformt.

Vor den Proben-Messungen erfolgte eine Hintergrundmessung des leeren Probenraumes. Die Messung der Proben wurde mit einer Auflösung von  $4\text{ cm}^{-1}$  und 8 Scans im Bereich von  $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  durchgeführt.

### 3.7 Thermogravimetrische Analyse

Alle thermogravimetrischen (TGA) Messungen wurden an der FH Aachen am Standort Jülich im Arbeitskreis von Herrn Prof. Mang eigenständig durchgeführt.

Die getrockneten Proben wurden in einen TGA-Tiegel an der Analysenwaage eingewogen. Die Menge sollte zwischen 10 und 20 mg betragen. Anschließend wurde die Probe in der TGA-Waage platziert und das Probengewicht in die Software eingegeben, wodurch die interne Waage einen Bezugspunkt erhält. Zu Beginn jeder Messung betrug die Temperatur in der TGA-Probenkammer unter  $30\text{ °C}$ . Die Proben wurden mit einer Heizrate von  $20\text{ K/min}$  von Raumtemperatur auf  $900\text{ °C}$  Endtemperatur unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre erhitzt. Der  $\text{N}_2$ -Strom betrug  $20\text{ mL/min}$ . Anschließend wurde über 15 min eine Temperatur von  $900\text{ °C}$  isotherm gehalten und ein Strom synthetischer Luft statt  $\text{N}_2$  zugeleitet. Dieser betrug ebenfalls  $20\text{ mL/min}$ . Die Probenmasse wurde kontinuierlich aufgezeichnet.

### 3.8 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die GPC-Messungen wurden ca. 25 mg Lignin in ca. 2.2 mL THF gelöst, um eine Konzentration von ca.  $10\text{ g/L}$  zu erhalten. Anschließend wurden mit Hilfe eines Autosamplers von allen Proben je 20, 60 und  $100\text{ }\mu\text{L}$  injiziert. Für die Auswertung wurden alle Messungen der  $60\text{ }\mu\text{L}$ -Injektionen verwendet, da einige Messungen mit dem höheren Injektionsvolumen die Detektionsgrenzen überschritten. Als Detektoren fungierten ein RI sowie ein UV/Vis-Detektor ( $\lambda = 280\text{ nm}$ ).

### 3.9 UV-Vis-Spektroskopie

Vor der 50 Proben umfassenden Messreihe muss zunächst eine Nullstellung der Absorption bzw. 100 %-Stellung der Transmission mit einer Leerprobe durchgeführt werden (Autzero). Dazu nutzt man zwei Quarzglas-Küvetten, die mit reinem Lösemittel (THF) gefüllt sind. Anschließend verweilt eine der beiden Küvetten als Referenz im Gerät. Die bereits für die GPC-Analyse in THF gelösten Proben (ca.  $10\text{ mg}$  in  $1\text{ mL}$  THF) wurden um den Faktor 20 verdünnt, sodass sich eine Konzentration von ca.  $0.5\text{ g/L}$  ergab. Diese Proben wurden in dem UV-Vis-Spektrometer positioniert. Anschließend wurde ein UV-Vis-Spektrum zwischen 200 und  $700\text{ nm}$  aufgenommen. Für die Auswertung wurde lediglich der Bereich von 200 bis  $400\text{ nm}$  betrachtet, da nur in diesem Bereich Signale (Peaks) auftreten.

### 3.10 Pyrolyse-GC/MS

Eine Spatelspitze der zu messenden Ligninprobe wurde in einen Pyrolyse-GC/MS-Tiegel aus rostfreiem Edelstahl (PY1-EC50F) gegeben und dieser im Pyrolysator platziert. Die Pyrolyse erfolgte bei 550 °C. Für die erste Säule wurde das in Tabelle 3-3 gezeigte Temperaturprogramm genutzt.

Tabelle 3-3: Temperaturprogramm Säule 1.

Heizrate (°C/min)	Temperatur (°C)	Haltezeit (min)
-	75.0	1.00
7.00	280.0	25.00

Die zweite Säule wurde die gesamte Messzeit auf 200 °C gehalten.

Nach der Auftrennung der Pyrolyse-Fragmente auf den GC-Säulen erfolgte die massenspektrometrische Detektion. Dabei wurden die Fragmente über einen Elektronenstrahl (EI) ionisiert. Diese werden im Hochvakuum durch das elektrische Feld des Quadrupols beschleunigt, dadurch aufgetrennt und anschließend nach ihrem Masse/Ladungsverhältnis ( $m/z$ ) im Elektronenmultiplier detektiert. Der  $m/z$ -Messbereich liegt bei 35-750.

### 3.11 NMR-Spektroskopie

Ca. 100 mg der Ligninproben wurden in 1 mL deuteriertem DMSO gelöst und in NMR-Röhrchen überführt. Diese wurden an einem Bruker NMR Spectrometer Avance III 600 mit 4 Scans und 16 vorherigen Dummy Scans vermessen. Die Daten von 4000 Punkten wurden mit einer spektralen Breite von 7211 Hz und einer Gesamterfassungszeit von 0.28 s aufgezeichnet.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Daten Campus Klein-Altendorf

#### 4.1.1 Ernteertrag

Die Ernteerträge der sechs Genotypen in den Erntejahren 2015 und 2016 sind in Abbildung 4-1 dargestellt. Dabei handelt es sich um Mittelwerte von je drei Wiederholungsreihen. Genotyp MNa G10 zeigt dabei den höchsten Ernteertrag. Der Msi-Genotyp MS2 erzielte in beiden Ernten den geringsten Wert. Die MXg-Genotypen 17, 34 und 35 schwanken stärker und liefern wie der Mro-Genotyp MR4 mittlere Ernteerträge. Die Steigerung des Ernteertrages im Laufe der Jahre ist typisch für *Miscanthus*.<sup>34</sup>

Im Vergleich mit der Literatur werden durchschnittliche Werte erzielt.<sup>136</sup> Msi erzielt in Süd- und Zentraleuropa generell geringere Ernteerträge als MXg.<sup>34</sup>

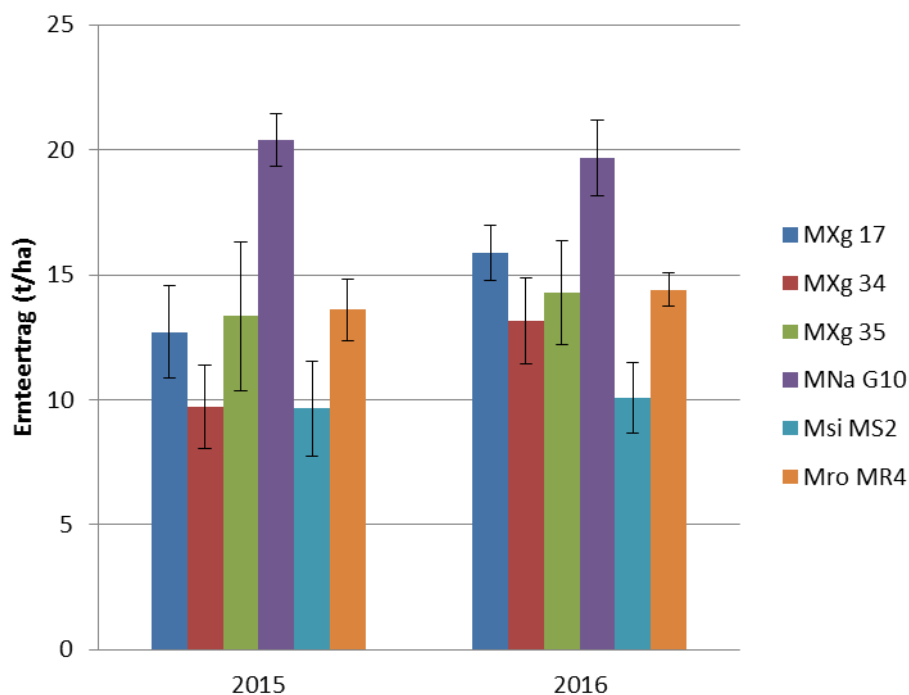


Abbildung 4-1: Ernteerträge der sechs Genotypen der Ernten 2015 und 2016 in t/ha.

#### 4.1.2 Blatt-Stängel-Verhältnis

Betrachtet man das Verhältnis Blatt zu Stängel der sechs Genotypen in den drei Ernten 09/15, 12/14 und 04/15, in denen die Bestandteile Blatt und Stängel getrennt voneinander gesammelt wurden, gibt es signifikante Unterschiede, wie Abbildung 4-2 zeigt. So lässt sich eine Entwicklung in Abhängigkeit des Lebenszyklus der Pflanze feststellen. Im September ist der Blattanteil bis auf Msi MS2 offenbar noch nicht beim Maximum angelangt. Dieses ist erst in der Dezemberernte erreicht. Zum letzten Erntezeitpunkt im April ist der

Großteil der Blätter bereits abgefallen, weshalb das Blatt-Stängel-Verhältnis hier für alle Genotypen am geringsten ausfällt. Mro MR4 hat hier noch den deutlich höchsten Wert vorzuweisen.

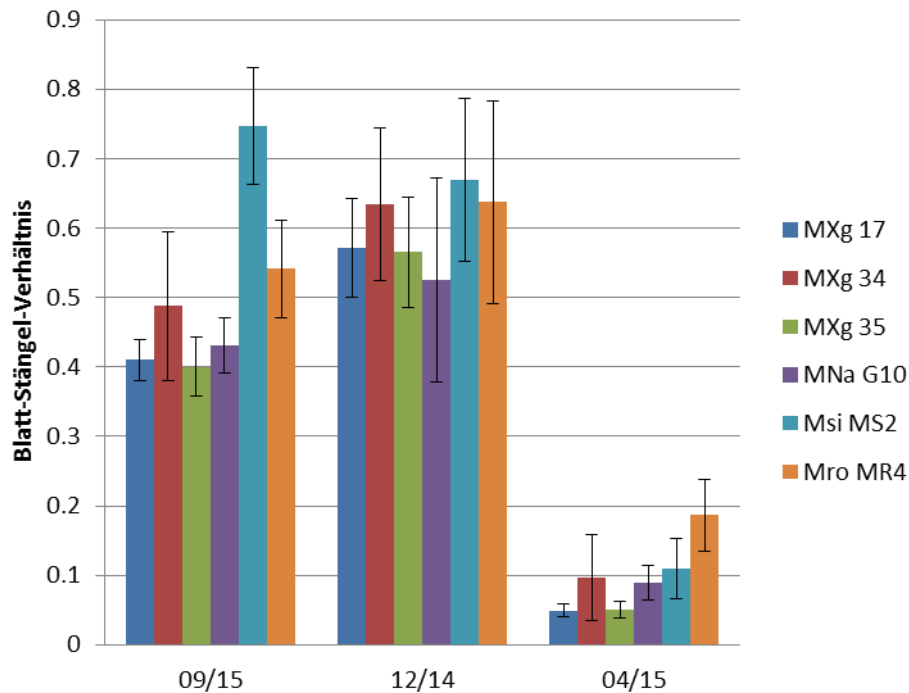


Abbildung 4-2: Blatt-Stängel-Verhältnis der sechs Genotypen in September- (09/15), Dezember- (12/14) und Aprilernte (04/15).

### 4.1.3 Trockenmasse

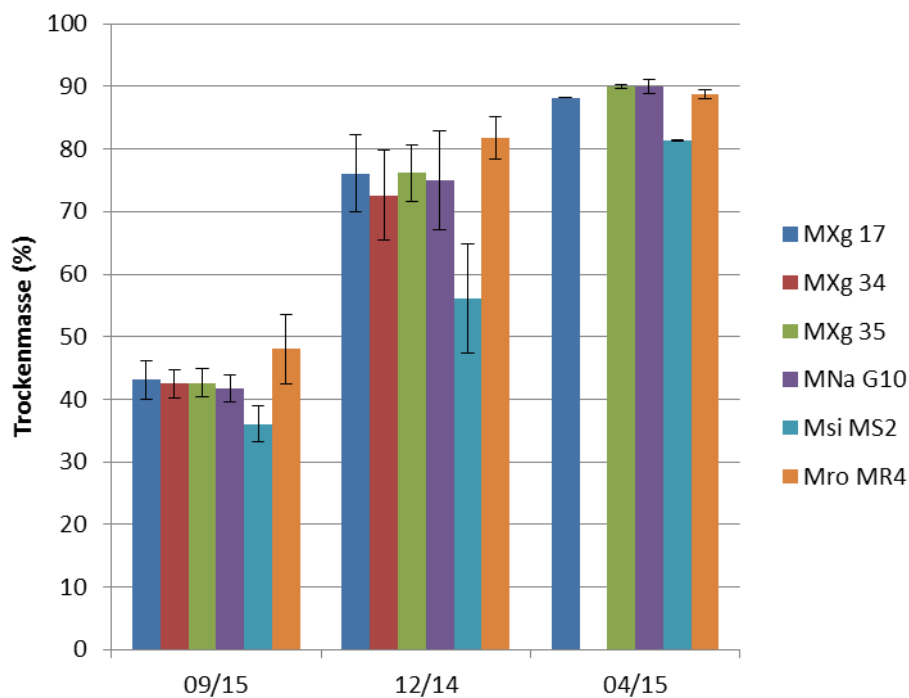


Abbildung 4-3: Trockenmasse der Blattproben aller Genotypen in der September- (09/15), Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15).

Ein Vergleich der Trockenmassen in den Blattproben (Abbildung 4-3) zeigt, dass sie in Summe in der Septemberernte offenbar noch nicht stark abgereift sind, da alle Proben eine Trockenmasse von unter 50 % aufweisen. Dies ändert sich zur Dezemberernte deutlich, da hier (bis auf Msi MS2) signifikant trockenere Proben anfallen. Diese steigen sogar noch zur Aprilernte hin auf knapp 90 % an (für Genotyp MXg 34 lagen hier keine Werte vor). Msi MS2 weist im Rahmen der einzelnen Ernten einen deutlich niedrigeren Trockenmasseanteil auf als alle anderen Genotypen.

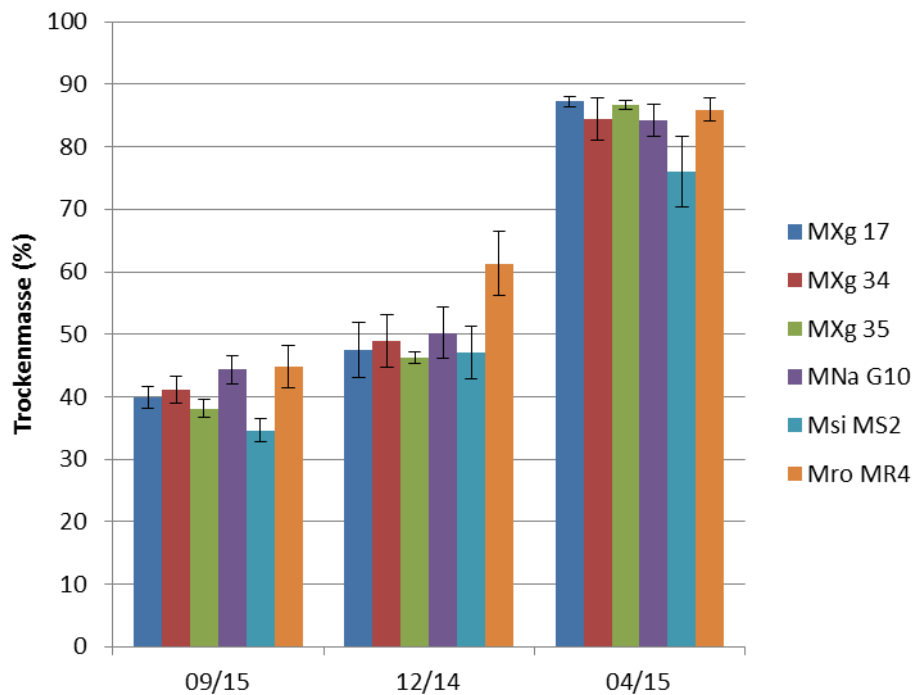


Abbildung 4-4: Trockenmasse der Stängelproben aller Genotypen in der September- (09/15), Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15).

Vergleicht man nun die Stängelproben ergibt sich ein etwas anderes Gesamtbild (Abbildung 4-4). So sind diese in der Septemberernte ebenfalls noch relativ feuchtigkeitsreich, zeigen in der Dezemberernte aber nur eine minimale Steigerung der Trockenmasse. Sprunghaft folgt anschließend die Entwicklung zur Aprilernte hin, in welcher mit den Blattproben vergleichbare Werte von fast 90 % erreicht werden. Auch im Stängel zeigt Msi MS2 für alle Ernten die geringste Trockenmasse.

#### 4.1.4 Aschegehalt

Für die drei Ernten, bei denen die Pflanzenbestandteile bei der Ernte voneinander getrennt wurden, werden nachfolgend die Aschegehalte der Blatt- und Stängelproben verglichen (Abbildung 4-5 und Abbildung 4-6). Wie bereits aus den NREL-Analysen erkennbar, enthalten die Blattproben wesentlich mehr Asche als die Stängelproben. Für die Blattproben alleine betrachtet, besitzen fünf von sechs Genotypen in der Septemberernte den höchsten Aschegehalt. Dieser sinkt für alle Genotypen bis auf MXg 35 (dieser weist zunächst einen leichten Anstieg zur Dezemberernte hin auf) über die Dezember- bis zur

Aprilernte, da Teile der mineralischen anorganischen Verbindungen nach der Seneszenz der Pflanze stärker ausgewaschen werden.

Proportional gesehen verlieren MXg 17 und Msi MS2 am meisten Asche von September über Dezember bis hin zu April. Am wenigsten Varianz zeigt hier MXg 34.

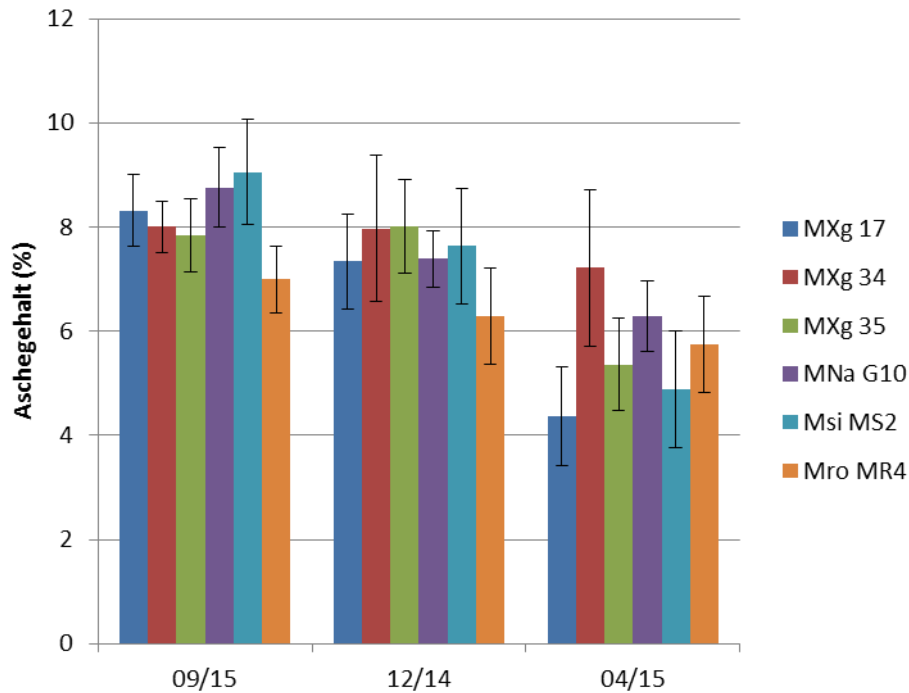


Abbildung 4-5: Aschegehalt der Blattproben der sechs Genotypen in September- (09/15), Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15).

Die Stängelproben weisen insgesamt deutlich geringere Aschegehalte auf, diese schwanken auch weniger stark als in den Blattproben. Auch hier sind die höchsten Werte in der Septemberernte und die niedrigsten in der Aprilernte zu finden, mit Ausnahme von MXg 17 und MNa G10, deren Werte bereits in der Dezemberernte ein Minimum erreichen und dann zum April hin wieder leicht ansteigen.

Ähnliche Ergebnisse werden auch in der Literatur beschrieben. Hier wurden die Ernten zwar zu anderen Zeiten und auch an anderen Standorten durchgeführt, dennoch können Vergleiche gezogen werden. So sinkt auch hier der Aschegehalt für die genutzten *Miscanthus*-Proben zum Frühjahr hin ab.<sup>137</sup>



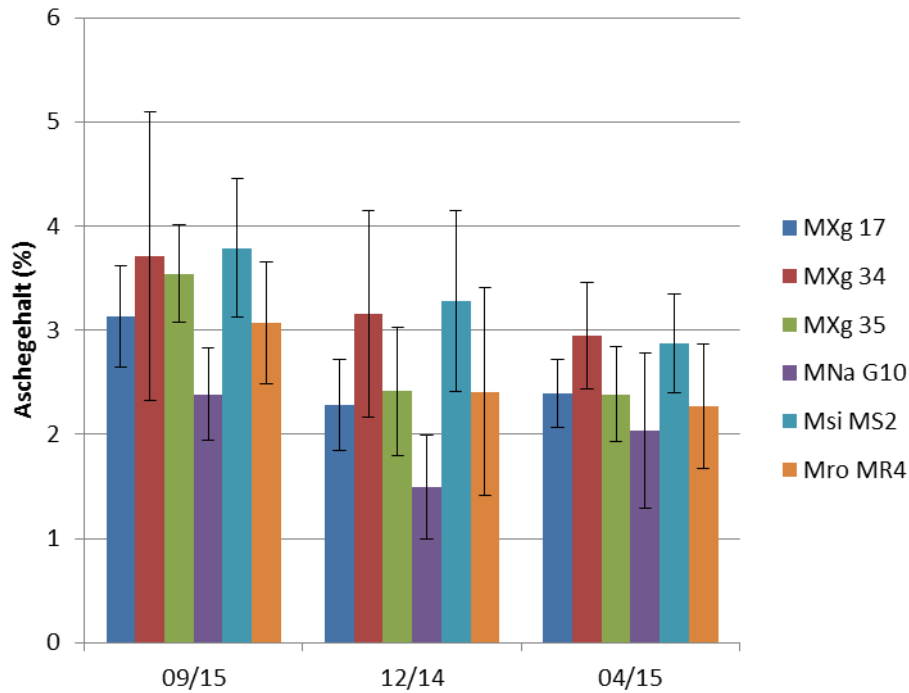


Abbildung 4-6: Aschegehalt der Stängelproben der sechs Genotypen in den drei genutzten Ernten (September, Dezember, April).

#### 4.1.5 Brennwert

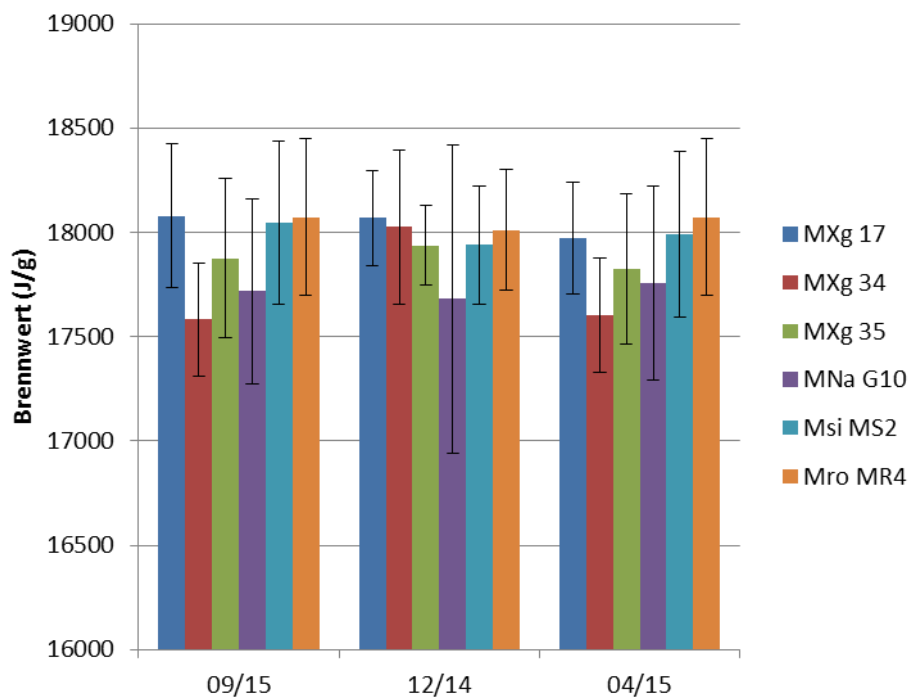


Abbildung 4-7: Brennwerte der Blattproben in der September- (09/15), Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15).

Bei der Analyse der Brennwerte der einzelnen Blattproben (Abbildung 4-7) erkennt man sowohl unter den Genotypen als auch im Vergleich der Ernten keine signifikanten Unterscheidungsmerkmale. Entwicklungen zwischen den Ernten sind nicht auszumachen. Für die genannten Blattproben ergibt sich ein Mittelwert von ca. 17900 J/g.

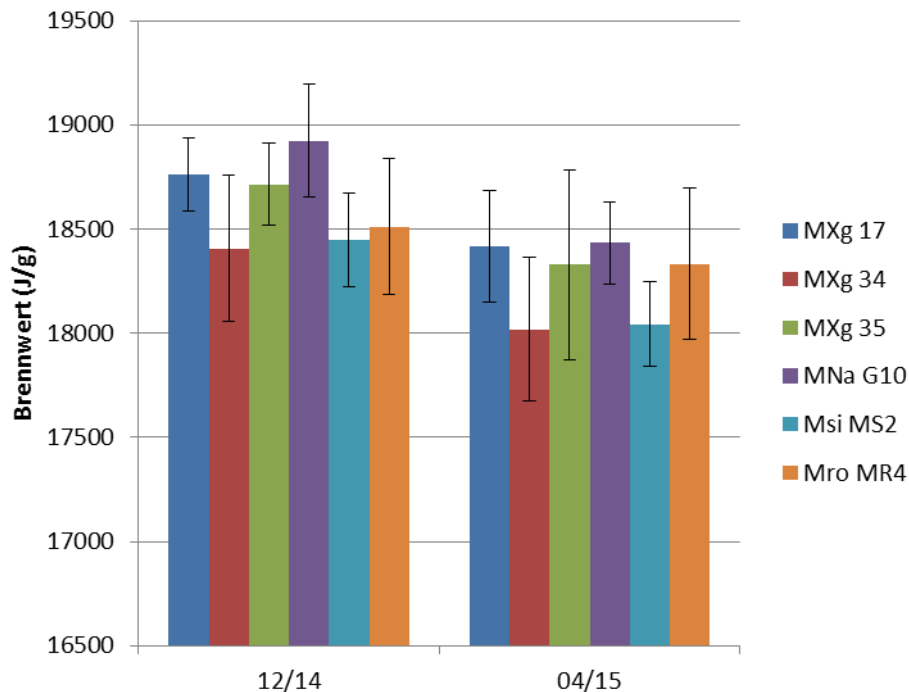


Abbildung 4-8: Brennwerte der Blattproben in der Dezember- (12/14) sowie Aprilernte (04/15).

Für die Stängelproben (es lagen leider nur die Ergebnisse der Dezember- und Aprilernte vor) sieht es etwas anders aus (Abbildung 4-8): So liegen zum einen die Durchschnittswerte beider Ernten merklich über denen der Blattproben (bei ca. 18600 J/g für Dezember- bzw. ca. 18250 J/g für Aprilernte) und zum anderen ist dadurch auch eine geringe Abnahme des Brennwertes zu erkennen. Dies gilt für alle Genotypen. Die erhaltenen Werte entsprechen typischen Literaturwerten für *Miscanthus*.<sup>138</sup> Sie liegen damit im Bereich von kommerziell verfügbaren Holzpellets.<sup>139</sup>

## 4.2 NREL-Analysen

Für die NREL-Analysen wurden nur die Biomassen aller jeweils sechs Blatt- und Stängelproben der Ernte 04/15 genutzt.

Zu den Strukturkohlenhydraten in Pflanzen im Allgemeinen zählen Glucan, Xylan, Galactan, Arabinan und Mannan. Der Ligningehalt ergibt sich aus säurelöslichem (ASL, acid-soluble lignin) und säureunlöslichem Lignin (AIL, acid-insoluble lignin).

Vergleicht man die Trockenmasse (TM), welche man bei einer Erwärmung der Probe bei knapp über 100 °C bis zur Massekonstanz ermittelt, sowohl der Blatt- als auch Stängelproben miteinander, ergeben sich keine signifikanten Differenzen. Sie liegt im Mittel bei 91.16 % und zeigt, dass den Proben bereits durch die vorherige Behandlung (Lagerung, Trocknung) viel Feuchtigkeit entzogen wurde.

Der Aschegehalt zeigt den Anteil anorganischer (mineralischer) Bestandteile. Dieser wird bei der gezielten Verbrennung der Biomasse gravimetrisch aus den Rückständen ermittelt. Hier zeigen sich gerade zwischen Blatt- und Stängelproben deutliche Unterschiede. Während im Stängel der Aschegehalt mit durchschnittlich 2.58 % vergleichsweise niedrig ist, weisen die Blattproben mit 5.71 % einen mehr als doppelt so hohen Ascheanteil auf. Dies ist darauf zurückzuführen, dass mehr Mineralien in den Blättern gespeichert werden als im Rest der Pflanze. Die erzielten Werte sind gut mit den in 4.1.4 bestimmten Aschegehalten zu vergleichen.

In der Literatur finden sich übereinstimmende Daten. Auch auf die Diskrepanz des Ascheanteils zwischen Blatt und Stängel wird hier teilweise eingegangen. So finden sich hier für Stängelproben Ascheanteile von 2.6 bis 4.0 % (MXg) bzw. 1.5 bis 3.4 % (Msi) und für Blattproben 3.9 bis 7.2 % (MXg) bzw. 3.3 bis 5.0 % (Msi).<sup>140</sup> Für die Pflanze insgesamt ergeben sich 1.9 bis 2.3 %.<sup>141,142</sup>

Der Aschegehalt der säureunlöslichen Rückstände (AIR) liegt im Mittel bei 0.94 % und zeigt, dass darin kaum mineralische Verunreinigungen vorhanden sind.

Vergleicht man nun zunächst die Ergebnisse der Blattproben miteinander, fällt auf, dass bis auf MNa G10 alle Genotypen einen Ligningehalt um die 25 % (Mittelwert: 24.51 %) aufweisen. MNa G10 fällt mit ca. 22.5 % etwas ab. Für die Zucker zeigen sich MXg 35 und MNa G10 als besonders glucose- also cellulose-reich, was für deren Weiterverarbeitung von Interesse wäre. Die Hemicellulose (hier in Anteilen Xylan, Galactan, Arabinan und Mannan dargestellt) der Hybrid-Genotypen MXg 17, MXg 34, MXg 35 und MNa G10 besteht zum größten Teil aus Xylan mit geringen Anteilen Arabinan. Für die reinen Genotypen Msi und Mro wurden noch geringe Anteile Galactan und Mannan detektiert, wodurch die Hemicellulose dieser Genotypen weniger homogen ist.

Für die Stängelproben ergibt sich folgendes Bild: Alle Genotypen zeigen einen Ligningehalt von durchschnittlich 25.58 % (also leicht höher als bei den Blattproben), wobei hier MXg 35 mit 27.05 % den höchsten Ligninanteil aufweist, gefolgt von den Hybrid-Geno-

typen MXg 17, MXg 34 und MNa G10; geringste Ligninanteile zeigen Msi MS2 und Mro MR4. Die Zuckerverteilung in den Stängelproben zeigt einen - im Vergleich zu den Blättern - deutlich höheren Glucoseanteil, hervorgerufen durch den höheren Gehalt an Cellulose in den Stängeln. Für die Hemicellulose ergibt sich keine besondere Systematik: in allen Proben dominiert Xylan mit einem geringen Anteil Arabinan; allerdings kommt mit Mannan eine weitere Hemicellulose-Komponente in Msi MS2, Mro MR4 sowie MXg 35 vor. Die in MXg 35 gefundenen Spuren von Galactan liegen bei 0.24 % und damit unterhalb der Abweichung von  $\pm 0.41$  %.

Für den Ligningehalt findet man in der Literatur teils deutlich unterschiedliche Angaben. So geht die Bandbreite für MXg von knapp 19 % bis über 25 %, was deutlich näher an den erzielten Werten liegt.<sup>141-144</sup> Bei der Bandbreite der am meisten betrachteten *Miscanthus*-Genotypen MXg werden Celluloseanteile von 40-50 % verzeichnet und Hemicellulose setzt sich ebenfalls zum größten Teil aus Xylan mit geringen Anteilen Arabinan zusammen. Zudem werden Mannan und Galactan nur im unteren Prozentbereich (max. 2.1 %) erhalten.<sup>141,142</sup>

Tabelle 4-1: NREL-Ergebnisse der Blattproben von *Miscanthus* (AIL = Acid-insoluble lignin, säureunlösliches Lignin; ASL = Acid-soluble lignin, säurelösliches Lignin; AIR = Acid-insoluble residue, säureunlöslicher Rückstand, TM = Trockenmasse).

Genotyp	MXg 17	MXg 34	MXg 35	MNa G10	Msi MS2	Mro MR4
AIL (%)	20.65 ± 0.47	21.06 ± 0.31	19.37 ± 0.92	17.59 ± 0.36	18.58 ± 0.01	18.84 ± 0.08
ASL (%)	5.06 ± 0.30	4.13 ± 0.05	5.11 ± 0.01	4.86 ± 0.03	5.97 ± 0.22	5.68 ± 0.00
AIR (%)	21.83 ± 0.51	22.14 ± 0.42	20.18 ± 1.19	19.20 ± 0.22	19.49 ± 0.05	19.82 ± 0.14
<b>Gesamtlignin (%)</b>	<b>25.52 ± 0.54</b>	<b>25.32 ± 0.48</b>	<b>24.63 ± 0.83</b>	<b>22.47 ± 0.39</b>	<b>24.62 ± 0.18</b>	<b>24.53 ± 0.08</b>
Asche (%)	1.18 ± 0.10	1.08 ± 0.22	0.82 ± 0.17	1.60 ± 0.17	0.91 ± 0.05	0.97 ± 0.15
Glucan (%)	44.79 ± 1.50	44.98 ± 2.30	48.52 ± 1.11	46.34 ± 2.55	43.57 ± 0.27	41.54 ± 0.21
Xylan (%)	28.37 ± 1.77	29.52 ± 0.63	29.39 ± 0.65	29.57 ± 1.07	28.25 ± 0.39	26.47 ± 0.54
Galactan (%)	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.36 ± 0.63	1.08 ± 0.00
Arabinan (%)	3.11 ± 0.05	4.11 ± 1.63	3.61 ± 0.33	4.73 ± 0.08	4.37 ± 0.02	3.65 ± 0.01
Mannan (%)	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	2.33 ± 0.00	2.30 ± 0.00
TM (%)	92.55	91.25	91.17	91.39	91.92	92.60
Gesamtasche (%)	4.53	6.82	5.23	6.43	5.41	5.84

Tabelle 4-2: NREL-Ergebnisse der Stängelproben von *Miscanthus*.

Genotyp	MXg 17	MXg 34	MXg 35	MNa G10	Msi MS2	Mro MR4
<b>AIL (%)</b>	21.18 ± 0.01	20.97 ± 0.43	21.93 ± 0.11	21.29 ± 0.09	19.17 ± 0.07	19.17 ± 0.09
<b>ASL (%)</b>	4.71 ± 0.26	4.31 ± 0.02	5.02 ± 0.10	4.55 ± 0.08	5.71 ± 0.04	5.29 ± 0.18
<b>AIR (%)</b>	22.46 ± 0.22	22.31 ± 0.60	22.52 ± 0.09	21.81 ± 0.14	19.84 ± 0.18	19.80 ± 0.06
<b>Gesamtlinnin (%)</b>	<b>26.00 ± 0.36</b>	<b>25.25 ± 0.39</b>	<b>27.05 ± 0.26</b>	<b>25.77 ± 0.12</b>	<b>24.91 ± 0.07</b>	<b>24.51 ± 0.07</b>
<b>Asche (%)</b>	1.29 ± 0.11	1.01 ± 0.05	0.59 ± 0.02	0.52 ± 0.07	0.67 ± 0.13	0.63 ± 0.08
<b>Glucan (%)</b>	50.02 ± 0.63	50.49 ± 0.87	49.64 ± 0.44	47.11 ± 1.39	48.25 ± 3.03	45.71 ± 0.27
<b>Xylan (%)</b>	27.41 ± 2.81	26.23 ± 0.49	23.57 ± 0.00	23.90 ± 0.56	28.72 ± 1.74	25.61 ± 0.28
<b>Galactan (%)</b>	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.24 ± 0.41	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00
<b>Arabinan (%)</b>	1.89 ± 0.51	2.04 ± 0.34	1.85 ± 0.38	1.83 ± 1.60	2.90 ± 0.23	2.08 ± 0.22
<b>Mannan (%)</b>	0.00 ± 0.00	0.00 ± 0.00	1.13 ± 1.60	0.00 ± 0.00	2.27 ± 0.08	2.28 ± 0.00
<b>TM (%)</b>	92.18	92.16	92.16	93.04	92.78	92.69
<b>Gesamtasche (%)</b>	2.50	3.07	2.43	1.86	3.42	2.18

### 4.3 FTIR-Spektroskopie

Mit Hilfe der FTIR-Spektroskopie lassen sich einzelne Strukturelemente im Lignin identifizieren.<sup>145</sup> Eine Quantifizierung ist nur relativ zu bestimmten Banden möglich, wobei es durch die Anwesenheit einer großen Anzahl verschiedener chemischer Bindungen (s. Abbildung 1-8) zur Überlappung diverser Banden kommt.<sup>146</sup>

Die wichtigsten Banden, welche in fast allen untersuchten Proben analysiert wurden, sind in Tabelle 4-3 aufgelistet.<sup>19,147,148</sup> Beispielhaft zeigt Abbildung 4-9 ein Spektrum von MXg 17 2013. Die wichtigsten Signale sind den entsprechenden funktionellen Gruppen zugeordnet.

Tabelle 4-3: Signifikante Banden in den FTIR-Probenspektren.<sup>19,147,148</sup>

Bandennr. (im Spektrum)	Wellenzahl (cm <sup>-1</sup> )	Funktionelle Gruppe	Schwingungsart
1	3428 ± 60	O-H-Gruppe	Streckschwingung
2	2926 ± 11	C-H-Gruppe	Streckschwingung
3	2850 ± 60	C-H-Gruppe	Streckschwingung
4	1708 ± 11	C=O-Gruppe	Streckschwingung
5	1655 ± 40	C=O-Gruppe	Streckschwingung
6	1605 ± 12	Aromatischer Ring	Symmetrische Streckschwingung
7	1514 ± 60	Aromatischer Ring	Antisymmetrische Streckschwingung
8	1460 ± 40	C-H-Gruppe	Antisymmetrische Deformationsschwingung
9	1424 ± 40	C-H in O-CH <sub>3</sub>	Antisymmetrische Deformationsschwingung (S-Mode)
10	1398 ± 40	C-H	Biegeschwingung
11	1371 ± 15	Aromatengerüst	C-H in-plane Deformationsschwingung
12	1331 ± 90	Aromatengerüst; C-O	Skelettschwingung; Streckschwingung (S-Mode)
13	1267 ± 20	Aromatengerüst; C-O	Skelettschwingung; Streckschwingung (G-Mode)
14	1225 ± 12	C-C; C-O; C=O	Streckschwingung (G-Mode)
15	1166 ± 10	C-H in G-Ring	Streckschwingung
16	1124 ± 20	Aromatische C-H	In-plane Deformationsschwingung
17	1033 ± 20	Aromatische C-H	In-plane Deformationsschwingung
18	834 ± 40	Aromatische C-H	Out-of-plane Deformationsschwingung (S-Mode)

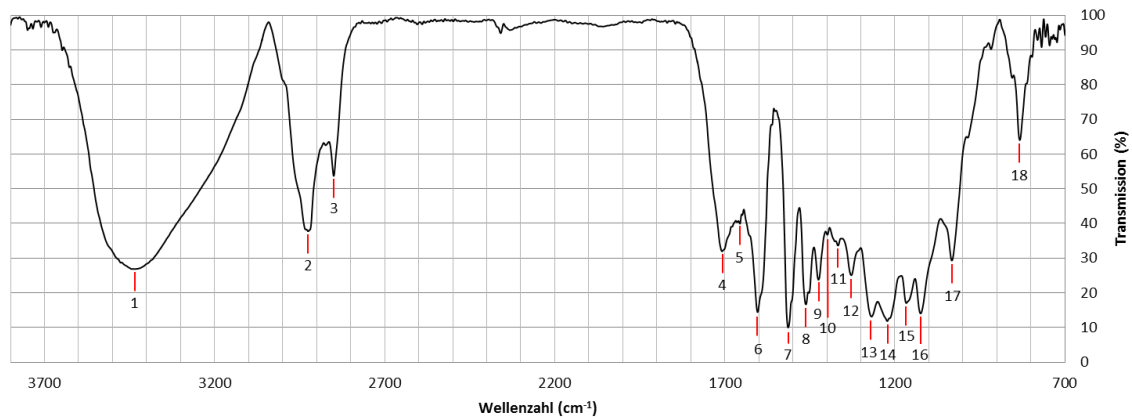


Abbildung 4-9: FTIR-Spektrum von Probe MXg 17 2013 als Beispiel für die Signalzuordnung.

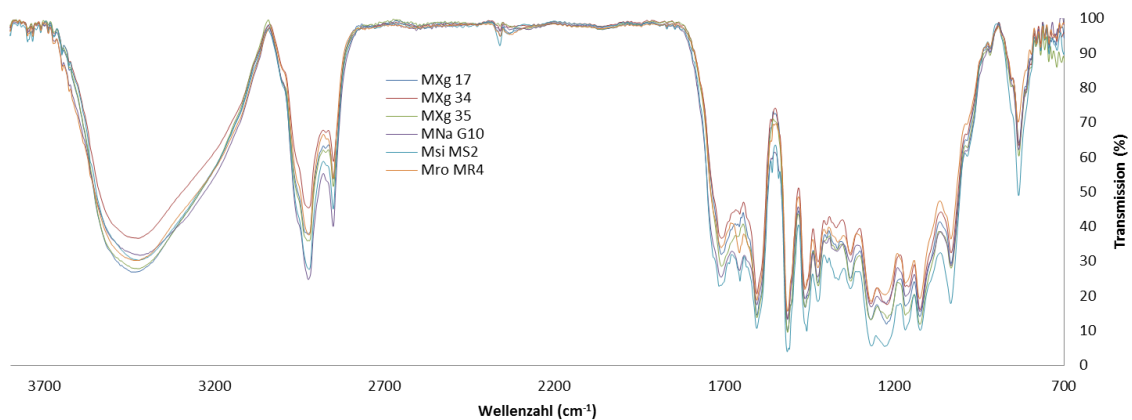


Abbildung 4-10: FTIR-Spektrum aller Genotypen Ernte 2013 Mischungen.

Vergleicht man die Spektren miteinander, fällt auf, dass sich zwischen den Mischungsproben aller Genotypen keine signifikanten Unterschiede ergeben (Abbildung 4-10). Lediglich Bande 5 (bei ca.  $1655\text{ cm}^{-1}$ ) ist hier zu erwähnen, da diese in den Genotypen MXg 17, MXg 34 und MXg 35 deutlich weniger stark ausgeprägt ist als in den drei anderen Genotypen. Somit liegt in den MXg Genotypen nahezu ausnahmslos eine Art der Carbonylgruppe vor. Von der Lage her handelt es sich dabei vorzugsweise um Dialkylketone. Diese bilden typischerweise Banden im Bereich von  $1710\text{ cm}^{-1}$ . Die weniger stark ausgeprägte Bande 5 weist auf ungesättigte Ketone hin, bspw. Diarylketone (typischerweise im Bereich von  $1670 - 1650\text{ cm}^{-1}$ ), welche somit in den Genotypen MNa G10, Msi MS2 und Mro MR4 mit einem höheren Anteil vorkommen.

Die Abbildung 4-11 und Abbildung 4-12: FTIR-Spektrum aller Genotypen Ernte 04/15 Stängel, bestätigen die geringen Unterschiede der FTIR-Spektren aller Genotypen. Dabei handelt es sich um die Blatt- bzw. Stängellignine der entsprechenden Genotypen (als Beispiel diejenigen aus der Ernte 04/2015).



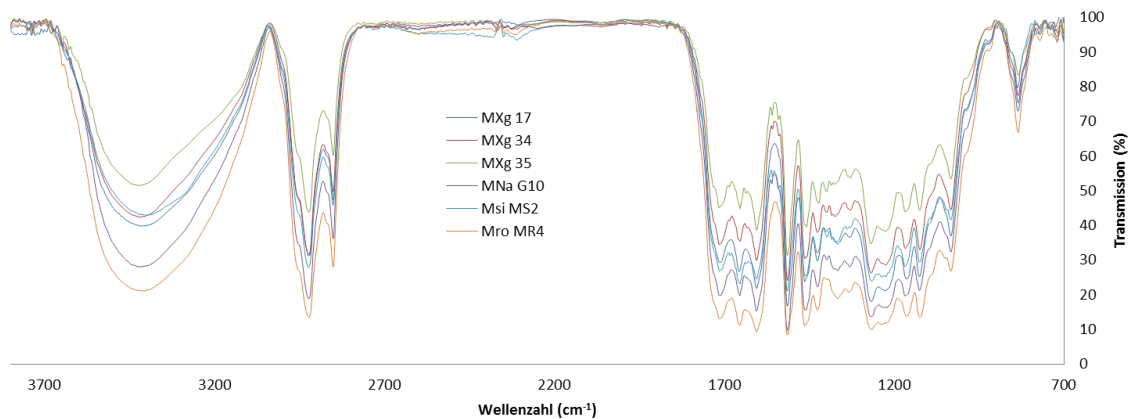


Abbildung 4-11: FTIR-Spektrum aller Genotypen Ernte 04/15 Blatt.

Auch in den Blattligninen (Abbildung 4-11) zeigt sich Bande 5 (bei ca.  $1655\text{ cm}^{-1}$ ) unterschiedlich intensiv. Sie ist in MXg 34, MXg 35 und Msi MS2 noch gut zu erkennen, in den anderen Genotypen ist sie lediglich eine Schulter von Bande 4, wird von dieser also mindestens überlagert. Zusätzlich zeigt Bande 12 (bei ca.  $1331\text{ cm}^{-1}$ ), die durch das Aromatengerüst des S-Bausteins verursacht wird, unterschiedliche Intensitäten in den Genotypen. Sie ist aber überall vorhanden. Damit ist bereits ersichtlich, dass der S-Baustein in den Blattligninen einen geringeren Anteil ausmacht als in Mischung und Stängel.

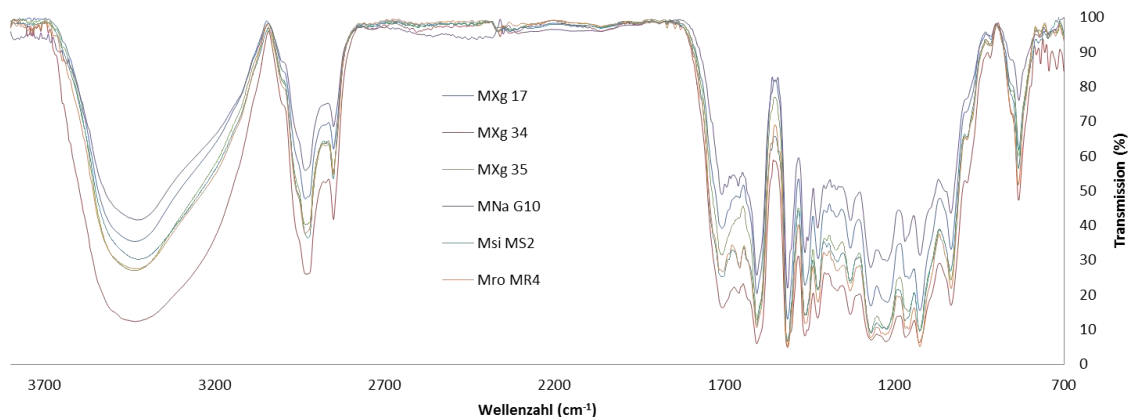


Abbildung 4-12: FTIR-Spektrum aller Genotypen Ernte 04/15 Stängel.

Bei den Stängelproben der Ernte 04/15 (Abbildung 4-12) zeigen sich ebenfalls nur bei Bande 5 gravierende Unterschiede. So ist diese besonders prägnant in den beiden Genotypen Msi MS2 und Mro MR4 ausgeprägt, weshalb in diesen Ligninen eine höhere Zahl ungesättigter Ketone vorkommt. Ansonsten lassen sich keine weiteren relevanten Unterscheidungen finden.

Vergleicht man jeweils von derselben Ernte sowohl die Mischungs- als auch Blatt- und Stängelprobe miteinander, fällt auf, dass sich die Mischungs- und die Stängelprobe nicht wesentlich unterscheiden (Abbildung 4-13). Dies ist insofern logisch, da der Blattanteil lediglich unter 5 % der Mischungsproben ausmacht und somit weniger Einfluss auf diese Proben hat als der Stängelanteil. Wie bereits diskutiert, zeigt sich Bande 5 (bei ca.  $1655\text{ cm}^{-1}$ )

$\text{cm}^{-1}$ ) im Blattlignin an deutlichsten, wohingegen sie beim Mischungs- und beim Stängel- lignin relativ schwach ist. Weitere Unterschiede sind bei den Banden 12 (bei ca.  $1331 \text{ cm}^{-1}$ ), 14 (bei ca.  $1225 \text{ cm}^{-1}$ ) und 16 (bei ca.  $1124 \text{ cm}^{-1}$ ) zu finden, die im Blattlignin allesamt schwächer ausgeprägt sind als in Mischung und Stängel. Dementsprechend kommen ungesättigte Ketone häufiger in den Blattligninen vor als in Stängel- und Mischungsligninen. Demgegenüber ist der S-Baustein in geringerem Maße in den Blattligninen zu finden und in Stängel- und Mischungsligninen dominanter vertreten.

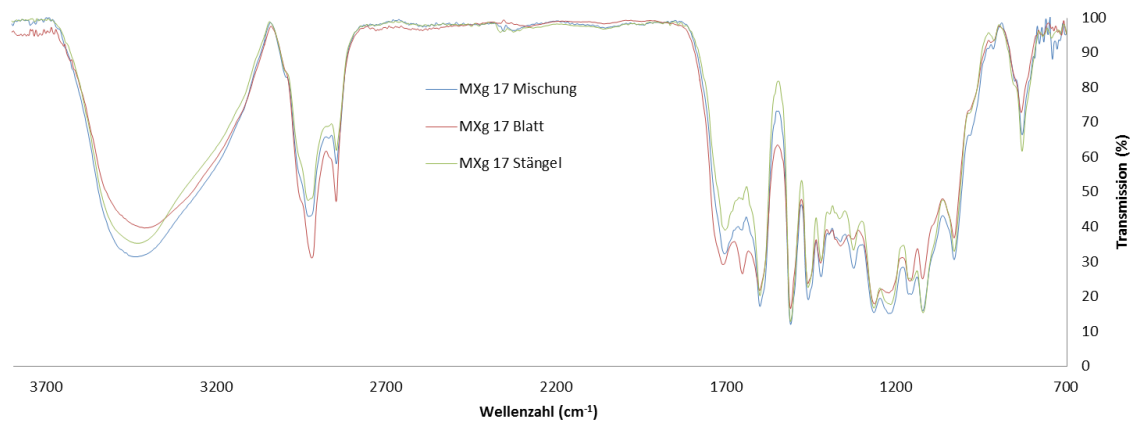


Abbildung 4-13: FTIR-Spektrum von Mischung, Blatt und Stängel, Genotyp MXg 17, Ernte 04/15.

Des Weiteren müssen die Lignine der unterschiedlichen Ernten verglichen werden. Auch hier dient Genotyp MXg 17 als Beispiel. Sowohl die Mischungsproben der Ernten 2013 und 04/15, als auch die Blatt- und Stängellignine der Ernten 12/14, 04/15 und 09/15 werden dafür genutzt.

Abbildung 4-14 zeigt die Überlagerung der Mischungsproben von Genotyp MXg 17 aus den Ernten 2013 und 04/15. Beide Ernten fanden im April statt. Es werden in diesem Fall kaum Unterschiede in den Spektren erwartet. Diese Annahme wird durch das Ergebnis bestätigt. Es fallen alle vorhandenen Banden fast exakt zusammen, was auf einen sehr ähnlichen chemischen Aufbau hindeutet.

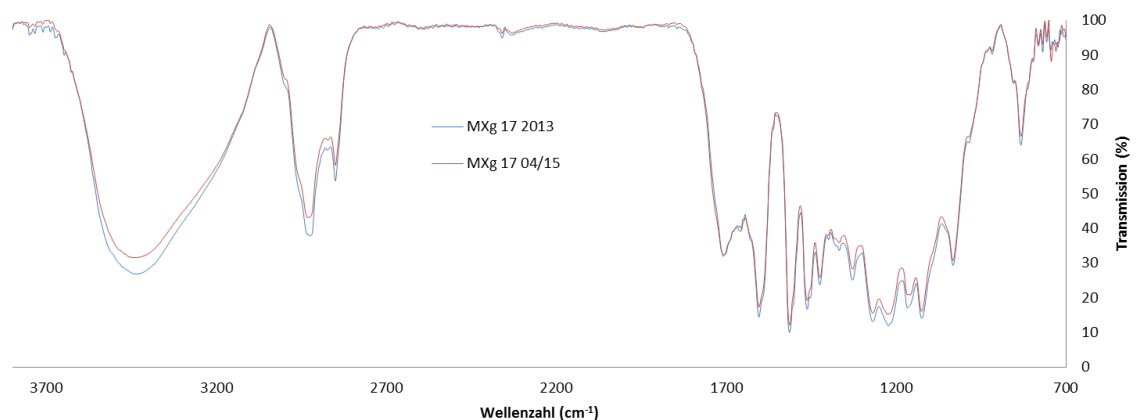


Abbildung 4-14: FTIR-Spektrum von Genotyp MXg 17, Mischungsproben der Ernten 2013 und 04/15.

Deutliche Unterschiede werden in den Überlagerungen der unterschiedlichen Blatt- bzw. Stängellignine unterschiedlicher Erntezeitpunkte erwartet. Dies hängt damit zusammen, dass die Ligninstruktur erst mit dem Wachstum der Pflanze aufgebaut wird. Deshalb ist es durchaus wahrscheinlich, dass sich bestimmte Strukturelemente, wie bspw. der S-Baustein, erst mit der Zeit ergeben und somit unterschiedlich starke Banden vorliegen.

Abbildung 4-15 zeigt die Blattlignine und Abbildung 4-16 die Stängellignine von Genotyp MXg 17 der Ernten 12/14, 04/15 sowie 09/15.

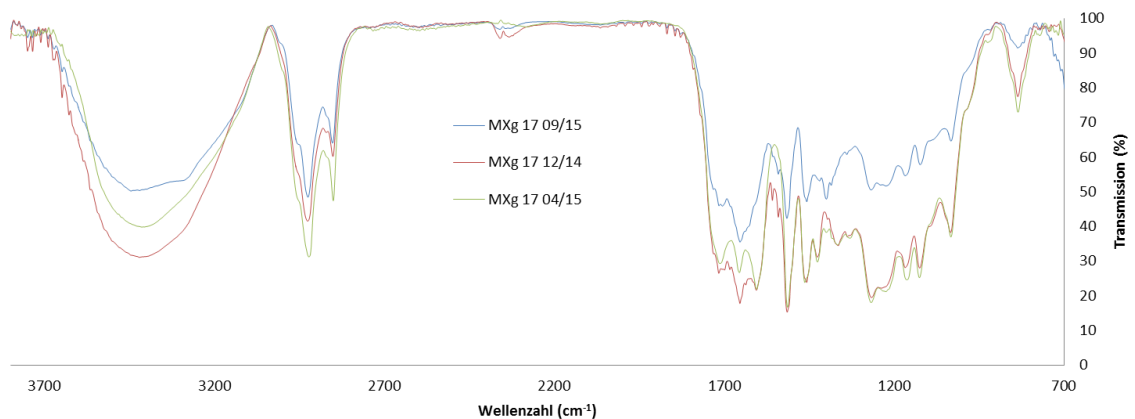


Abbildung 4-15: FTIR-Spektrum von Genotyp MXg 17, Blattproben der Ernten 12/14, 04/15 und 09/15.

Bereits bei den Blattligninen zeigen sich deutliche Unterschiede. Wichtig hierbei ist die Anmerkung, dass die Seneszenz von *Miscanthus*, wie erwähnt, jährlich im späten Winter erfolgt, weshalb die Entwicklung der Lignine von September (09/15) über Dezember (12/14) hin zu April (04/15) betrachtet werden muss. Dieser Umstand verdeutlicht sich bei der Betrachtung diverser Banden. So steigt die Intensität von Bande 4 (bei ca.  $1708\text{ cm}^{-1}$ ) von September über Dezember nach April deutlich an. Bande 6 (bei ca.  $1605\text{ cm}^{-1}$ ) ist in der Septemberprobe quasi noch nicht vorhanden, in der Dezemberprobe schwach und erst in der Aprilprobe stark ausgeprägt. Ähnlich verhält es sich bei Bande 9 (bei ca.  $1424\text{ cm}^{-1}$ ) und 11 (bei ca.  $1371\text{ cm}^{-1}$ ), welche in der Septemberprobe sehr schwach zu erkennen sind, in Dezember- und Aprilprobe aber sehr deutlich. Gegenläufig verhält es sich bei Bande 10 (bei ca.  $1398\text{ cm}^{-1}$ ). Diese ist in der Septemberprobe relativ gut zu erkennen, aber in Dezember- und Aprilprobe deutlich schwächer.

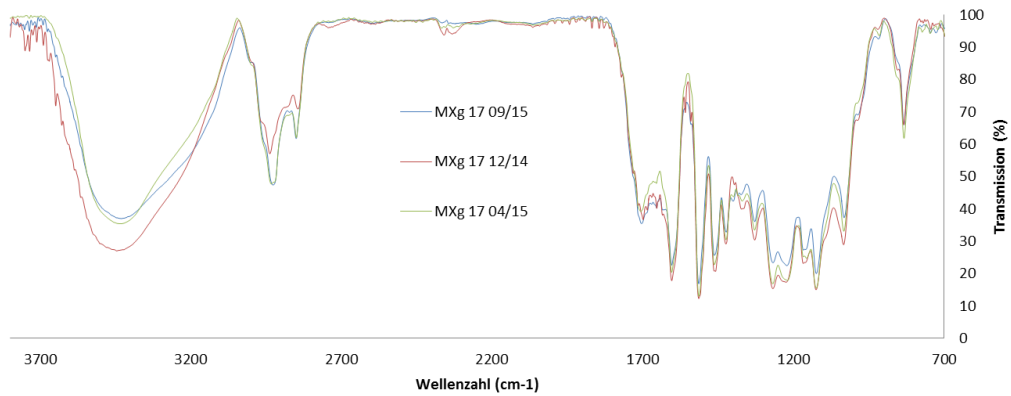


Abbildung 4-16: FTIR-Spektrum von Genotyp MXg 17, Stängelproben der Ernten 12/14, 04/15 und 09/15.

Solch große Unterschiede ergeben sich beim Vergleich der Stängelproben nicht (Abbildung 4-16), was die Vermutung nahelegt, dass die Ligninstruktur im Stängel bereits früh im Pflanzenwachstum feststeht und sich nicht mehr signifikant ändert. So ziemlich jede Bande ist in allen drei Spektren in ähnlicher Intensität vorhanden. Da der Stängel vergleichsweise früh gebildet wird und die Blätter erst anschließend, ist eine entsprechende unterschiedliche Entwicklung in der Ligninstruktur verständlich.

## 4.4 Thermogravimetrische Analyse

Mithilfe der TGA lassen sich Masseänderungen der Lignine messen, welche auf gebundenes Wasser und vor allem auf die allmähliche Zersetzung der Probe zurückzuführen sind.

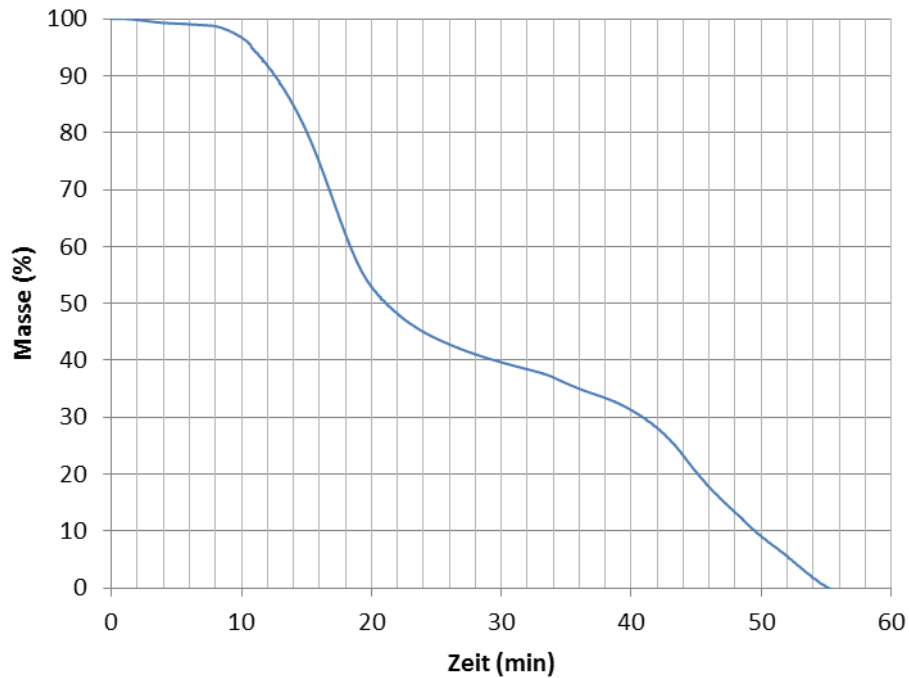


Abbildung 4-17: TGA-Kurve MXg 17 2013 Masse gegen Zeit.

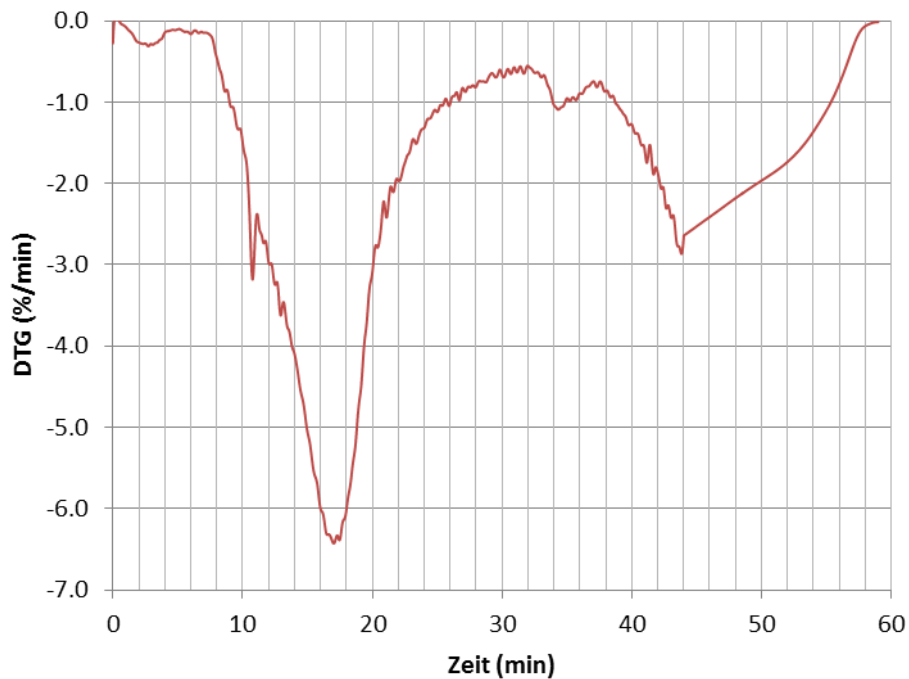


Abbildung 4-18: TGA-Kurve MXg 17 2013 Masseverlust gegen Zeit.

In Abbildung 4-17 sind wieder am Beispiel von Ligninprobe MXg 17 2013 die erzielten Messergebnisse als Masseänderung der Probe in Abhängigkeit der Zeit dargestellt. Daneben lässt sich die Masseverlustrate (in %/min) in Abhängigkeit der Zeit darstellen (Abbildung 4-18). Bis ca. 120 °C (hier nach ca. 5 min) wird gebundenes Wasser freigesetzt, was zu einer ersten merkbaren Masseänderung führt. Anschließend erfolgt ab ca. 170 °C (nach ca. 8 min) der systematische Abbau des Lignins. Dieser findet bei 358 °C (17 min) seinen Höhepunkt, an welchem der größte Masseverlust detektiert wird, weshalb dieser der Zersetzungstemperatur  $T_d$  entspricht. Ab ca. 45 Minuten erfolgt die isotherme Verbrennung der Probe bei 900 °C mit synthetischer Luft. Der darin enthaltene Sauerstoff sorgt für eine vollständige Zersetzung der Probe. Die erzielten Daten entsprechen den erwarteten Werten. Der Verlauf der Messungen und auch die sich ergebenden Messwerte spiegeln typische Ergebnisse für Organosolv-Lignine bzw. allgemein für Lignine wider.<sup>149</sup>

Abbildung 4-19 zeigt den Masseverlust in Abhängigkeit von der Temperatur. Hier gilt es zu betonen, dass die Isotherme bei 900 °C lediglich einen Punkt darstellt, da hier die Temperatur von 900 °C für weitere 15 Minuten gehalten wurde. Somit liegt eine abrupte Masseänderung vor, die im Gegensatz zur zeitlichen Abhängigkeit bei der Temperaturabhängigkeit nicht beobachtet werden kann.

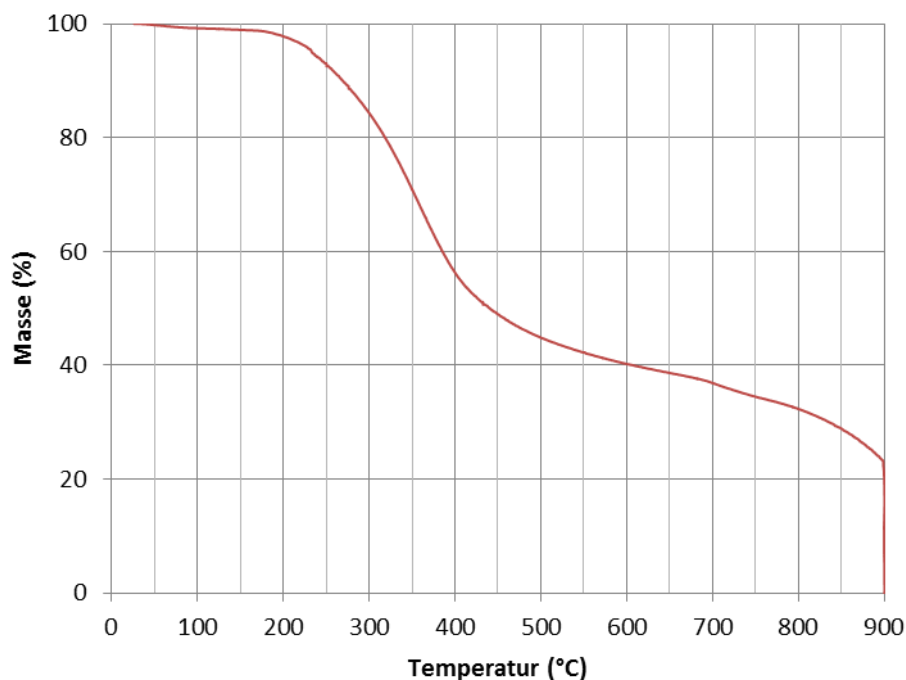


Abbildung 4-19: TGA-Kurve MXg 17 2013 Masse gegen Temperatur.

Für die Ergebnisse der TGA-Analysen ließen sich im Rahmen der hier untersuchten Proben keinerlei Zusammenhänge mit Erntezeitpunkt oder Probenart (Blatt, Stängel, Mischung) ermitteln. Die relevanten Daten sind in Tabelle 4-4 aufgelistet.

Tabelle 4-4: TGA-Daten aller Proben (MÄ = Masseänderung, RM = Restmasse).

Probe	1.MÄ (Absp. H <sub>2</sub> O) (%)	2.MÄ (Zers.) (%)	RM vor abschl. Verbr. (%)	T <sub>d</sub> (°C)
MXg 17 2013 Mischung	0.86	75.88	23.26	358.2
MXg 17 04/15 Mischung	1.40	68.14	30.46	363.2
MXg 17 04/15 Blatt	0.91	64.98	34.11	354.8
MXg 17 09/15 Blatt	1.76	78.23	20.01	359.8
MXg 17 12/14 Blatt	2.05	72.09	25.86	355.8
MXg 17 04/15 Stängel	0.42	65.48	34.10	381.6
MXg 17 09/15 Stängel	1.52	74.58	23.90	354.4
MXg 17 12/14 Stängel	2.57	72.08	25.35	386.2
MXg 34 2013 Mischung	0.54	73.79	25.67	360.0
MXg 34 04/15 Mischung	1.22	63.60	35.18	367.2
MXg 34 04/15 Blatt	0.72	71.41	27.87	336.1
MXg 34 09/15 Blatt	1.28	71.03	27.69	362.7
MXg 34 12/14 Blatt	1.75	76.11	22.14	356.3
MXg 34 04/15 Stängel	4.60	84.08	11.32	379.2
MXg 34 09/15 Stängel	2.05	77.33	20.62	362.6
MXg 34 12/14-1 Stängel	3.26	69.17	27.57	370.8
MXg 34 12/14-2 Stängel	2.72	65.86	31.42	361.9
MXg 35 2013 Mischung	0.55	73.87	25.58	359.2
MXg 35 04/15 Mischung	1.04	65.57	33.39	367.2
MXg 35 04/15 Blatt	0.41	69.53	30.06	346.1
MXg 35 09/15 Blatt	1.39	72.04	26.57	363.6
MXg 35 12/14 Blatt	1.79	74.06	24.15	363.8
MXg 35 04/15 Stängel	2.28	67.00	30.72	356.8
MXg 35 09/15 Stängel	3.62	60.95	35.43	364.6
MXg 35 12/14 Stängel	3.21	64.25	32.54	385.5
MNa G10 2013 Mischung	2.05	74.06	23.89	357.7
MNa G10 04/15 Mischung	1.52	62.84	35.64	368.1
MNa G10 04/15 Blatt	0.31	68.71	30.98	357.3
MNa G10 09/15 Blatt	0.92	77.99	21.09	353.7
MNa G10 12/14-1 Blatt	1.76	77.71	20.53	352.2
MNa G10 12/14-2 Blatt	1.30	73.32	25.38	361.7
MNa G10 04/15 Stängel	1.12	67.23	31.65	362.7
MNa G10 09/15 Stängel	1.27	64.19	34.54	381.3
MNa G10 12/14 Stängel	1.69	72.13	26.18	351.9
Msi MS2 2013 Mischung	0.71	71.71	27.58	360.1
Msi MS2 04/15 Mischung	1.91	65.24	32.85	377.7
Msi MS2 04/15 Blatt	1.25	72.30	26.45	349.7
Msi MS2 09/15 Blatt	1.97	76.45	21.58	340.3
Msi MS2 12/14 Blatt	1.68	78.95	19.37	355.8
Msi MS2 04/15 Stängel	0.88	63.41	35.71	356.2
Msi MS2 09/15 Stängel	1.62	66.10	32.28	363.0

<b>Msi MS2 12/14 Stängel</b>	1.41	72.93	25.66	352.6
<b>Mro MR4 2013 Mischung</b>	2.82	74.41	22.77	361.5
<b>Mro MR4 04/15 Mischung</b>	1.59	67.23	31.18	373.5
<b>Mro MR4 04/15 Blatt</b>	0.03	66.07	33.90	345.1
<b>Mro MR4 09/15 Blatt</b>	1.47	70.03	28.50	371.0
<b>Mro MR4 12/14 Blatt</b>	1.34	76.71	21.95	353.6
<b>Mro MR4 04/15 Stängel</b>	0.77	64.97	34.26	361.1
<b>Mro MR4 09/15 Stängel</b>	1.19	65.16	33.65	376.7
<b>Mro MR4 12/14 Stängel</b>	1.83	71.58	26.59	367.1

Es ergibt sich für alle Proben eine durchschnittliche Zersetzungstemperatur von  $361.8 \pm 25.7$  °C. Da die Abweichungen von unter 10 % weder auf Unterschiede im Genotyp noch im Erntezeitpunkt zurückzuführen sind, können diese vernachlässigt werden. Dieser Effekt, ebenso wie der Restfeuchtigkeitsgehalt der Probe, resultiert aus minimalen Unterschieden in der Probenpräparation. Erwartete Werte für Lignine allgemein liegen zwischen 300 und 480 °C und für Organosolv-Lignine im Speziellen zwischen 340 und 380 °C, womit quasi alle Messergebnisse mit eingeschlossen sind.<sup>150,151</sup>

## 4.5 Gelpermeationschromatographie

Der RI-Detektor registriert eine Änderung des Brechungsindex der Lösung in Abhängigkeit vom reinen Lösungsmittel (hier THF). Ein UV/Vis-Detektor erkennt Verbindungen, die bei der voreingestellten Wellenlänge Licht absorbieren.

Das resultierende Chromatogramm gibt Aufschluss über den hydrodynamischen Radius und damit korrelierend die molare Masse der untersuchten Substanzen. Mit Hilfe einer Kalibration über Polystyrol (PS), wie sie in der Literatur verbreitet ist, kann die molare Masse der Lignine abgeschätzt werden.

Häufige Probleme sind mangelhafte Löslichkeit des Lignins oder übermäßige Bindung des Lignins an der stationären Phase. Es ist auch nicht zu vernachlässigen, dass in der Regel Polystyrol-Standards zur Kalibrierung genutzt werden. Dabei handelt es sich um lineare Moleküle. Da aber Lignin nicht linear ist, erhält man niedrigere mittlere Molmassen als die tatsächlichen Lignin-Molmassen.<sup>19</sup>

Beispiele, in denen Lignin durch Organosolv-Verfahren aus *Miscanthus* gewonnen wurde, finden sich auch in der Literatur, wobei dort lediglich MXg und in geringem Maße Msi Verwendung finden. Es werden zahlreiche ähnliche und dennoch unterschiedliche Parameter für den Aufschluss genutzt. Im Gegensatz zu der vorliegenden Arbeit werden immer Katalysatoren verwendet.

Für weitere Erläuterungen ist in Abbildung 4-20 beispielhaft eine GPC-Messung von Probe MXg 17 2013 dargestellt.



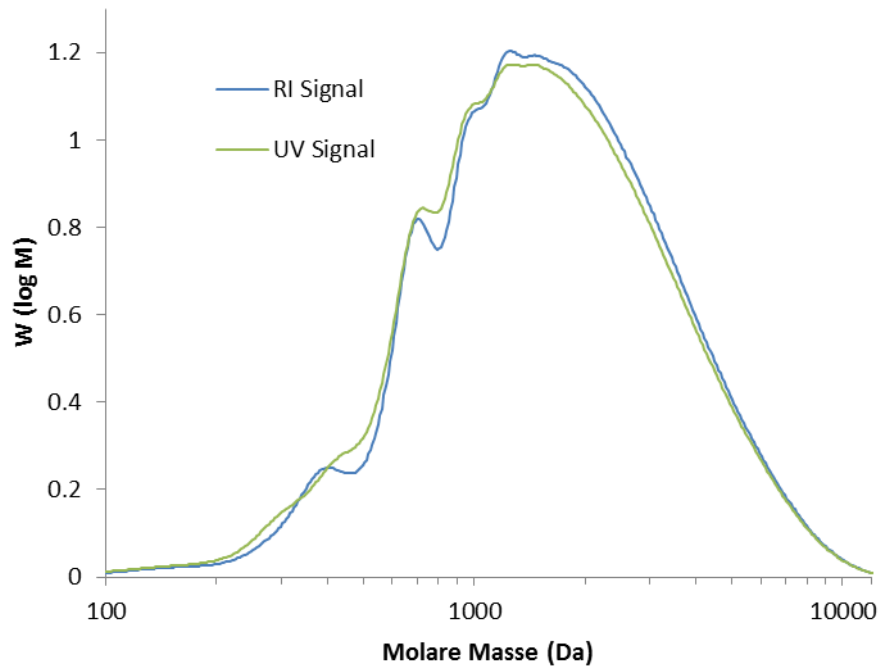


Abbildung 4-20: GPC-Messung von MXg 17 2013.

Die Fragmente des vermessenen Lignins liegen in einem definierten Größenbereich von 200 bis 10000 Da. Es sind allerdings kleinere Spitzen zu erkennen, z.B. im Bereich von 400 und 700 Da. Diese entsprechen kleineren Ligninoligomeren, was so auch noch nicht literaturbekannt ist. Für Überlagerungen werden folgend nur noch die RI-Messungen als Abbildungen herangezogen.

Für einen Vergleich der Genotypen sind in Abbildung 4-21 alle RI-Messungen der Mischungen der sechs Genotypen der Ernte 2013 dargestellt. Auch hier sind in allen Genotypen kleinere Fraktionen zu erkennen.

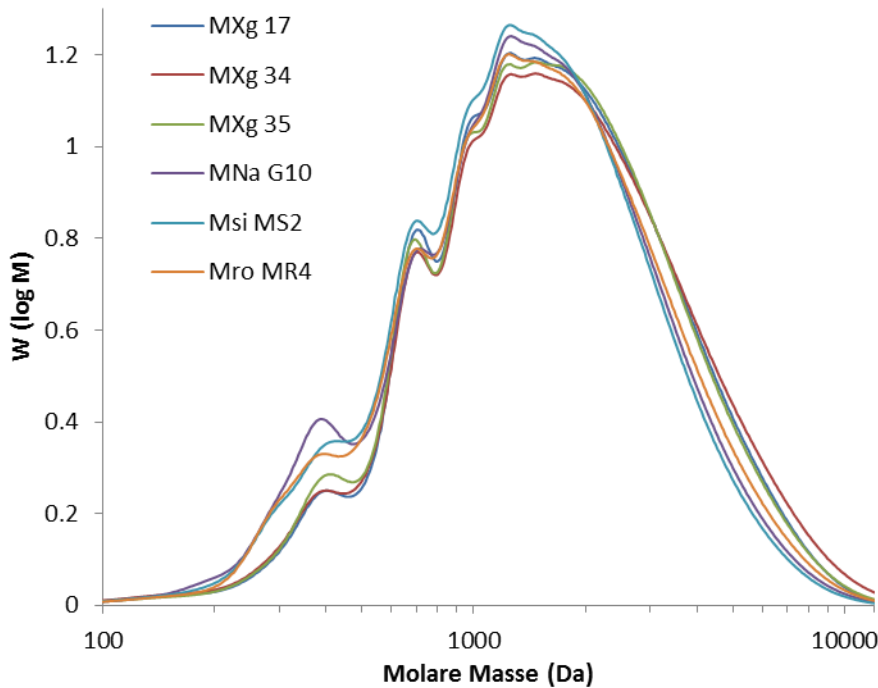


Abbildung 4-21: RI-Messungen Mischungen alle Genotypen Ernte 2013.

Abbildung 4-21 zeigt, dass beim Organosolv-Auflösung unter den gegebenen Bedingungen jeweils ähnliche Molmassen im Bereich von 1000 bis 2000 Da erhalten werden. In Tabelle 4-5 finden sich alle erhaltenen Ergebnisse (in Relation zu PS).

Tabelle 4-5:  $M_n$ -,  $M_w$ - und  $D$ -Werte aller Genotypen Mischungen Ernte 2013.

		MXg 17	MXg 34	MXg 35	MNa G10	Msi MS2	Mro MR4
<b><math>M_n</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	1138.80	1139.10	1130.40	986.85	991.32	1023.60
	<b>UV</b>	1077.70	1084.40	1035.30	968.03	916.91	944.83
<b><math>M_w</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	2041.40	2146.40	2032.20	1813.10	1762.70	1890.50
	<b>UV</b>	1983.40	2050.90	1915.70	1771.00	1682.90	1798.90
<b>D</b>	<b>RI</b>	1.79	1.88	1.80	1.84	1.78	1.85
	<b>UV</b>	1.84	1.89	1.85	1.83	1.84	1.90

Sowohl über den RI- als auch den UV-Vis-Detektor werden vergleichbare Werte erzielt. Es fällt lediglich auf, dass für die MXg Genotypen etwas höhere Molmassen erreicht werden als für die anderen drei Genotypen. Bei der Polydispersität gibt es keine signifikanten Unterschiede. Mit einem Durchschnittswert von 1.84 liegt insgesamt eine relativ enge Molmassenverteilung vor.

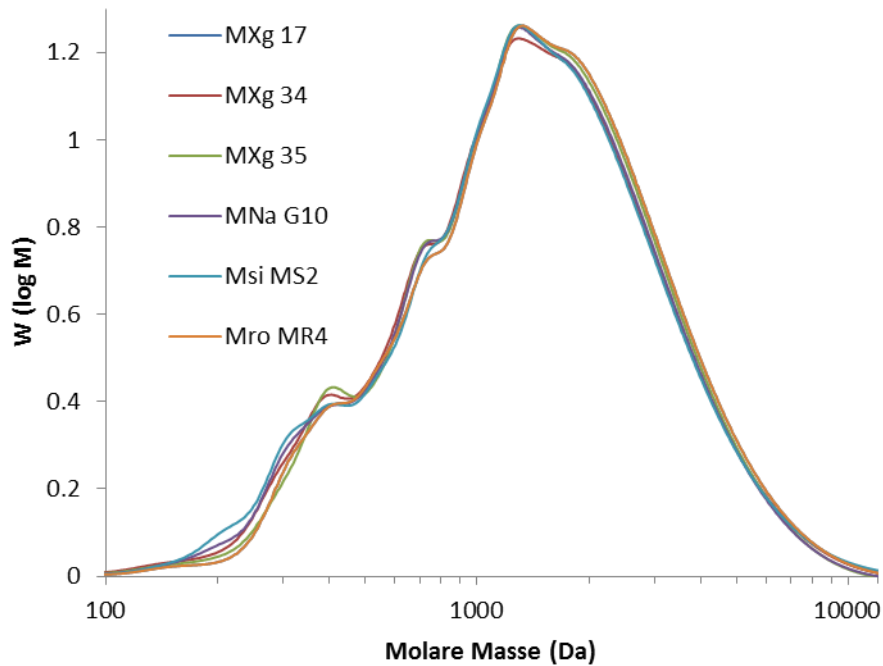


Abbildung 4-22: RI-Messungen Blattproben alle Genotypen Ernte 04/15.

Abbildung 4-22 zeigt beispielhaft die Lignine der Blattproben der Ernte 04/15. Aus den Ergebnissen (dargestellt in Tabelle 4-6) kann geschlossen werden, dass sich die Blattlignine ebenfalls kaum in ihrer Fragmentierung unterscheiden, da größtmäßig nahezu einheitliche Werte vorliegen. Mit einem Mittelwert von 1.85 weisen die Blattlignine ebenfalls eine enge Molmassenverteilung auf.

Tabelle 4-6:  $M_n$ -,  $M_w$ - und  $D$ -Werte aller Genotypen Blattproben Ernte 04/15.

		<b>MXg 17</b>	<b>MXg 34</b>	<b>MXg 35</b>	<b>MNa G10</b>	<b>Msi MS2</b>	<b>Mro MR4</b>
<b><math>M_n</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	967.13	960.96	994.95	961.66	955.15	1033.90
	<b>UV</b>	904.49	931.43	960.46	951.22	957.28	963.07
<b><math>M_w</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	1758.70	1800.10	1796.60	1782.30	1806.70	1855.40
	<b>UV</b>	1691.60	1745.00	1757.40	1766.90	1804.90	1822.10
<b>D</b>	<b>RI</b>	1.82	1.87	1.81	1.85	1.89	1.79
	<b>UV</b>	1.87	1.87	1.83	1.86	1.89	1.89

Die Stängellignine (ebenfalls Ernte 04/15) zeigen etwas stärkere Abweichungen voneinander als die Blattlignine (Abbildung 4-23). Jedoch ist auch hier zu erkennen, dass Lage und Form der Datenreihen sehr ähnlich sind und auf ähnlich große Fragmente (Oligomere) und Verteilungen hindeuten.

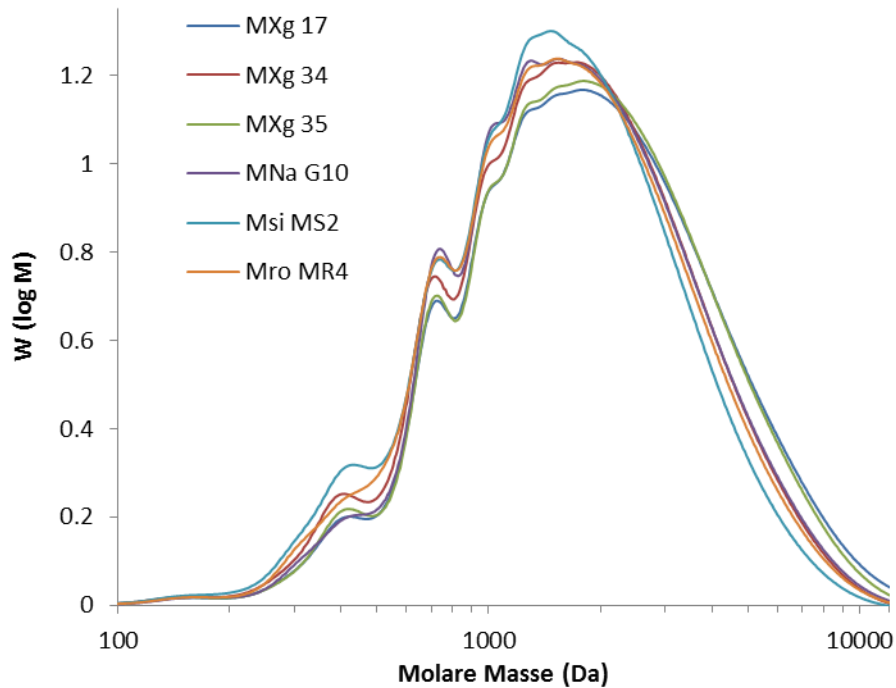


Abbildung 4-23: RI-Messungen Stängelproben alle Genotypen Ernte 04/15.

In Tabelle 4-7 sind die entsprechenden Messergebnisse für die Stängellignine aufgelistet, die den Schluss erlauben, dass auch hier vergleichbare Proben erhalten wurden. Die Varianz für  $M_n$ ,  $M_w$  und auch  $D$  hält sich stark in Grenzen.

Tabelle 4-7:  $M_n$ -,  $M_w$ - und  $D$ -Werte aller Genotypen Stängelproben Ernte 04/15.

		MXg 17	MXg 34	MXg 35	MNa G10	Msi MS2	Mro MR4
<b><math>M_n</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	1314.40	1206.30	1298.20	1251.60	1116.50	1186.50
	<b>UV</b>	1168.90	1120.00	1197.50	1115.80	1021.40	1065.40
<b><math>M_w</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	2385.00	2098.70	2312.00	2127.50	1911.000	2041.00
	<b>UV</b>	2216.30	2033.90	2241.60	2053.30	1846.80	1977.50
<b>D</b>	<b>RI</b>	1.81	1.74	1.78	1.70	1.71	1.72
	<b>UV</b>	1.90	1.82	1.87	1.84	1.81	1.86

Mit einem Mittelwert von 1.80 weisen die Stängelproben eine vergleichsweise geringe Polydispersität auf.

Werden nun von einem Genotyp die Mischungs-, Blatt- sowie Stängellignine einer Ernte miteinander verglichen (als Beispiel Genotyp MXg 17 der Ernte 04/15), zeigen sich ebenfalls Unterschiede und Gemeinsamkeiten (Abbildung 4-24).

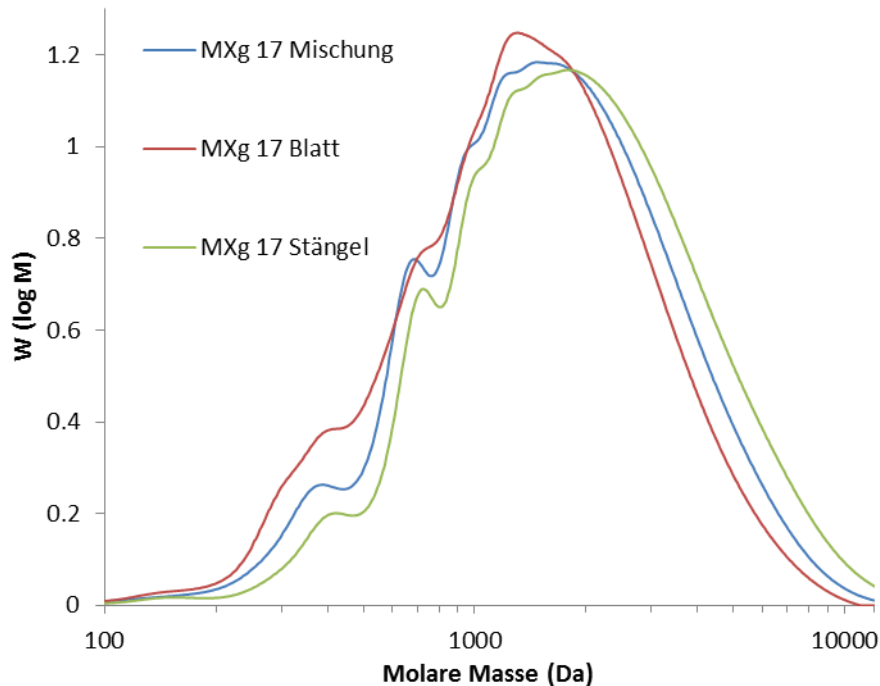


Abbildung 4-24: RI-Messungen Genotyp MXg 17 Ernte 04/15 Mischungs-, Blatt- und Stängellignin.

Vom Kurvenverlauf zeigen Mischungs- und Stängellignin deutliche Gemeinsamkeiten, was dem geringen Blattanteil in der Mischung zuzuschreiben ist. Demgegenüber besitzt die Kurve des Blattlignins einen sanfteren Verlauf ohne größere einzelne Erhebungen, wie sie in Mischungs- und Stängellignin vorliegen.

Tabelle 4-8:  $M_n$ -,  $M_w$ - und  $D$ -Werte von Mischungs-, Blatt- und Stängellignin des Genotyps MXg 17 Ernte 04/15.

		Mischung	Blatt	Stängel
<b><math>M_n</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	1108.70	967.13	1314.40
	<b>UV</b>	1028.60	904.49	1168.90
<b><math>M_w</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	2007.80	1758.70	2385.00
	<b>UV</b>	1918.80	1691.60	2216.30
<b>D</b>	<b>RI</b>	1.81	1.82	1.81
	<b>UV</b>	1.87	1.87	1.90

Für die hier untersuchten Proben können diese Beobachtungen mit Hilfe von Tabelle 4-8 bestätigt werden:  $M_n$  und  $M_w$  sind im Blattlignin am kleinsten, im Stängellignin am größten. Dazwischen liegt das Mischungslignin, da es Teile der beiden anderen Lignine enthält.

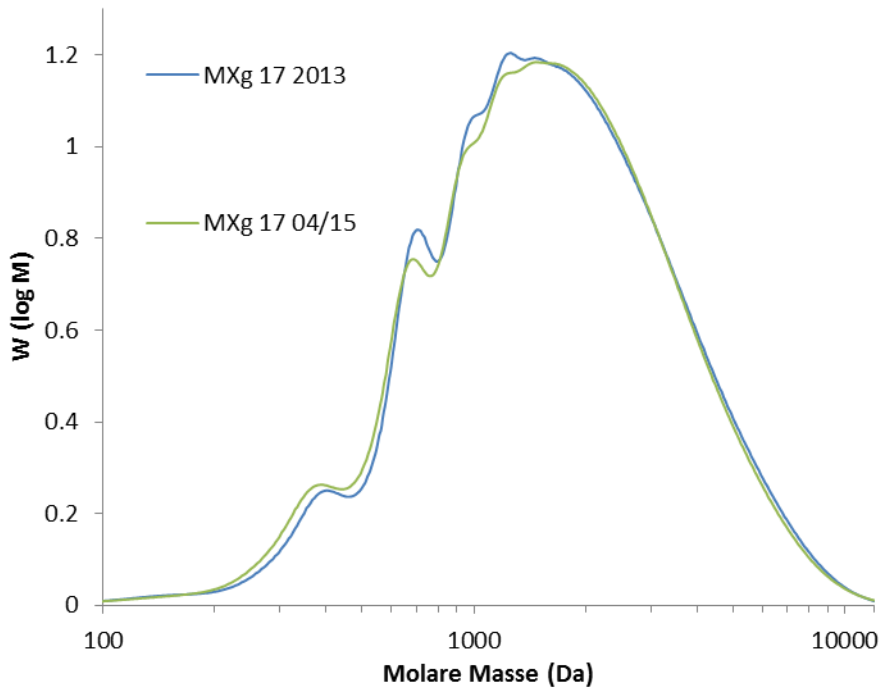


Abbildung 4-25: RI-Messungen Mischungslignine Genotyp MXg 17 Ernte 2013 und 04/15.

Vergleicht man die Mischungslignine desselben Genotyps von unterschiedlichen Ernten miteinander, fällt auf, dass sie sich vom Verlauf her sehr ähneln (Abbildung 4-25).

Tabelle 4-9:  $M_n$ -,  $M_w$ - und  $D$ -Werte der Mischungslignine des Genotyps MXg 17 Ernte 2013 und 04/15.

		MXg 17 2013	MXg 17 04/15
$M_n$ (Da)	RI	1138.80	1108.70
	UV	1077.70	1028.60
$M_w$ (Da)	RI	2041.40	2007.80
	UV	1983.40	1918.80
$D$	RI	1.79	1.81
	UV	1.84	1.87

Auch die erzielten Werte für  $M_n$ ,  $M_w$  und  $D$  (Tabelle 4-9) lassen den Schluss zu, dass sich Lignine desselben Genotyps unterschiedlicher Ernten kaum voneinander unterscheiden. Wohlgermerkt wurden beide Ernten im Frühjahr des jeweiligen Jahres durchgeführt und sind deshalb gut vergleichbar, da die geernteten Pflanzen nahezu die gleiche Entwicklung durchlebt haben.

Anders sieht es bei den folgenden Blatt- und Stängelproben aus, die zu unterschiedlichen Zeitpunkten im Jahr geerntet wurden.

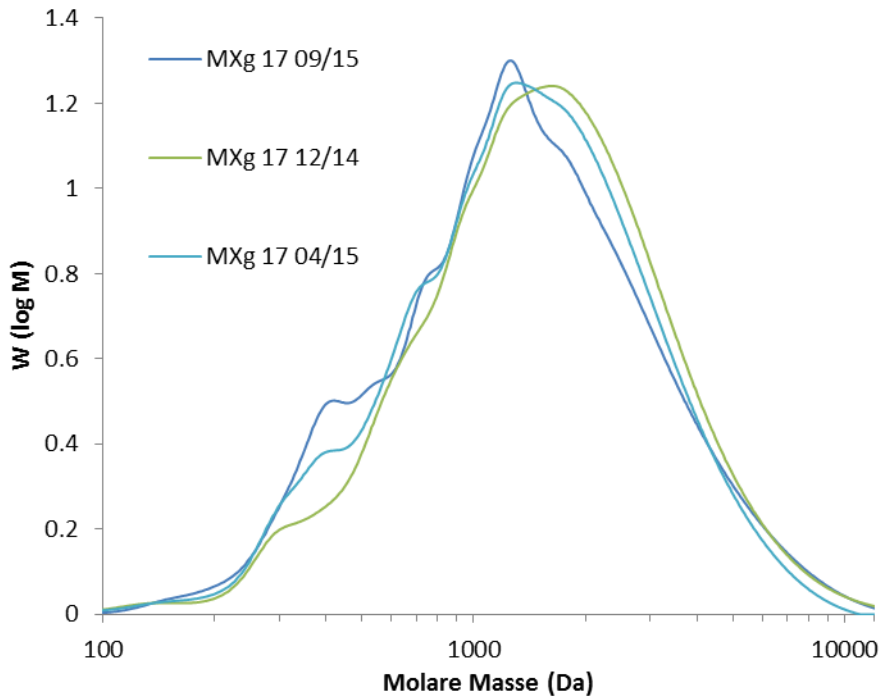


Abbildung 4-26: RI-Messungen Blattlignine Genotyp MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15.

Bereits aus Abbildung 4-26 kann man erkennen, dass es zwischen den Blattligninen unterschiedlicher Erntezeiten zu signifikanten Unterschieden kommt. Das Blattlignin der Septemberernte ist hin zu kleineren Molmassen verschoben und bildet eine leicht breitere Verteilung der Molmassen. Im Gegensatz dazu ähneln sich die Blattlignine der Dezember- und Aprilernte mehr, was wieder auf die bereits einsetzende Seneszenz der Pflanzen zurückzuführen ist, während die Pflanzen der Septemberernte noch in der Wachstumsphase waren.

Tabelle 4-10:  $M_n$ -,  $M_w$ - und  $D$ -Werte der Blattlignine des Genotyps MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15.

		09/15	12/14	04/15
<b><math>M_n</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	944.68	1054.20	967.13
	<b>UV</b>	904.17	950.47	904.49
<b><math>M_w</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	1794.60	1948.30	1758.70
	<b>UV</b>	1793.80	1795.50	1691.60
<b>D</b>	<b>RI</b>	1.90	1.85	1.82
	<b>UV</b>	1.98	1.89	1.87

Anhand der erzielten Messergebnisse in Tabelle 4-10 lässt sich sagen, dass die gemessenen Fragmente im Mittel vergleichbar sind ( $M_n$  und  $M_w$ ). Lediglich die Werte für  $D$  lassen erkennen, dass die Einheitlichkeit der Fragmente ab der Septemberernte (09/15) mit einem Mittelwert von 1,94 über die Dezemberernte (12/14) mit einem Mittelwert von 1,87 zur Aprilernte (04/15) mit einem Mittelwert von 1,85 zunimmt. Dies ist ebenfalls dem Wachstum der Pflanze und somit dem noch nicht abgeschlossenen Ligninaufbau geschuldet. Denn erst am Ende der Ligninbiosynthese sind alle Monolignole miteinander

verknüpft, wodurch weniger kleine Ligninfragmente frei zugänglich sind und sich somit die Molmassenverteilung hin zu größeren Molmassen verschiebt, die zudem homogener ist.<sup>152</sup>

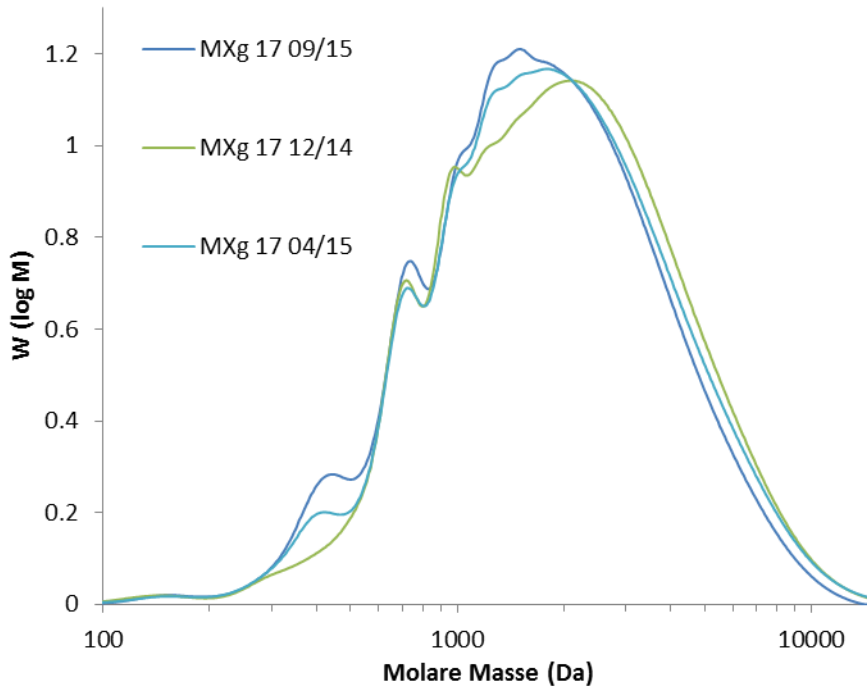


Abbildung 4-27: RI-Messungen Stängellignine Genotyp MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15.

Die Stängellignine unterscheiden sich dem Kurvenverlauf nach deutlicher voneinander (Abbildung 4-27): die Dezemberernte (12/14) weicht stärker von den anderen beiden Ligninen bzw. deren Messergebnissen ab. Die Messkurven von September- (09/15) und Aprilernte (04/15) lassen sich dagegen gut in Einklang bringen, es liegen bspw. dieselben Größen für Oligomere (Peaks bei ca. 400 und 800 Da) vor, die in der Dezemberprobe nicht vergleichbar ausgeprägt sind. Dies führt im Umkehrschluss jedoch zu höheren Werten für  $M_n$  und  $M_w$  (Tabelle 4-11).

Tabelle 4-11:  $M_n$ -,  $M_w$ - und  $D$ -Werte der Stängellignine des Genotyps MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15.

		09/15	12/14	04/15
<b><math>M_n</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	1255.80	1362.50	1314.40
	<b>UV</b>	1103.70	1193.50	1168.90
<b><math>M_w</math> (Da)</b>	<b>RI</b>	2206.90	2468.90	2385.00
	<b>UV</b>	2044.80	2306.50	2216.30
<b>D</b>	<b>RI</b>	1.76	1.81	1.81
	<b>UV</b>	1.85	1.93	1.90

Mithilfe der GPC konnten neben den qualitativen Unterschieden aus den Spektroskopiemethoden auch semiquantitative Aussagen über die Ligninproben getroffen werden. Demzufolge lassen sich sowohl Blatt- von Stängelligninen unterscheiden als auch Lignine des-



selben Genotyps unterschiedlicher Erntezeitpunkte, da sich beispielsweise S-Bausteine, die eine größere Molmasse besitzen als die beiden anderen Monolignole, häufiger im Stängel-lignin finden lassen als in Blattligninen und zudem bei beiden in späteren Ernten mehr als in frühen Ernten (s. Kapitel 4.7 und 4.8). Demgegenüber gibt es nur wenige Unterscheidungsmöglichkeiten für Lignine unterschiedlicher Jahresernten oder sogar für unterschiedliche Genotypen zum selben Erntezeitpunkt. Allerdings gibt die GPC auch nur Aufschluss über die Größe der aufgeschlossenen Ligninfragmente und deren Verteilung. Da alle Ergebnisse in Summe betrachtet zudem in vergleichbaren Größenordnungen vorliegen, ist dies wiederum auch ein Zeichen für die Qualität sowie Reproduzierbarkeit des Organosolv-Verfahrens. Allerdings nur unter den verwendeten Aufschlussbedingungen.

Typische Werte für Organosolv-Lignine aus *Miscanthus* liegen bei 2.0 bis 2.5 kDa ( $M_w$ ), 1.1 bis 1.6 kDa ( $M_n$ ) und 1.5 bis 2.0 (Polydispersität  $D$ ) und sind somit mit den vorliegenden Ergebnissen gut in Relation zu setzen.<sup>153</sup>

## 4.6 UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Spektroskopie bietet sich als weiteres Hilfsmittel für die Strukturanalyse von Lignin an, da dieses Licht in dieser Region des elektromagnetischen Spektrums absorbiert. Diese detektierten Signale lassen sich typischen Strukturelementen zuordnen.<sup>19</sup>

Für die Auswertung werden alle auftretenden Signale im UV-Vis-Spektrum herangezogen. Dies ist in Abbildung 4-28 dargestellt. Es finden sich in den Spektren aller Proben die markierten Signale A und B aus Abbildung 4-28. Für weitere Vergleiche werden die Spektren überlagert, sodass sich deutlichere Aussagen treffen lassen.

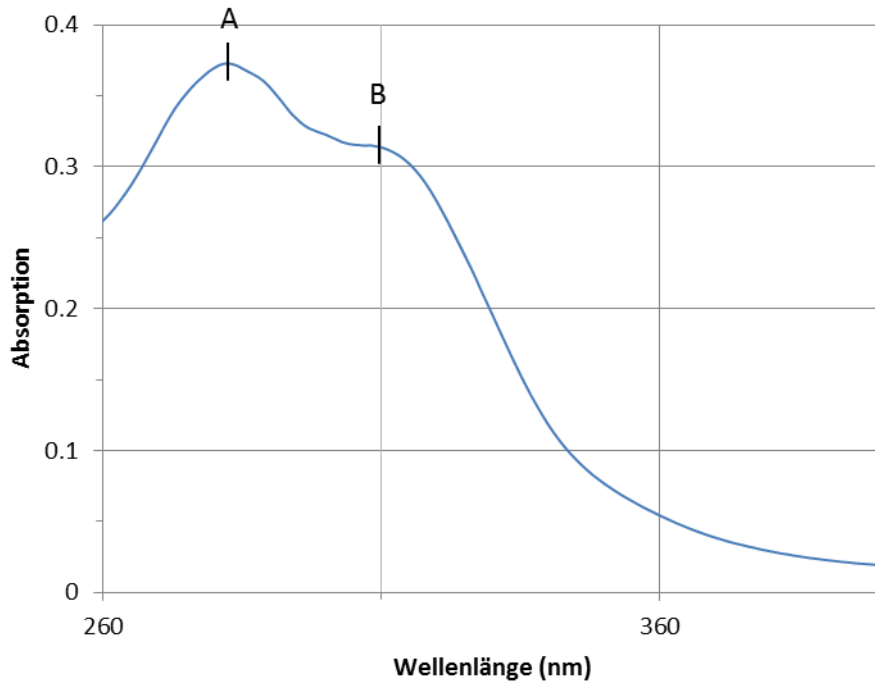


Abbildung 4-28: UV-Vis-Spektrum von MXg 17 2013 als Beispiel.

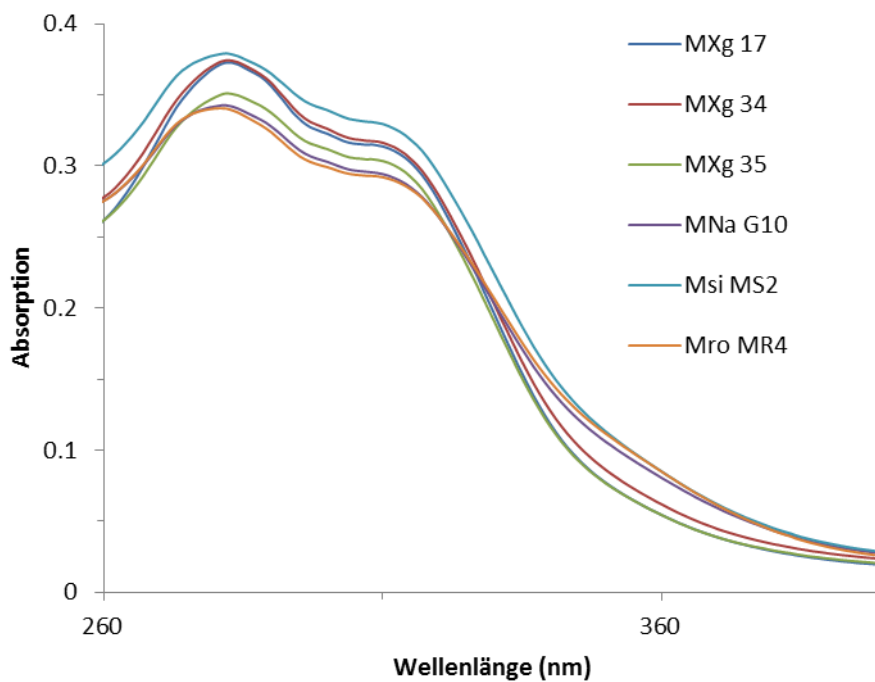


Abbildung 4-29: Überlagerung Ligninproben alle Genotypen Ernte 2013.

Bei ca. 280 nm (Signal A) findet sich der Übergang von  $\pi$  zu  $\pi^*$  in aromatischen Systemen. Das Signal bei 310 nm, was B entspricht, weist auf die Anwesenheit von Strukturen hin, die ungesättigte Einheiten enthalten, welche mit aromatischen Einheiten konjugiert sind, wie es z.B. bei Hydroxyzimtsäuren der Fall ist.<sup>19,154</sup> Die strukturelle Ähnlichkeit der erhaltenen Ligninproben wird ebenfalls mittels UV-Vis-Spektroskopie bestätigt. In

Abbildung 4-29 erkennt man geringe Abweichungen zwischen den einzelnen Genotypen. Zusätzlich sind die Maxima leicht unterschiedlich (Tabelle 4-12). Dies verdeutlicht, dass sich sowohl die Häufigkeit der detektierten Strukturelemente zwischen den Proben unterscheidet als auch die Strukturelemente unterschiedlich verknüpft sind, was mit einer Verschiebung des Signalmaximums einhergeht.

Tabelle 4-12: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen aller Genotypen Mischungen Ernte 2013 in nm.

	<b>MXg 17</b>	<b>MXg 34</b>	<b>MXg 35</b>	<b>MNa G10</b>	<b>Msi MS2</b>	<b>Mro MR4</b>
<b>A</b>	282	282	282	281	282	281
<b>B</b>	308	307	308	309	309	307

Ein ähnliches Bild zeigt sich für die Lignine der Blattproben (Abbildung 4-30). Hier sind ebenfalls Unterschiede in den Spektren zu erkennen, welche durch die in Tabelle 4-13 aufgelisteten Werte für die Maxima verstärkt werden.

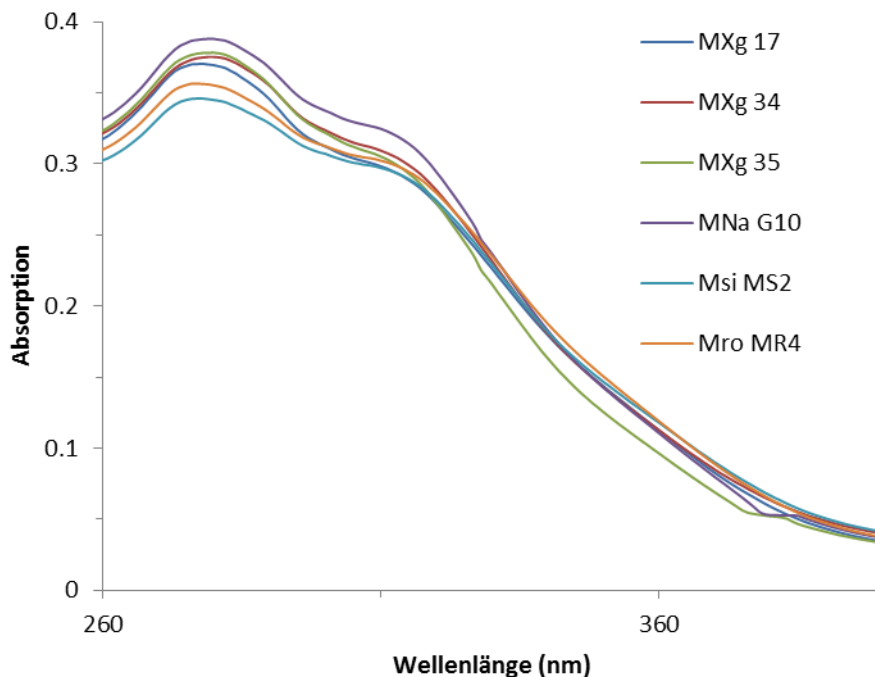


Abbildung 4-30: Überlagerung Lignine der Blattproben aller Genotypen Ernte 04/15.

Tabelle 4-13: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen aller Genotypen Blattproben Ernte 04/15 in nm.

	<b>MXg 17</b>	<b>MXg 34</b>	<b>MXg 35</b>	<b>MNa G10</b>	<b>Msi MS2</b>	<b>Mro MR4</b>
<b>A</b>	278	279	280	279	277	276
<b>B</b>	306	308	306	307	307	307

Ebenso gibt es bei den Stängelproben nur geringe Abweichungen, was weiterhin darauf schließen lässt, dass sich die Lignine im Gesamten strukturell nur wenig unterscheiden (Abbildung 4-31). Auch die auftretenden Maxima zeigen erwartungsgemäß keine große Unterscheidungsmöglichkeit (Tabelle 4-14).

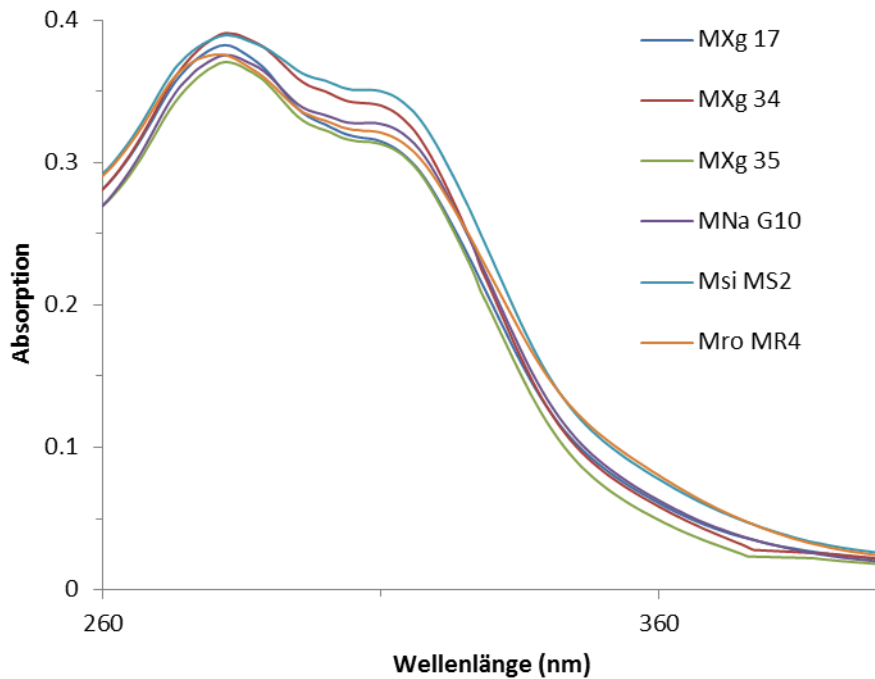


Abbildung 4-31: Überlagerung Lignine der Stängelproben aller Genotypen Ernte 04/15.

Tabelle 4-14: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen aller Genotypen Stängelproben Ernte 04/15 in nm.

	<b>MXg 17</b>	<b>MXg 34</b>	<b>MXg 35</b>	<b>MNa G10</b>	<b>Msi MS2</b>	<b>Mro MR4</b>
<b>A</b>	282	282	282	282	282	281
<b>B</b>	307	307	306	308	308	307

Auffälligere Unterschiede gibt es beim Vergleich von Mischungs-, Blatt- und Stängelprobe einer Ernte (Abbildung 4-32).

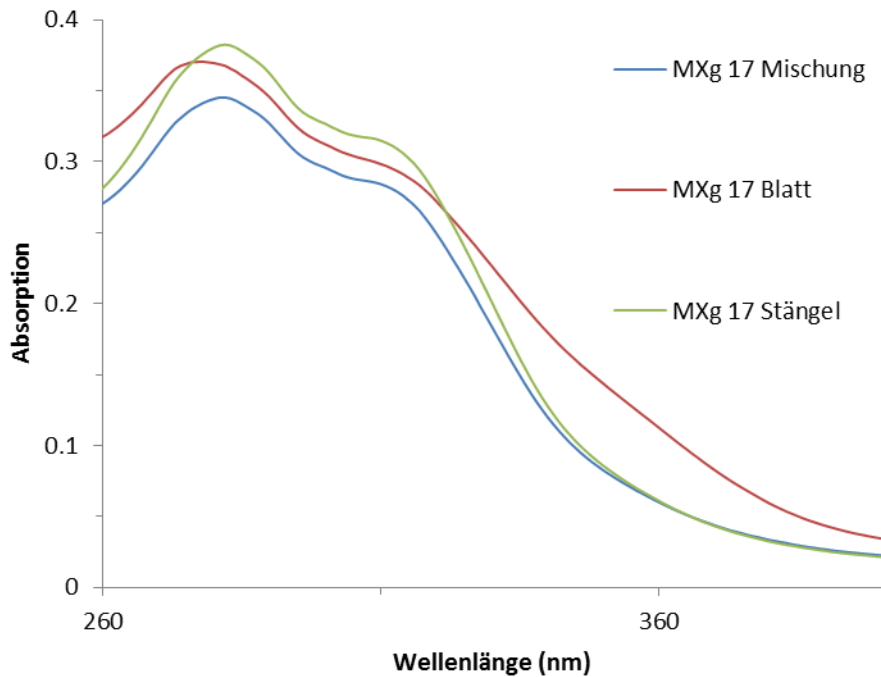


Abbildung 4-32: Überlagerung Lignine von Mischungs-, Blatt- und Stängelprobe Genotyp MXg 17 Ernte 04/15.

Bereits am Kurvenverlauf ist die strukturelle Ähnlichkeit von Mischungs- und Stängelprobe ersichtlich. Immerhin ist der Stängelanteil an der Mischung deutlich größer als der Blattanteil. Am Kurvenverlauf des Blattlignins kann man auch eine breitere Verteilung der Strukturen erkennen, da die Maxima zwar deutlich zu erkennen sind, diese aber nicht ganz so deutlich ausgeprägt sind wie die der anderen Proben. Zudem fällt die Kurve nach Peak B nicht sofort ab wie bei den anderen beiden Proben, sondern weist einen flacheren Verlauf auf. Diese Erkenntnisse werden durch die erzielten Werte, dargestellt in Tabelle 4-15, bestätigt.

Tabelle 4-15: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen von Mischungs-, Blatt- und Stängellignin des Genotypes MXg 17 Ernte 04/15 in nm.

	Mischung	Blatt	Stängel
<b>A</b>	282	278	282
<b>B</b>	307	306	307

So weichen beide Werte des Blattlignins von den anderen Ligninen ab.

Zieht man einen Vergleich zwischen unterschiedlichen Ernten, kommt es teilweise ebenfalls zu signifikanten Unterschieden. Bei einer Überlagerung der Mischungslignine unterschiedlicher Ernten (2013 und 04/15, Abbildung 4-33) werden nahezu identische Ergebnisse erzielt, was durch Tabelle 4-16 bestärkt wird.

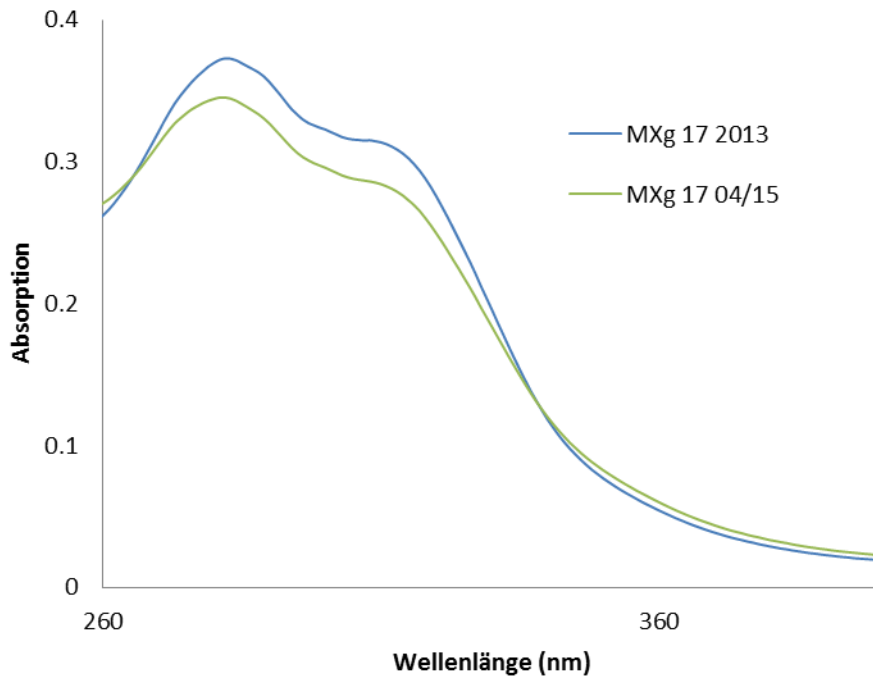


Abbildung 4-33: Überlagerung Ligninproben Mischungen Genotyp MXg 17 Ernte 2013 und 04/15.

Tabelle 4-16: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen von Mischungsligninen des Genotypes MXg 17 Ernte 2013 und 04/15 in nm.

	2013	04/15
<b>A</b>	282	282
<b>B</b>	308	307

Dies ist insofern zu erwarten, als dass es sich bei beiden Proben um Ernten zum selben Jahreszeitpunkt handelt (April des jeweiligen Jahres). Dadurch haben die Pflanzen und damit auch die enthaltenen Strukturen des Lignins nahezu dieselben Entwicklungen durchlebt, was zu einem gut vergleichbaren Aufbau der Pflanze im Allgemeinen und auch des Lignins im Speziellen führt.

Anders sieht dies bei Betrachtung der Blatt- und Stängellignine aus. Wie in Abbildung 4-34 zu sehen, unterscheiden sich Blattlignine, je nachdem, zu welcher Zeit im Jahr die Ernte stattgefunden hat. Zu erkennen ist dies zunächst am Kurvenverlauf im Spektrum. In der frühesten Ernte (09/15) verläuft die Kurve wesentlich flacher als bei den späteren Ernten (12/14 und 04/15). Signal B ist als Schulter gerade noch zu erahnen, während es in den beiden anderen Proben deutlich zu erkennen ist. Dementsprechend liegen weniger ungesättigte Einheiten vor, welche mit aromatischen Einheiten konjugiert sind. Die strukturelle Ähnlichkeit von MXg 17 12/14 (Blatt) und MXg 17 04/15 (Blatt) kann ebenfalls darauf zurückgeführt werden, dass im Dezember bereits die Seneszenz der Pflanze eingesetzt hat, weshalb ein weiterer Aufbau der Strukturen nicht mehr stattfindet. Bestätigt wird dies

durch die Ergebnisse (dargestellt in Tabelle 4-17): die Dezember- sowie die Aprilproben weisen weniger große Differenzen zueinander auf als die Septemberprobe.

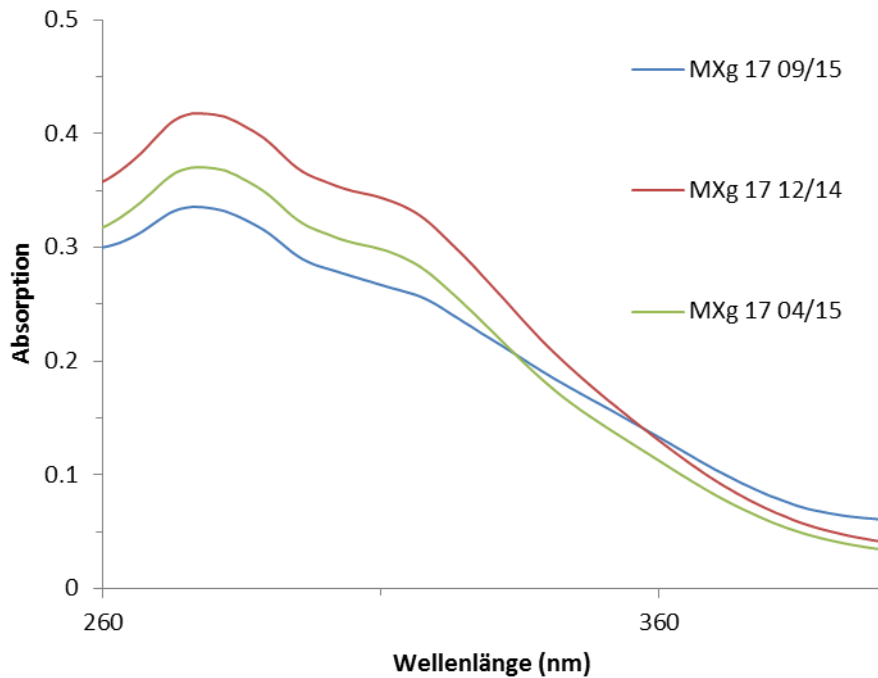


Abbildung 4-34: Überlagerung Ligninproben Blatt Genotyp MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15.

Tabelle 4-17: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen von Blattligninen des Genotypes MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15 in nm.

	09/15	12/14	04/15
A	277	277	278
B	308	310	310

Für die Stängellignine lassen sich keine entsprechenden Aussagen treffen (Abbildung 4-35). Alle drei Kurven verlaufen ähnlich und weisen keine systematischen Unterschiede auf, die bspw. dem Pflanzenwachstum geschuldet sein könnten. Mehr sogar ähneln sich die Lignine von September- und Aprilernte. Die Werte von MXg 17 04/15 (Stängel) und MXg 17 09/15 (Stängel) liegen deutlich näher aneinander als die von MXg 17 12/14 (Stängel) (Tabelle 4-18).

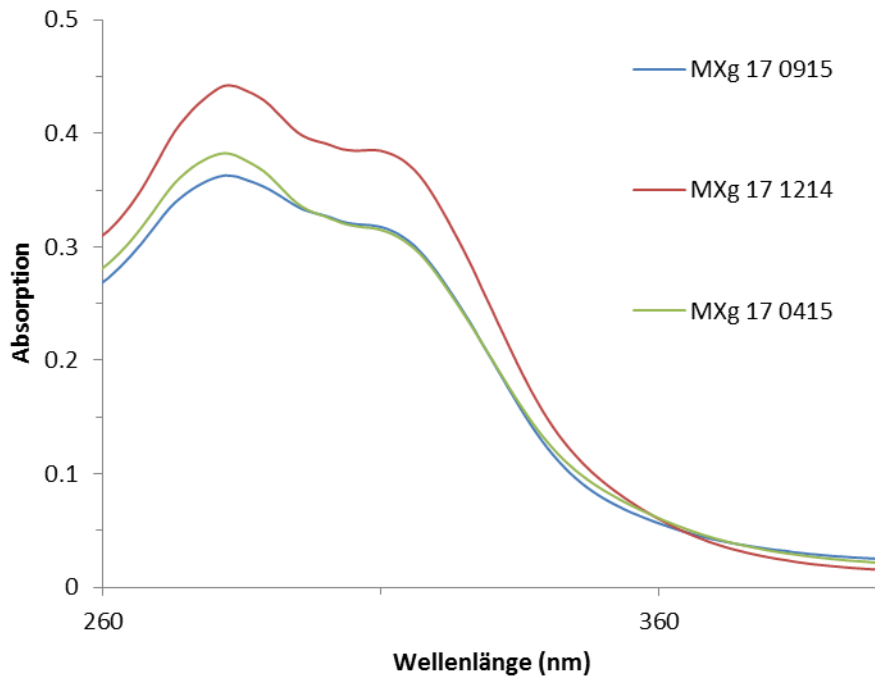


Abbildung 4-35: Überlagerung Ligninproben Stängel Genotyp MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15.

Tabelle 4-18: Maxima A und B der UV-Vis-Messungen von Stängelligninen des Genotypes MXg 17 Ernte 12/14, 04/15 und 09/15 in nm.

	09/15	12/14	04/15
<b>A</b>	282	283	282
<b>B</b>	307	308	307

Somit lässt sich auch bei der UV-Vis-Spektroskopie festhalten, dass sich Mischungs-, Blatt- und Stängellignine unterschiedlicher Genotypen derselben Ernte untereinander nicht signifikant unterscheiden. Ähnliches gilt für Lignine desselben Genotyps in unterschiedlichen Ernten zum selben Zeitpunkt im Jahr. Anders sieht es aus, wenn man Mischungs-, Blatt- und Stängellignine miteinander vergleicht, und auch unterschiedliche Erntezeitpunkte innerhalb eines Jahres führen zu differenzierbaren Ergebnissen. Bande B bietet sich als Unterscheidungsmerkmal besonders an. Ungesättigte Einheiten, welche mit aromatischen Einheiten konjugiert sind, werden erst im Laufe des Erntejahres aufgebaut, was besonders bei den Blattligninen deutlich wird. Außerdem kommen diese ungesättigten Einheiten in den Stängel- und Mischungsligninen wesentlich häufiger vor als im Blattlignin.

Die durchgeführten Messungen sind mit entsprechenden Ergebnissen aus der Literatur ebenfalls gut vergleichbar, da sie für Lignine im Allgemeinen und für *Miscanthus*-Organosolv-Lignine im Speziellen typische Ergebnisse präsentieren.<sup>59</sup>



## 4.7 Pyrolyse-GC/MS

Mithilfe der Pyrolyse-GC/MS lassen sich die pyrolysierten und gaschromatographisch aufgetrennten Fragmente identifizieren, wodurch das Verhältnis der Monomereinheiten (H, G, S) näherungsweise bestimmt werden kann. Die Identifizierung der Fragmente erfolgte durch die in der Gerätesoftware hinterlegte NIST-Datenbank und die Zuordnung zu den Monomerbausteinen mithilfe von Hodgson *et al.*<sup>155</sup>

Bei Kraft-Ligninen werden dieselben Fragmente in abweichenden Anteilen detektiert wie bei Organosolv-Ligninen. Dies liegt vor allem an den meist unterschiedlichen Quellen des Lignins.<sup>156,157</sup>

In Abbildung 4-36 ist ein entsprechendes Pyrogramm am Beispiel von MXg 17 2013 dargestellt. Alle auf Monomerbausteine zurückführbaren aromatischen Pyrolyseprodukte sind gekennzeichnet und in Tabelle 4-19 aufgelistet. Diese entsprechen den in der Literatur ebenfalls angegebenen Pyrolyseprodukten und werden entsprechend zugewiesen.<sup>19</sup>

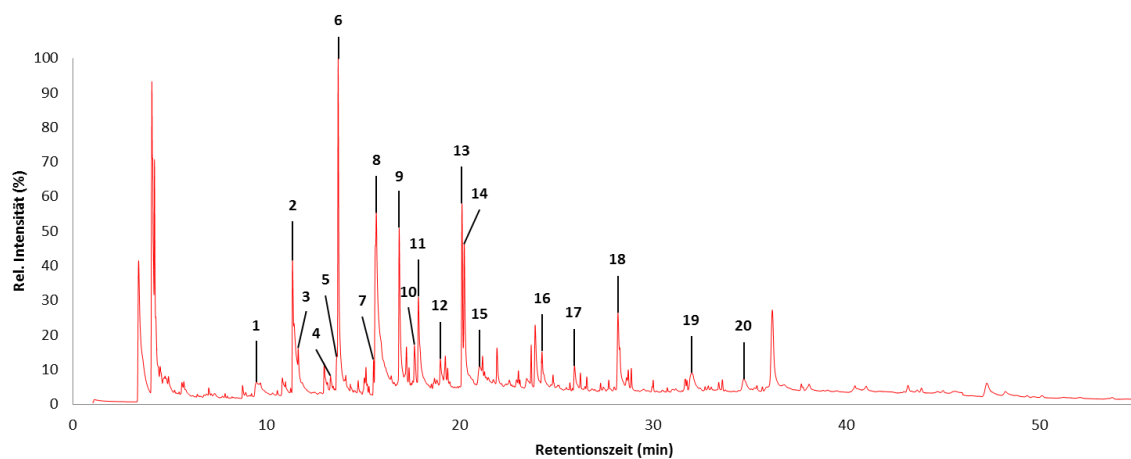


Abbildung 4-36: Pyrolyse-Gas-Chromatogramm von MXg 17 2013 mit Nummerierung der für die Auswertung notwendigen Peaks.

Tabelle 4-19: Detektierte und zugeordnete Fragmente am Beispiel der Pyrolyse-GC/MS-Messung von MXg 17 2013.

Peak#	Retentionszeit (min)	Anteil (%)	Name	Zuordnung
1	9.49	3.77	Phenol	H
2	11.356	10.07	Guajacol	G
3	11.646	1.83	<i>p</i> -Kresol	H
4	13.320	0.70	Kreosol	G
5	13.675	1.27	4-Ethylphenol	H
6	13.716	12.92	Kreosol	G
7	15.551	0.91	4-Ethylguajacol	G
8	15.688	22.08	Cumaran	H
9	16.874	8.17	4-Hydroxy-2-methylacetophenon	H
10	17.663	1.67	Eugenol	G
11	17.868	5.68	Syringol	S
12	19.005	1.55	Eugenol	G
13	20.126	6.80	4-Methylsyringol	S
14	20.242	6.23	( <i>E</i> )-Isoeugenol	G
15	21.050	1.91	Vanillin	G
16	24.264	1.68	4-Allylsyringol	S
17	25.951	1.56	( <i>E</i> )-4-Propenylsyringol	S
18	28.197	6.91	( <i>E</i> )-4-Propenylsyringol	S
19	32.034	2.50	Syringylaldehyd	S
20	34.701	1.78	Acetosyringon	S

Analog wurde für die weiteren Proben verfahren. Für die Auswertung und den Vergleich werden alle zugeordneten Fragmente für jedes Monomer aufsummiert. Daraus ergibt sich ein entsprechendes Verhältnis der Monomerbausteine, die zum Vergleich der Ligninproben herangezogen werden können. Die Strukturen aller detektierten und für die Auswertung genutzten Fragmente sind in Abbildung 4-37 bis Abbildung 4-39 dargestellt.

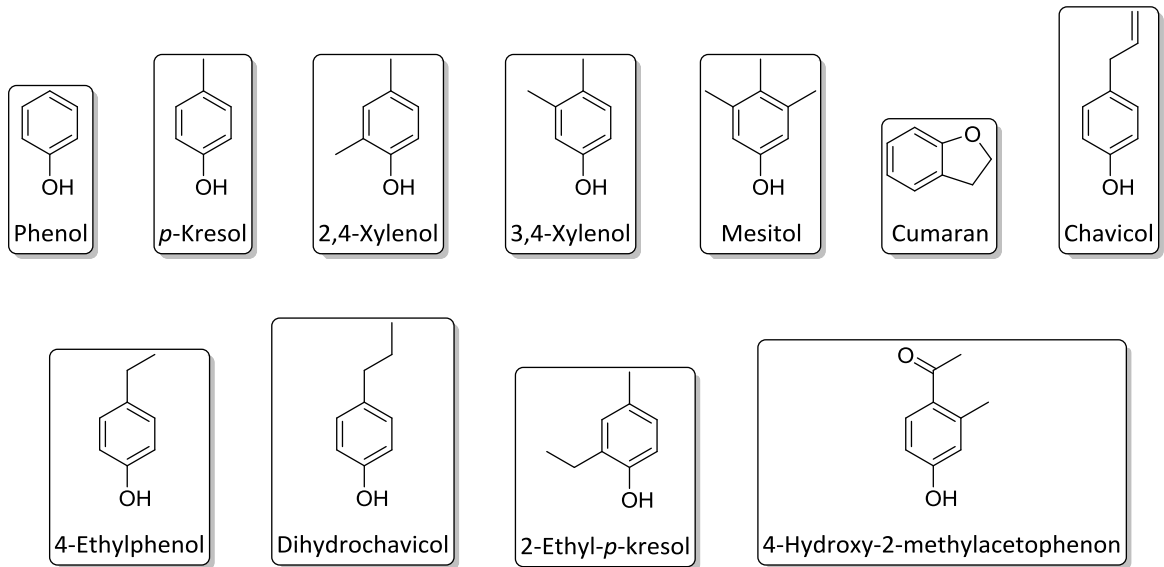


Abbildung 4-37: Detektierte Fragmente in der Pyrolyse-GC/MS, welche auf den H-Baustein zurückführbar sind.

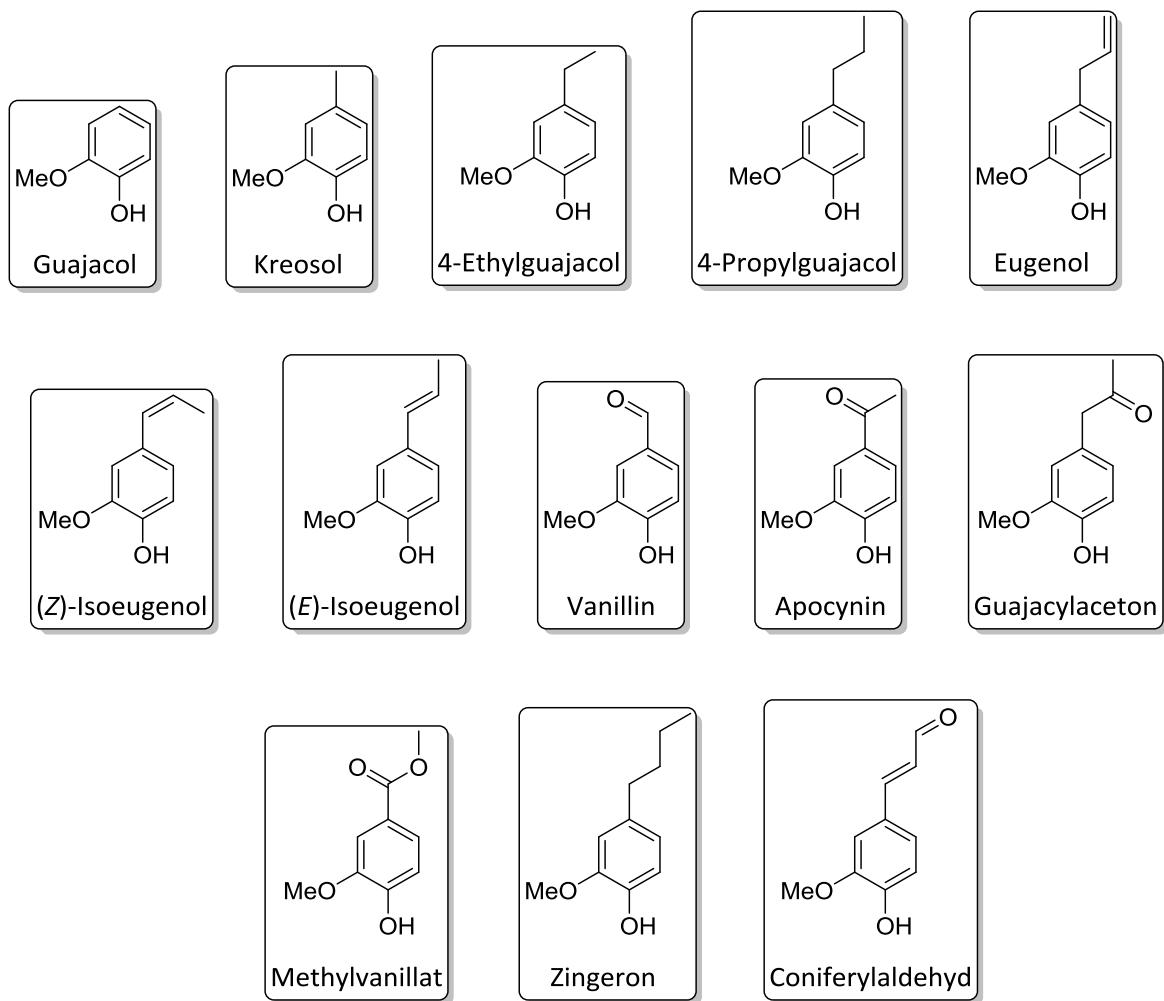


Abbildung 4-38: Detektierte Fragmente in der Pyrolyse-GC/MS, welche auf den G-Baustein zurückführbar sind.

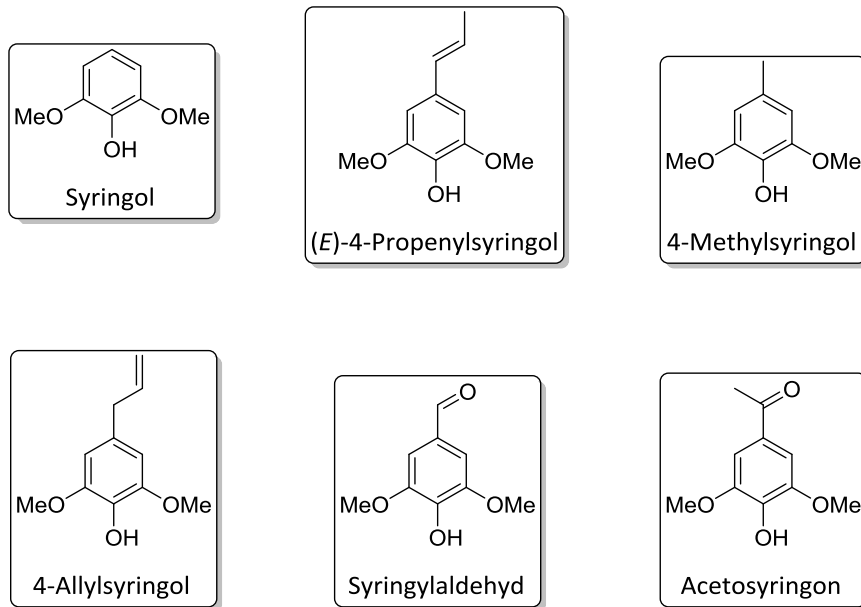


Abbildung 4-39: Detektierte Fragmente in der Pyrolyse-GC/MS, welche auf den S-Baustein zurückführbar sind.

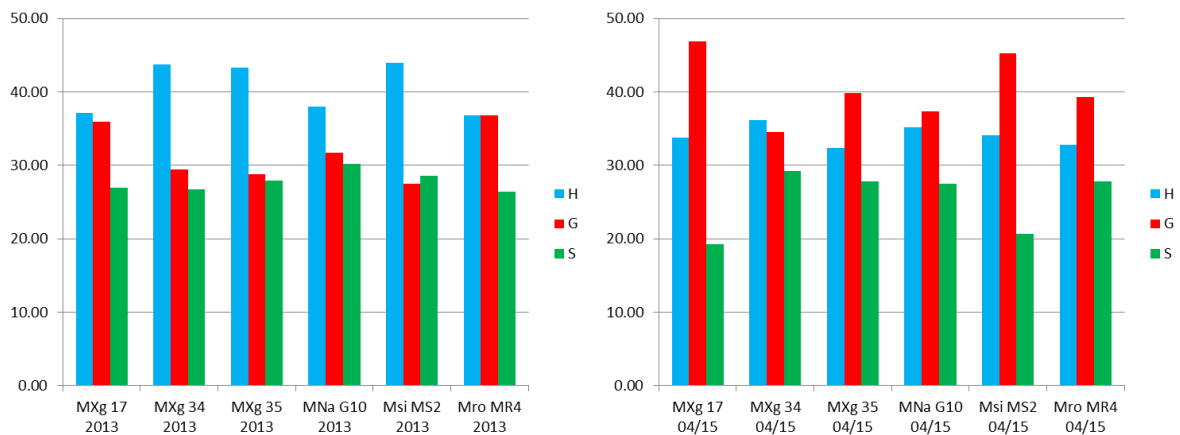


Abbildung 4-40: Anteile der HGS-Bausteine (in %) der Mischungslignine der Ernten 2013 (links) und 04/15 (rechts), erfasst mit Pyrolyse-GC/MS.

Zunächst werden die Mischungslignine (Abbildung 4-40) verglichen. Wenn man nur von den hier erlangten Ergebnissen ausgeht, zeigen die Lignine aller Genotypen deutliche Unterschiede zwischen den Ernten. So ist in der 2013er Ernte mit Ausnahme von Mro MR4 der H-Anteil am höchsten, gefolgt vom G (mit Ausnahme von Msi MS2). Der S-Anteil ist am geringsten, mit 25- 30 % insgesamt aber signifikant. Vergleicht man nun die Ernte 04/15 zeigt sich, dass hier der G-Anteil (Ausnahme MXg 34) am höchsten ist. H ist am zweithäufigsten vertreten und S macht den geringsten Anteil aus. MXg 34 zeigt in beiden Ernten den höchsten H-Anteil und MXg 17 sowie Mro MR4 den geringsten. MXg 17 hat sowohl in 2013 als auch in 04/15 den höchsten Gehalt an G. Vergleichsweise wenig schwankt der S-Anteil in MXg 34, MXg 35, MNa G10 und Mro MR4. Im Gegensatz dazu gibt es in MXg 17 und Msi MS2 deutliche Unterschiede. Alle weiteren Ergebnisse zeigen

starke Abweichungen voneinander, weshalb hier keine systematische Interpretation möglich ist.

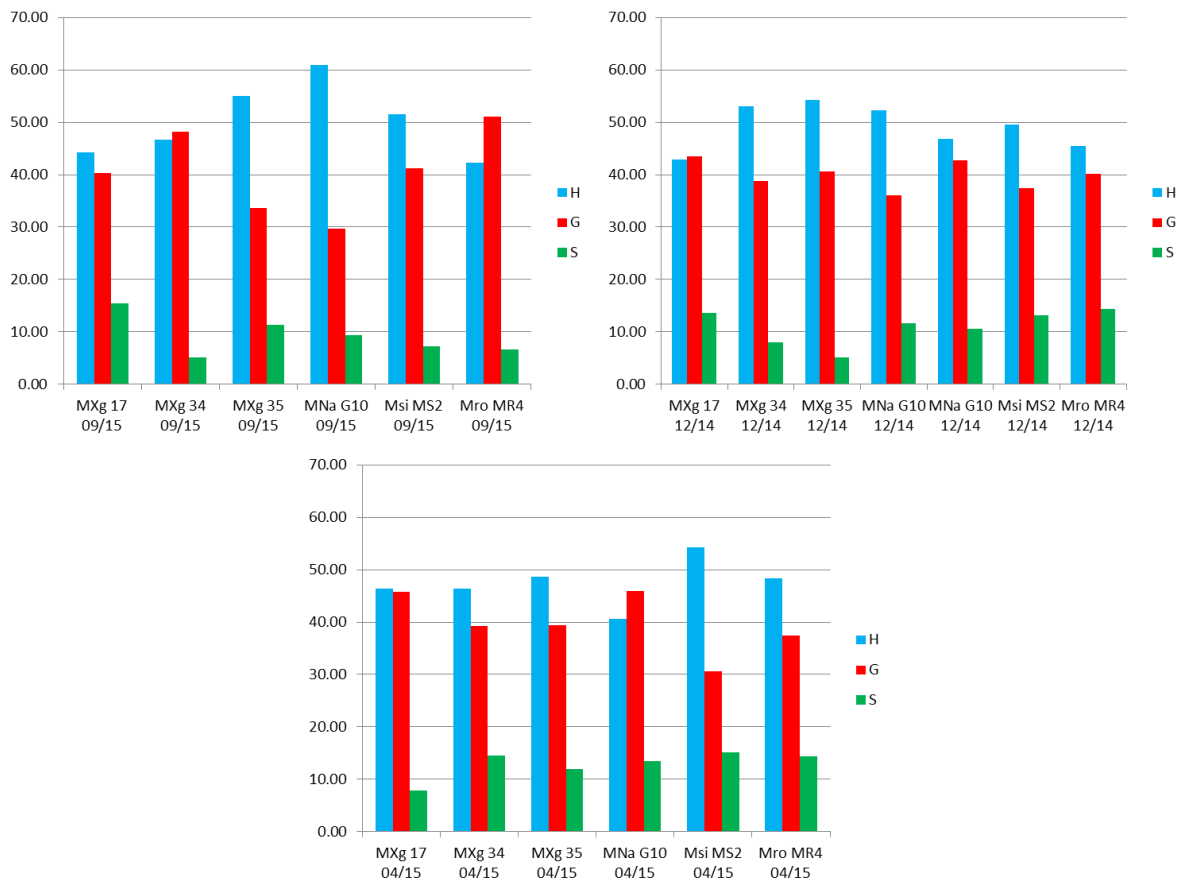


Abbildung 4-41: Anteile der HGS-Bausteine (in %) der Blattlignine der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) und 04/15 (unten), erfasst mit Pyrolyse-GC/MS.

Beim Vergleich der Blattlignine gibt es ebenfalls deutliche Schwankungen. Allerdings erkennt man auch hier in der Summe systematische Entwicklungen. So bleibt der durchschnittliche G-Anteil über alle drei Erntezeitpunkte nahezu gleich (bei ca. 40 %). Der H-Anteil sinkt von September- über Dezember- hin zu Aprilernte um insgesamt 3 %, wohingegen der S-Anteil im selben Maße ansteigt. Für die einzelnen Genotypen zeigen sich folgende Entwicklungen: In MXg 17, MXg 34 und Msi MS2 schwankt H, G sinkt, S steigt an. MXg 35 besitzt einen sinkenden H-Anteil und einen ansteigenden G-Anteil, hier schwankt S. Der H-Anteil in MNa G10 sinkt, G und S steigen an. In Mro MR4 steigen H und S an, wohingegen G sinkt.

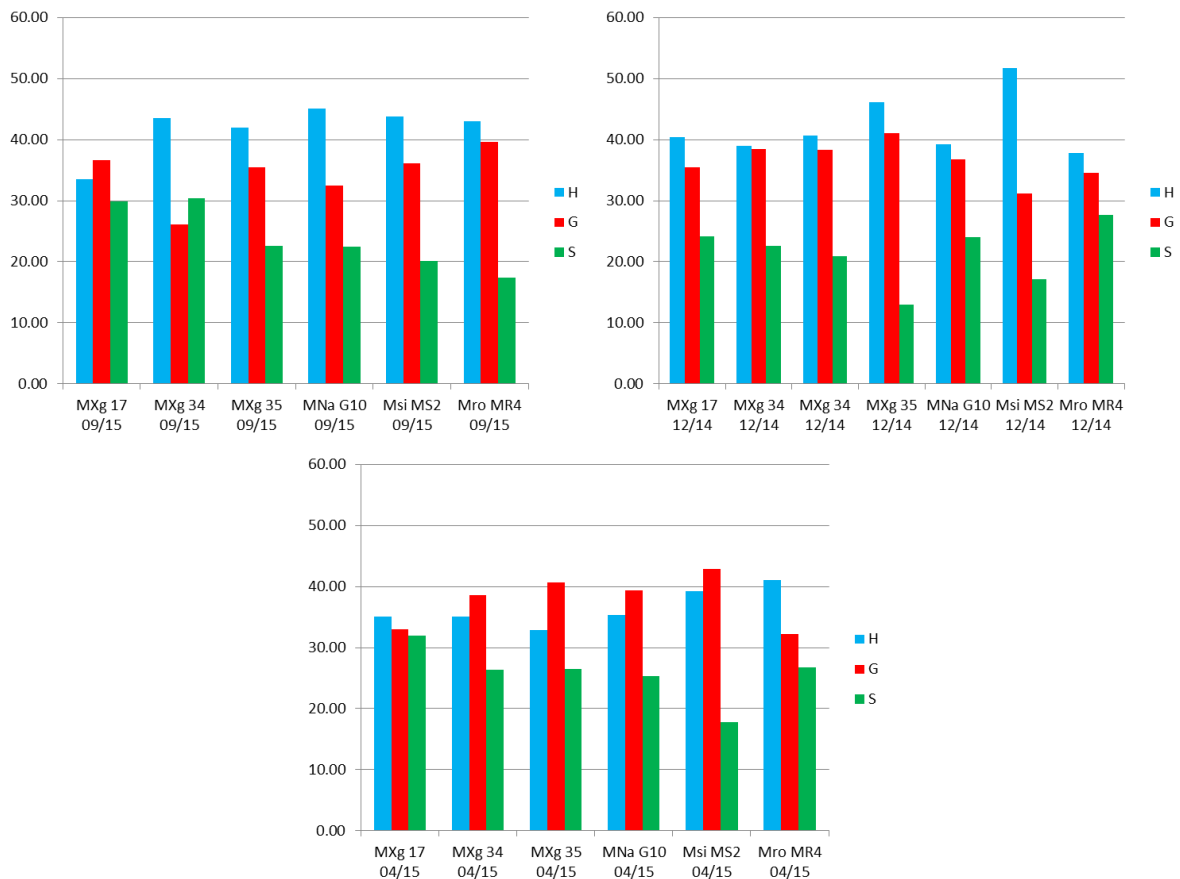


Abbildung 4-42: Anteile der HGS-Bausteine (in %) der Stängellignine der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) und 04/15 (unten), erfasst mit Pyrolyse-GC/MS.

Für die Stängellignine aller Genotypen gilt, dass der H-Anteil im Durchschnitt von September- nach Aprilernte hin sinkt und der G- und S-Anteil ansteigen. Eine systematische Entwicklung auf Genotyp-Ebene ist nicht zu finden. So gilt ausschließlich für MNa G10, dass der H-Anteil sinkt und G und S im Laufe des Erntejahres ansteigen.

Die Pyrolyse-GC/MS ist somit eine genauere Methode um die pyrolysierten Lignine auf ihre Fragmente hin zu untersuchen, die Aufschluss über die strukturelle Zusammensetzung geben. Letztlich sind dies aber nur erste Näherungen, da - wie bereits erwähnt - nur die detektierten Fragmente zur Auswertung beitragen und zudem Fragmente abgespalten werden, die nicht unbedingt denselben Ursprung haben, also nicht demselben Monolignol-Baustein entstammen. Hinzu kommt noch eine Ungenauigkeit in der Identifizierung mithilfe der Datenbank.

Im Gegensatz zum in Kapitel 1.2.1 vermerkten HGS-Verhältnis wird bei allen in dieser Arbeit verwendeten Proben ein deutlich höherer H-Beitrag festgestellt, der teilweise den höchsten Anteil am Lignin ausmacht. Dies wird ebenfalls in der Literatur beschrieben.<sup>158</sup>

## 4.8 NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe der Heteronuclear-Single-Quantum-Coherence(HSQC)-Technik lassen sich zweidimensionale Spektren darstellen, in welchen die Kopplungen zwischen Kohlenstoff- und benachbarten Wasserstoffatomen als Signal detektiert werden (Abbildung 4-43 und Abbildung 4-44). Diese lassen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Proben zu.<sup>159</sup> Besonders interessant sind hier auch die Verhältnisse der Monomerbausteine zueinander bzw. deren spezifische Verknüpfung, welche direkt aus den Spektren entnommen werden können, ohne bspw. die Probe zuvor zu pyrolysieren. Auch hier handelt es sich um Näherungen, da je nach Substitutionsmuster der aromatischen Einheiten nicht alle gleichermaßen erfasst bzw. berücksichtigt werden. Es ergeben sich dennoch aussagekräftige Ergebnisse, da Tendenzen erkennbar sind. Voraussetzung für die Erfassung ist die Anwesenheit eines Kohlenstoff- und eines direkt gebundenen Wasserstoffatoms. Diese Signale wurden integriert und tabellarisch registriert (Tabelle 4-20). Aus den Integralen lassen sich sowohl für die Monomerbausteine als auch die häufigsten Verknüpfungen Verhältnisse berechnen. Integrale 1 bis 14 befinden sich im nichtaromatischen Bereich (Abbildung 4-43) und weisen auf die Verknüpfungsmuster innerhalb des Lignins hin. Die weiteren Integrale 15 bis 24 liegen im aromatischen Bereich des Spektrums (Abbildung 4-44) und lassen sich den Ligninmonomerbausteinen zuordnen (Tabelle 4-20).<sup>61,71,158,160,161</sup> Im Unterschied zu vielen bisher publizierten Daten fällt auf, dass es keinerlei Signale gibt, welche auf Restzucker hindeuten. Dies bestätigt die Reinheit der angefallenen Lignine.<sup>162</sup>

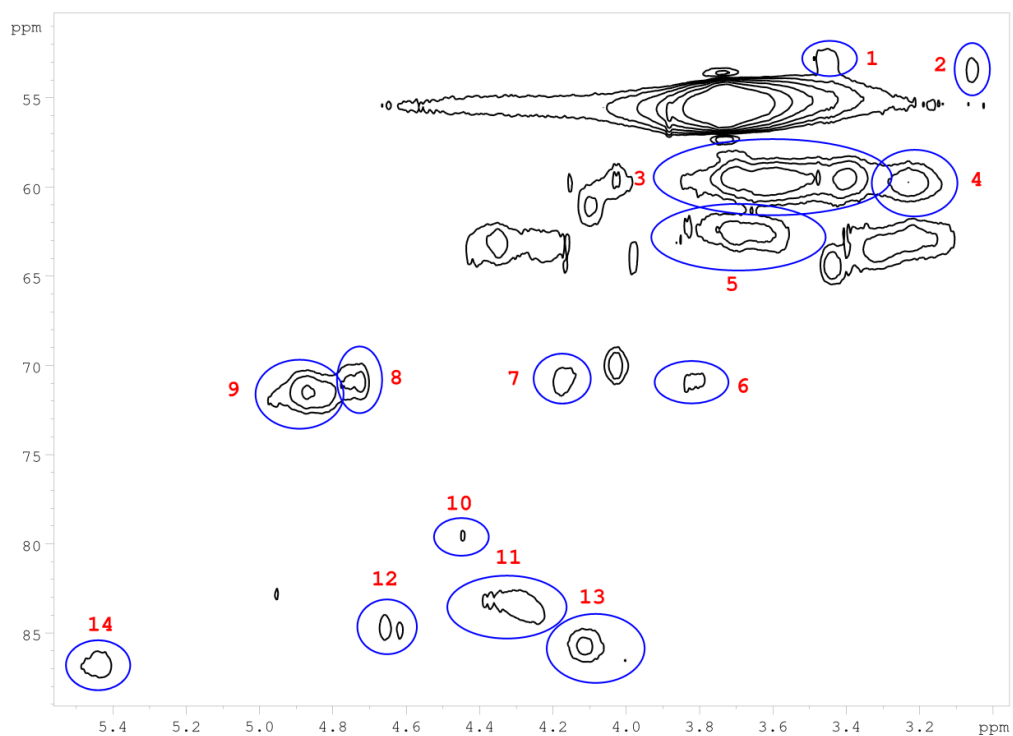


Abbildung 4-43: Nichtaromatischer Bereich im HSQC-Spektrum von MXg 17 2013.

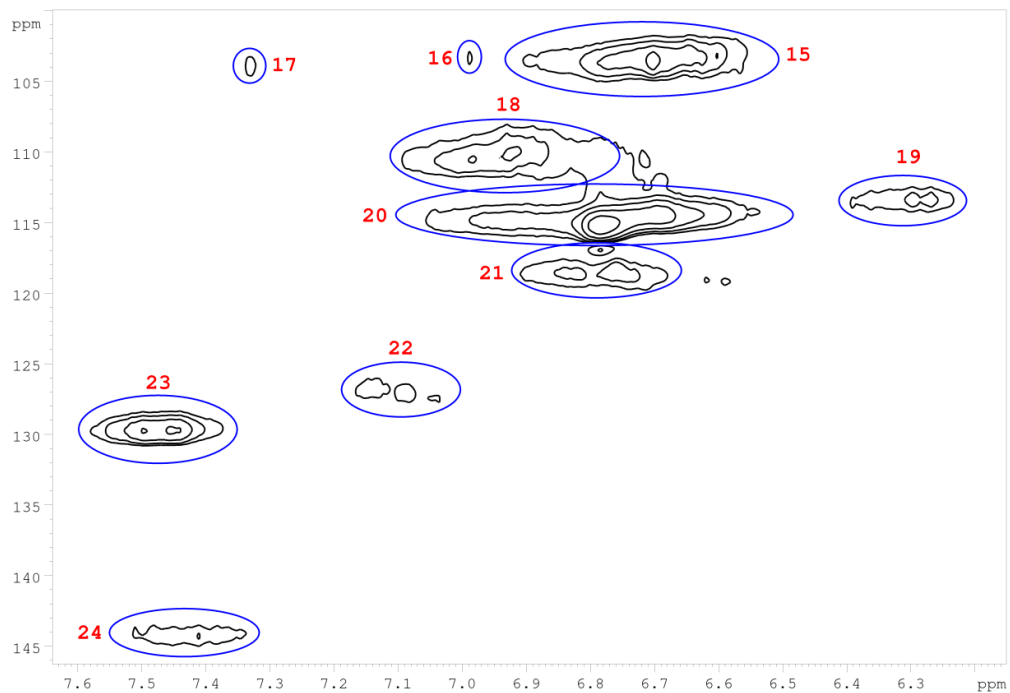


Abbildung 4-44: Aromatischer Bereich im HSQC-Spektrum von MXg 17 2013.



Tabelle 4-20: Integrale aus dem HSQC-Spektrum von MXg 17 2013 (CV=Chemische Verschiebung).

Integral #	Integral (abs)	Integral (rel)	CV <sup>1</sup> H (ppm)	CV <sup>13</sup> C (ppm)	Name	Zuordnung
1	15281000	0.0190	3.45	52.88	B β	B
2	20471000	0.0254	3.06	53.34	C β	C
3	570400000	0.7089	3.56	59.66	A γ	A
4	106390000	0.1322	3.23	59.71	B γ	B
5	155470000	0.1932	3.68	62.73	A γ	A
6	25815000	0.0321	3.82	71.00	C γ	C
7	35512000	0.0441	4.17	70.76	C γ	C
8	45140000	0.0561	4.74	70.95	A α	A
9	124030000	0.1541	4.86	71.37	A α	A
10	35018000	0.0435	4.47	79.78	A β	A
11	93370000	0.1160	4.31	83.63	A β	A
12	29011000	0.0361	4.64	84.75	C α	C
13	88975000	0.1106	4.07	85.77	A β	A
14	50380000	0.0626	5.45	86.79	B α	B
15	566680000	0.7042	6.73	103.42	S 2/6	S
16	33075000	0.0411	6.99	103.24	S 2/6	S
17	27124000	0.0337	7.33	103.79	S 2/6	S
18	375160000	0.4662	6.96	109.88	G 2	G
19	95924000	0.1192	6.30	113.46	D β	D
20	804660000	1.0000	6.71	114.80	G 5	G
21	147020000	0.1827	6.79	118.61	G 6	G
22	127790000	0.1588	7.12	127.35	H 2/6	H
23	324410000	0.4032	7.48	129.07	H 2/6	H
24	105790000	0.1315	7.43	143.84	D α	D

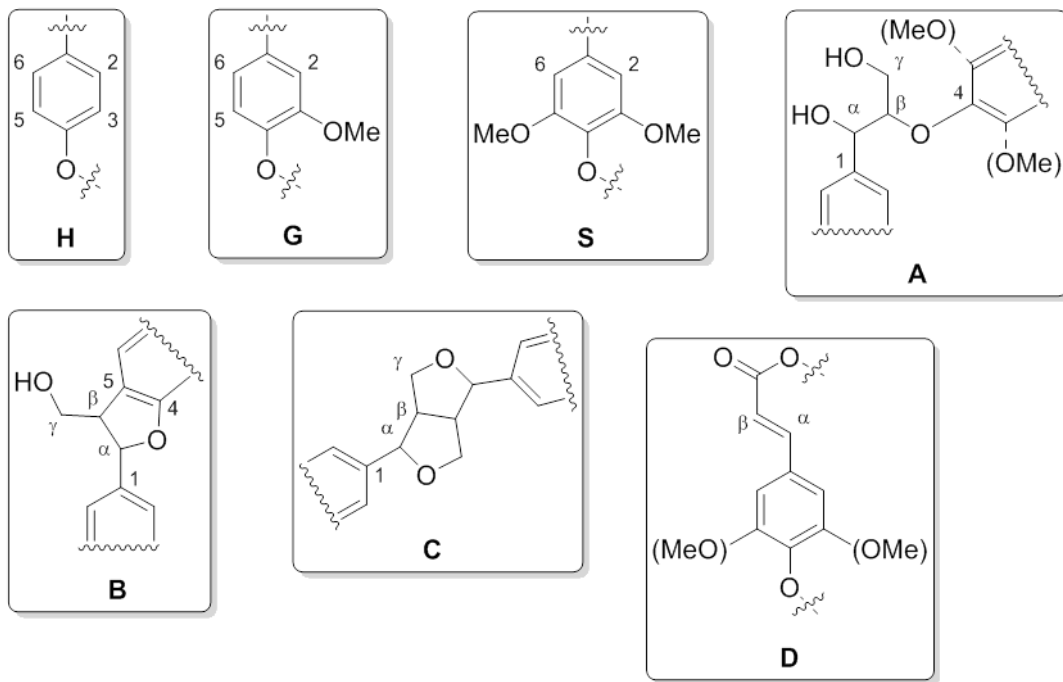


Abbildung 4-45: Ligninstrukturen für die NMR-Auswertung (A =  $\beta$ -O-4-Verknüpfung, B = Phenylcoumaran, C = Resinol, D =  $\beta$ -ungesättigter Ester).

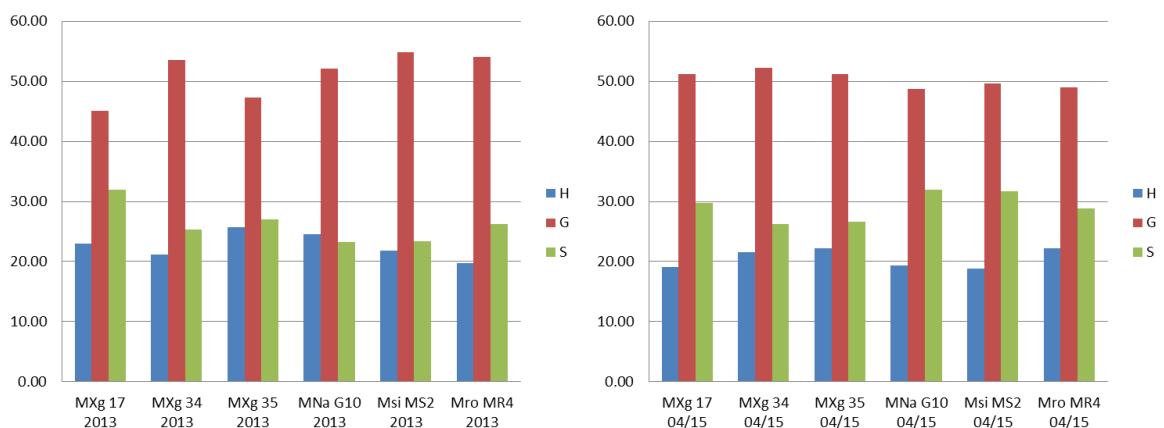


Abbildung 4-46: Anteile der Monomerbausteine H, G und S (in %) in den Mischungsligninen der Ernten 2013 (links) und 04/15 (rechts), erfasst durch NMR.

Vergleicht man zunächst die Anteile der HGS-Bausteine (Abbildung 4-45) in den Mischungsligninen der Ernten 2013 und 04/15 (Abbildung 4-46), erkennt man keinen systematischen Zusammenhang zwischen Genotyp und dem Monomerverhältnis. Dieses variiert zwischen den Genotypen, aber auch zwischen den unterschiedlichen Ernten desselben Genotypes. Als Beispiel sei hier Genotyp MNa G10 genannt, der in der 2013er Ernte mehr H- als S-Anteil aufweist, in der 04/15er Ernte allerdings ein deutlich konträres Bild zeigt. Allgemein lässt sich sagen, dass der G-Baustein immer mit ca. 50 % am häufigsten vorkommt. Anschließend folgt (bis auf MNa G10 2013) der S-Baustein mit Werten zwischen knapp über 20 und knapp über 30 %. Den geringsten Anteil macht mit ca. 20 % der H-Baustein aus.

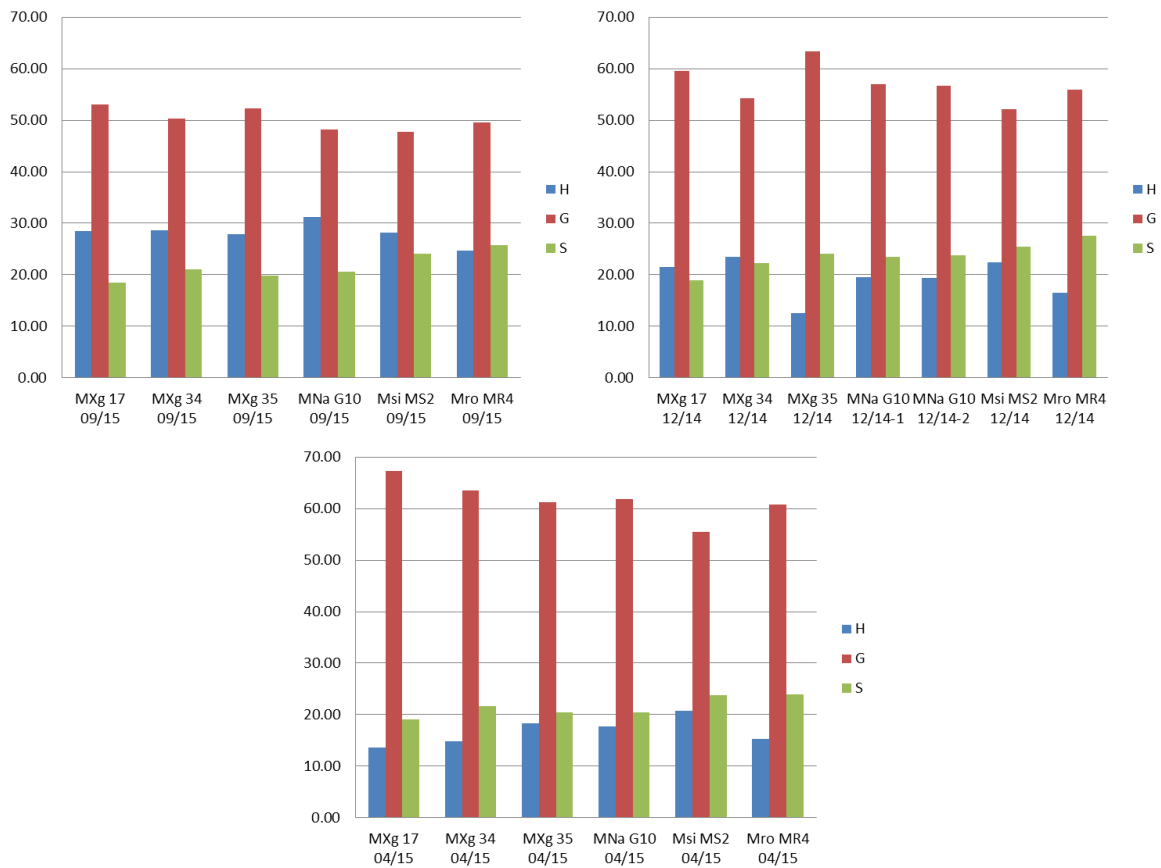


Abbildung 4-47: Anteile der Monomerbausteine H, G und S (in %) in den Blattligninen der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) und 04/15 (unten), erfasst durch NMR.

Für die Blattproben aller Genotypen (Abbildung 4-47) zeigt sich eine interessante Entwicklung. So steigt der G-Anteil deutlich von Ernte zu Ernte an (September mit ca. 50 % zu Dezember mit ca. 55 % zu April mit ca. 60 %) bei allen Genotypen (mit Ausnahme von MXg 35). Demgegenüber sinkt der H-Anteil in derselben Reihenfolge deutlich von ca. 30 % im September auf ca. 15 % im April. Für den S-Baustein findet sich keine bemerkenswerte Entwicklung, der Anteil bleibt mit ca. 20 % bei allen Genotypen nahezu gleich. Die Proben MNa G10 12/14-1 (Blatt) und MNa G10 12/14-2 (Blatt), welche von zwei Wiederholungen des Versuches separat gesammelt wurden, zeigen fast komplett übereinstimmende Werte.

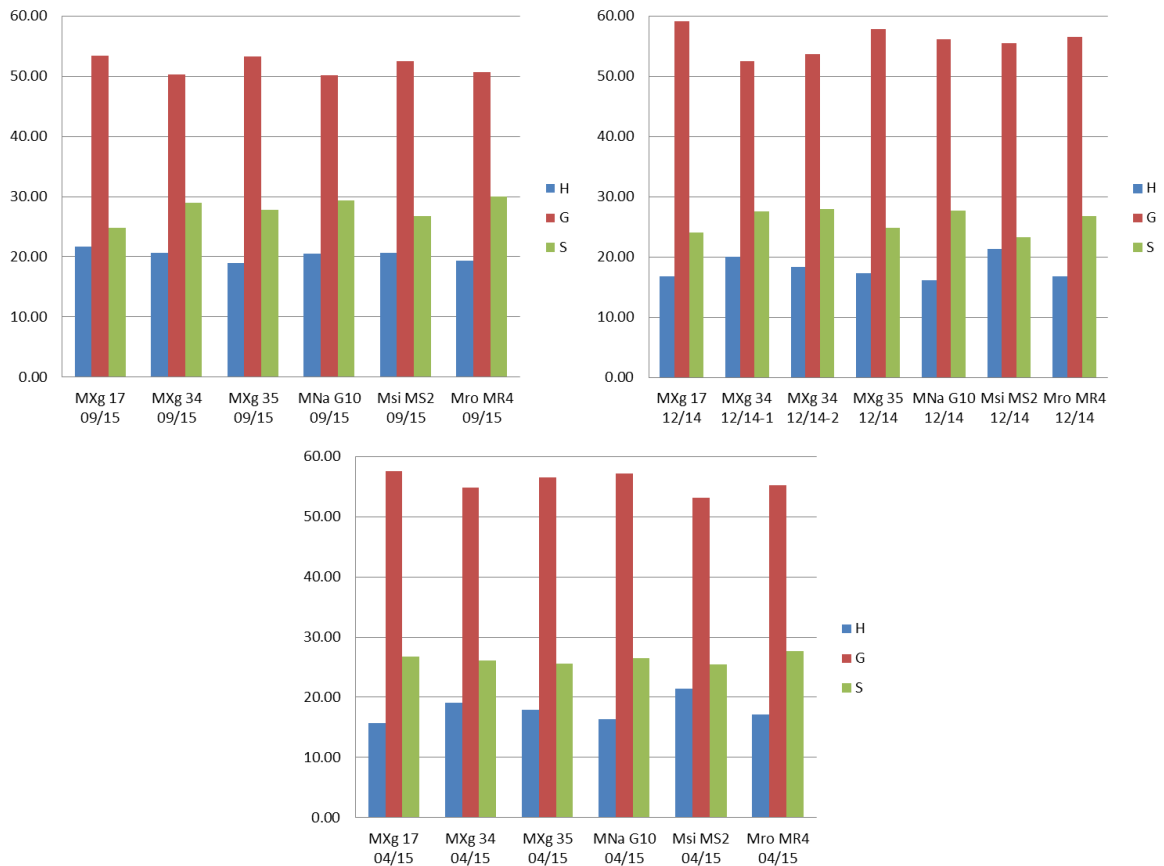


Abbildung 4-48: Anteile der Monomerbausteine H, G und S (in %) in den Stängelligninen der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) und 04/15 (unten), erfasst durch NMR.

Für die Stängellignine (Abbildung 4-48) nimmt der Anteil des G-Bausteins von September nach Dezember deutlich zu und bleibt bis April annähernd gleich. Im Gegensatz zu den Blattligninen ändert sich die Zusammensetzung des Lignins im Stängel offensichtlich nicht mehr. Auch für die H- und S-Bausteine gibt es lediglich zwischen September und Dezember Veränderungen: So sinken sowohl H- als auch S-Anteil etwas ab. Die doppelt anfallenden Proben MXg 34 12/14-1 (Stängel) und MXg 34 12/14-2 (Stängel) zeigen hier geringe, vernachlässigbare Unterschiede in den Zusammensetzungen.

Vergleicht man erneut Mischungs-, Blatt- und Stängellignine zeigen die Blattproben gerade in der späten Ernte im April einen hohen G-Anteil von über 60 %, der bei Stängel- und Mischungsproben teilweise deutlich unter diesem Wert liegt. Darüber hinaus zeigen die frühen Ernten im September einen vergleichsweise hohen Anteil des H-Bausteins von ca. 30 % in den Blattproben. Für Stängel- und Mischungsproben werden nur etwa 20 % erreicht. Dementsprechend gering ist der S-Baustein in den Blattproben vertreten, wohingegen er in Mischungs- und Stängelligninen einen deutlich höheren Anteil aufweist.

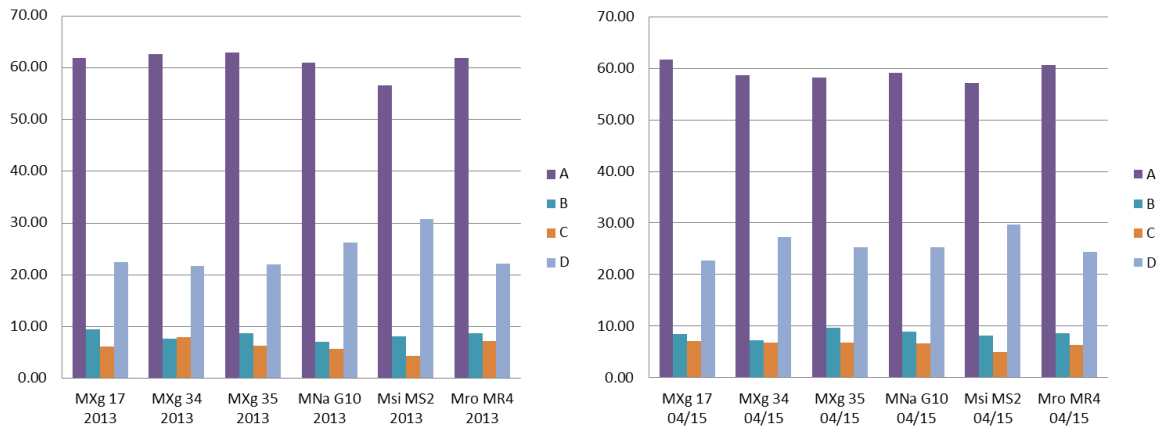


Abbildung 4-49: Anteile der Verknüpfungsmuster (in %) in den Mischungsligninen der Ernten 2013 (links) und 04/15 (rechts), erfasst durch NMR.

Bei Betrachtung der Verknüpfungsmuster (Abbildung 4-45) zeigt sich bereits für die Mischungslignine (Abbildung 4-49) keine Systematik. Bezeichnend hierfür ist bspw. der Vergleich der MXg-Genotypen 17, 34 und 35 der Ernten 2013 und 04/15. Der Anteil der  $\beta$ -Arylether (A) ist mit annähernd 70 % am höchsten. Es folgt die  $\beta$ -ungesättigte Esterverknüpfung (D) mit knapp unter 20 %. Die beiden Verknüpfungsmuster Phenylcoumaran (B) und Resinol (C) finden sich mit teilweise deutlich unter 10 % als geringster Anteil an der Struktur. Schwankungen gibt es für alle Genotypen und für beide Ernten, wobei MNa G10, Msi MS2 und Mro MR4 die geringsten Abweichungen zeigen und somit ein relativ konstantes Verknüpfungsmusterverhältnis aufweisen.

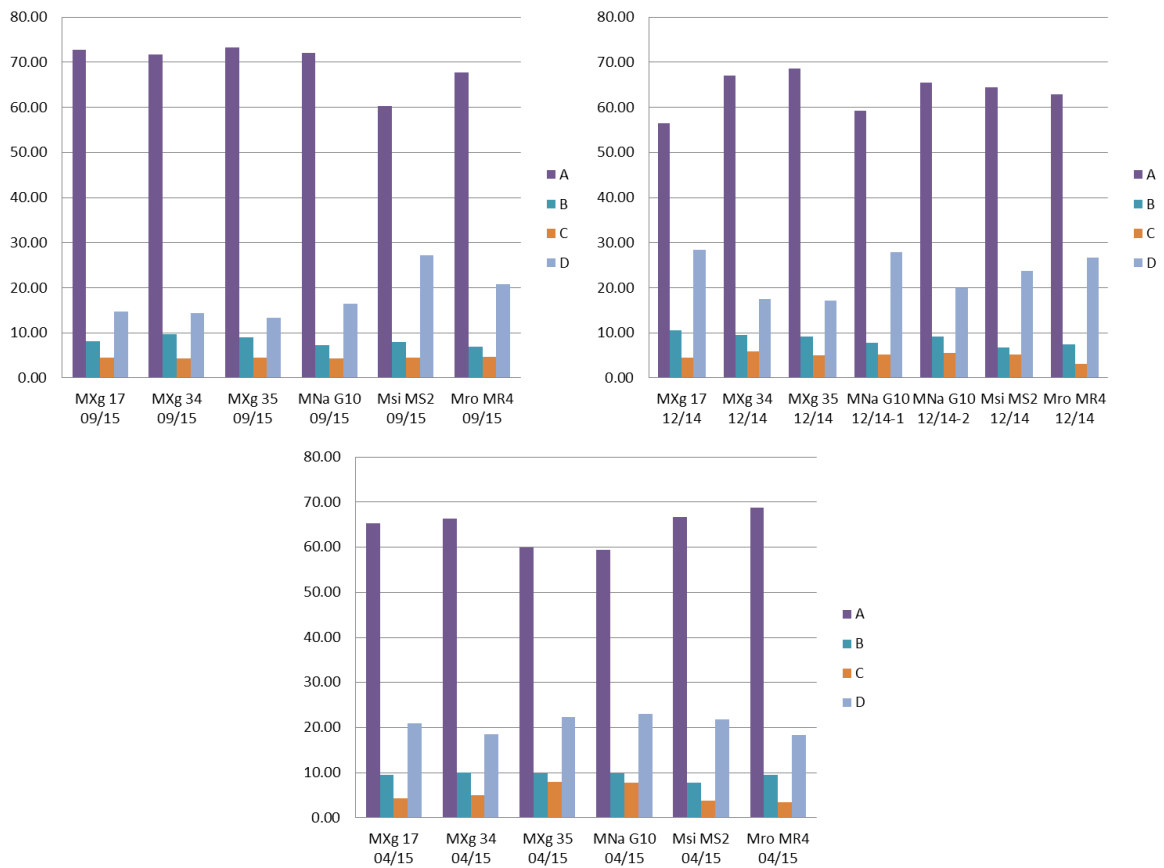


Abbildung 4-50: Anteile der Verknüpfungsmuster (in %) in den Blattligninen der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) sowie 04/15 (unten), erfasst durch NMR.

Die Verknüpfungsmuster in den Blattligninen (Abbildung 4-50) variieren besonders stark, z.B. unterscheidet sich der A-Anteil in den unterschiedlichen Genotypen um bis zu 10 %. Allen gleich ist der (wie in allen Ligninen) sehr hohe Anteil der  $\beta$ -Aryletherverknüpfung. Für die Genotypen MXg 17, MNa G10 und Mro MR4 lassen sich keine systematischen Änderungen feststellen. Für MXg 34 und MXg 35 dagegen gilt, dass der Anteil an A von der September- zur Aprilernte sinkt und der Anteil von D ansteigt. B bleibt relativ konstant und C steigt zumindest für MXg 35 an. Eine konträre Entwicklung nimmt einzig Genotyp Msi MS2. Hier steigt der A-Anteil von September zu April hin an und der C- und D-Anteil sinken ab.

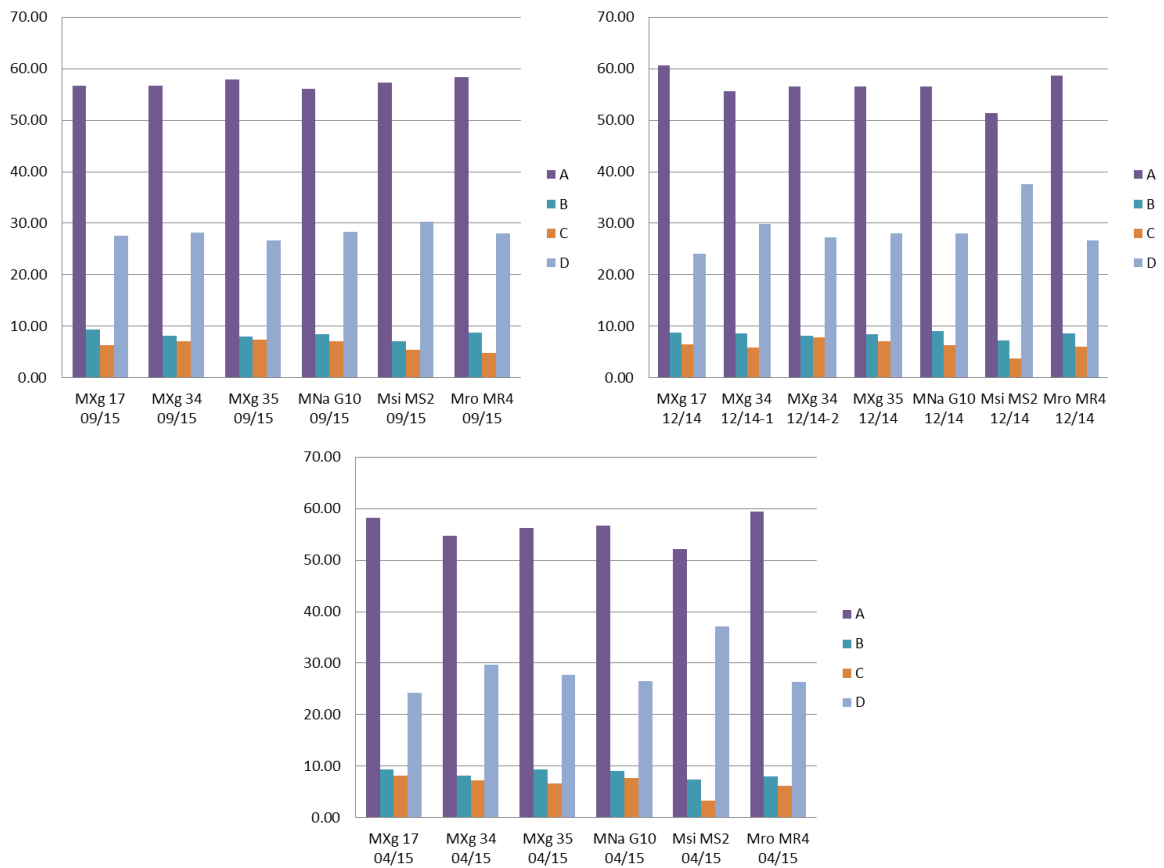


Abbildung 4-51: Anteile der Verknüpfungsmuster (in %) in den Stängelligninen der Ernten 09/15 (oben links), 12/14 (oben rechts) sowie 04/15 (unten), erfasst durch NMR.

Ein ähnlich heterogenes Bild zeigen die Stängellignine (Abbildung 4-51): Hier fällt die Analyse ebenfalls für alle Genotypen unterschiedlich aus. So weisen MXg 34, MXg 35 und MNa G10 nahezu keine Veränderungen zwischen den unterschiedlichen Ernten auf. Bei Msi MS2 sinkt der Anteil an A von September nach April, dafür steigt D deutlich an. Für Mro MR4 sinkt der Anteil an B, wohingegen C ansteigt. Keine systematische Entwicklung liegt dagegen in Genotyp MXg 17 vor.

Es lässt sich zusammenfassen, dass der A-Anteil gerade in den Blattligninen mit knapp 70 % besonders hoch ist und in Stängel- und Mischungsligninen mit ca. 60 % bzw. knapp 65 % deutlich geringer ausfällt. Das zweithäufigste Verknüpfungsmuster ist in allen Ligninen D, wobei dessen Anteil ebenfalls stark davon abhängig ist, aus welchem Teil der Pflanze das Lignin stammt. So weisen die Stängel- und auch Mischungslignine mit ca. 20 % bzw. darüber einen relativ hohen Anteil auf (Spitzenwert für Msi MS2 mit über 30 %). In den Blattligninen liegen die Anteile durchschnittlich deutlich darunter.

## 4.9 Zusammenfassende Diskussion

Die vorliegende Arbeit zur stofflichen Nutzung von *Miscanthus* zur Ligningewinnung ist Teil eines BioSC-Verbundprojektes zur „*Miscanthus* Kaskaden-Nutzung“. Aus diesem Gesamtvorhaben stammen die Daten zur geernteten Biomasse. Ziel der Arbeit ist die Ableitung von Struktur-Eigenschafts-Korrelationen bezüglich des Ligningehaltes sowie der detaillierten dreidimensionalen Struktur der Lignine bzw. der entsprechenden Verknüpfungen der Monolignol-Bausteine in Abhängigkeit vom Genotyp, der Ernte(jahres)zeit bzw. der Pflanzenbestandteile (Blatt versus Stängel). Basierend auf den Ergebnissen sollen Rückschlüsse gezogen werden auf besonders geeignete *Miscanthus*-Genotypen bzw. Erntezeiten.

Aus landwirtschaftlicher Perspektive bietet sich Genotyp MNa G10 aufgrund seines hohen Ernteertrages (Abbildung 4-1) für weitere Nutzungsmöglichkeiten an. Bei Betrachtung der weiteren landwirtschaftlichen Parameter (Blatt-Stängel-Verhältnis, Trockenmasse, Aschegehalt und Brennwert) weisen alle Genotypen vergleichbare Ergebnisse auf. Deutliche Unterschiede dagegen gibt es zwischen Blatt- und Stängelproben (u.a. Trockenmasse, Aschegehalt, Brennwert). So könnten bspw. die Blätter aufgrund der schnelleren Abreife bevorzugt oder andererseits die Stängel eingesetzt werden, wenn deren höhere Brennwerte und geringeren Aschegehalte genutzt werden sollen. Ist ein möglichst hoher Ligningehalt für die Blattproben erwünscht, bieten sich rein quantitativ alle Genotypen (mit durchschnittlichen Werten von 25 %) bis auf MNa G10 an, welcher mit 22.5 % den deutlich geringsten Ligninanteil aufweist. Mehr Lignin beinhalten die Stängelproben, insbesondere Genotyp MXg 35, der mit 27 % den höchsten Ligningehalt aller vermessenen Proben aufweist (s. Kapitel 4.2). Zusätzlich könnten auch hier weitere Kriterien wie Cellulose und Hemicellulosebestandteile für eine Auswahl genutzt werden.

Die aus den Biomassen isolierten Ligninproben weisen aufgrund der vergleichbaren Herkunft erwartungsgemäß eine große qualitative Ähnlichkeit auf. So zeigen die Ergebnisse der Spektroskopie (FTIR, UV-Vis) oder GPC-Ergebnisse bemerkenswerte Unterschiede zwischen Blatt- und Stängel- bzw. Mischungsligninen (deren Biomasse, aus welchen sie gewonnen wurden, zum großen Teil aus Stängeln bestehen) bezüglich auftretender Strukturelemente (z.B. Syringylrest bei FTIR) oder mittlerer Molmassen (GPC). Aber auch der Erntezeitpunkt spielt hier bereits eine große Rolle für die Ligninstruktur, z.B. in Hinblick auf den Einbau der Monolignole in die Ligninstruktur. Die Reproduzierbarkeit der gewählten Aufschlussparameter für den Organosolv-Prozess lässt sich u.a. mittels TGA feststellen, da hier für alle Proben ein enger Bereich der jeweiligen Zersetzungstemperaturen ( $T_d$ ) erzielt wird. Detailliertere Einblicke in die Ligninstruktur liefert zunächst die Pyrolyse-GC/MS. Hier lassen sich bereits systematische Unterschiede zwischen den Ernten, aber auch zwischen den Genotypen feststellen. Anhand der anfallenden und detektierten Fragmente lassen sich erste Monolignolverhältnisse ermitteln, indem die Fragmente den HGS-Bausteinen zugeordnet werden. Dabei zeigen in der Regel H und G die höheren Anteile als S. Letzteres macht gerade in späten Ernten in den Stängelligninen einen deutlich höheren Anteil aus. Dies gilt für alle Genotypen. Für eine entsprechende Auswahl anhand der Monolignolverhältnisse bietet die Pyrolyse-GC/MS erste Ansatzpunkte. Genauere



Aussagen lassen sich mit Hilfe der NMR-Daten treffen. Hier werden die Lignine zerstörungsfrei analysiert. Man erhält neben genaueren HGS-Anteilen auch Hinweise auf die Verknüpfungsmuster innerhalb des Lignins. Diese Information kann aus chemischer Sicht bspw. genutzt werden, um bestimmte Bindungen gezielt zu spalten, sofern die erhaltenen Struktureinheiten für weitere Anwendungen interessant sind. Deutliche Unterschiede bezüglich der HGS-Bausteine lassen sich aus den Ergebnissen der Pyrolyse-GC/MS bzw. NMR-Spektroskopie ableiten: Hier ist durchgängig der G-Baustein am dominantesten vertreten, H- und S-Fragmente variieren, insbesondere zwischen den Ernten. Weniger Einfluss haben die Genotypen. Betrachtet man als weitere untersuchte Größe die Verknüpfungsmuster, stellt man fest, dass  $\beta$ -Arylether das häufigste Verknüpfungsmuster innerhalb der untersuchten Lignine darstellen. Es folgen der  $\beta$ -ungesättigte Ester und in deutlich geringeren Anteilen Phenylcoumaran und Resinol. Die Varianz in den Verknüpfungen ist in Mischungs- und Stängelligninen deutlich größer als in Blattligninen, wo  $\beta$ -Arylether ebenfalls einen höheren Anteil ausmachen.

Die aus dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse helfen bei der Wahl bestimmter Ligninqualitäten, wie sie z.B. für weitere chemische Anwendungen gefordert werden. Eine Weiterverarbeitung der bereits relativ niedermolekularen Ligninfragmente hin zu definierten Strukturen macht die Ligningewinnung aus *Miscanthus* ebenfalls deutlich attraktiver, etwa für Anwendungen in der Medizin oder der Kunststoffindustrie.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

Als Fazit für die zu untersuchenden Parameter in den Ligninen kann zusammengefasst werden, dass der Faktor Genotyp einen vergleichsweise geringen Einfluss auf das anfallende Lignin hat. Es ist bemerkenswert, dass der Wahl des Erntezeitpunktes und auch den verschiedenen Teilen der Pflanze eine gewichtigere Rolle für die Ligninqualität zukommt. Sofern die Unterschiede in den Ligninen nicht als Kriterium für die Bevorzugung eines bestimmten Genotypes ausreichen, kann man anhand des Ernteertrages oder anderer, speziell die Pflanze an sich betreffender Kriterien, urteilen. Das Organosolv-Verfahren als Aufschlussmethode hat sich in jedem Fall bewährt: es liefert reine (von Zuckerresten und sonstigen Nebenprodukten freie) Lignine in reproduzierbaren Ausbeuten und Qualitäten.

Es konnte gezeigt werden, dass sowohl Genotyp als auch Erntezeitpunkt sowie die verschiedenen Teile der Pflanze zu unterschiedlichen Ligningehalten bzw. -strukturen führen. Sowohl Erntezeitpunkt als auch Pflanzenteil zeigen deutlicheren Einfluss als der Genotyp. Man könnte zusätzliche Erntetermine nutzen um zu eruieren, wann sich die größten Unterschiede in den Ligninqualitäten einstellen. Auch die Pflanze könnte etwas detaillierter betrachtet werden, indem man bspw. Lignine in Abhängigkeit der Wuchshöhe vergleicht. Es gibt zudem eine Reihe an Parametern im Organosolv-Verfahren, die man variieren könnte, um zum einen höhere Ausbeuten zu erzielen und zum anderen Lignine, die sich womöglich strukturell deutlicher unterscheiden. Dazu zählen die Wahl des Lösungsmittels, die Hinzunahme eines Katalysators, die gewählte Reaktionstemperatur, womit der entstehende Ar-

beitsdruck verbunden ist, als auch die Reaktionsdauer. Bei zu drastischen Bedingungen läuft man jedoch Gefahr, das Lignin zu verunreinigen, wodurch weitere Reinigungsschritte erwogen werden müssten.

## 6 Literatur

- (1) Tuck, C. O.; Perez, E.; Horvath, I. T.; Sheldon, R. A.; Poliakoff, M. Valorization of biomass: deriving more value from waste. *Science (New York, N.Y.)* **2012**, *337*, 695–699.
- (2) Huber, G. W.; Iborra, S.; Corma, A. Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- (3) Vennestrom, P. N. R.; Osmundsen, C. M.; Christensen, C. H.; Taarning, E. Beyond petrochemicals: the renewable chemicals industry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10502–10509.
- (4) *Encyclopedia of energy*; Cleveland, C. J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, **2004**.
- (5) Klass, D. L. *Biomass for renewable energy, fuels, and chemicals*; Acad. Press: San Diego Calif., **1998**.
- (6) *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility*; Dumitriu, S., 2. Ed.; Dekker: New York NY, **2005**.
- (7) Wyman, C. E.; Hinman, N. D. Ethanol. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1990**, *24-25*, 735-753.
- (8) Wyman, C. E. Alternative fuels from biomass and their impact on carbon dioxide accumulation. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **1994**, *45-46*, 897–915.
- (9) Tyson, K. S. *Fuel cycle evaluations of biomass-ethanol and reformulated gasoline. Volume 1*, **1993**.
- (10) Lynd, L. R.; Cushman, J. H.; Nichols, R. J.; Wyman, C. E. Fuel ethanol from cellulosic biomass. *Science (New York, N.Y.)* **1991**, *251*, 1318–1323.
- (11) Zhang, M.-L.; Fan, Y.-T.; Xing, Y.; Pan, C.-M.; Zhang, G.-S.; Lay, J.-J. Enhanced biohydrogen production from cornstale wastes with acidification pretreatment by mixed anaerobic cultures. *Biomass Bioenergy* **2007**, *31*, 250–254.
- (12) Kamm, B.; Gruber, P. R.; Kamm, M. *Biorefineries-Industrial Processes and Products*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, **2005**.
- (13) Kamm, B.; Kamm, M. Das Konzept der Bioraffinerie – Produktion von Plattformchemikalien und Finalprodukten. *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 592–603.
- (14) Brandt, A.; Gräsvik, J.; Hallett, J. P.; Welton, T. Deconstruction of lignocellulosic biomass with ionic liquids. *Green Chem.* **2013**, *15*, 550.
- (15) Ioelovich, M. Cellulose as a nanostructured polymer: a short review. *BioResources* **2008**, *3*, 1403–1418.
- (16) Hansen, C. M.; Björkman, A. The Ultrastructure of Wood from a Solubility Parameter Point of View. *Holzforschung* **1998**, *52*, 335–344.
- (17) Timell, T. E. Recent progress in the chemistry of wood hemicelluloses. *Wood Sci. Technol.* **1967**, *1*, 45–70.
- (18) Arnoult, S.; Brancourt-Hulmel, M. A Review on Miscanthus Biomass Production and Composition for Bioenergy Use: Genotypic and Environmental Variability and Implications for Breeding. *Bioenerg. Res.* **2015**, *8*, 502–526.
- (19) Lupoi, J. S.; Singh, S.; Parthasarathi, R.; Simmons, B. A.; Henry, R. J. Recent innovations in analytical methods for the qualitative and quantitative assessment of lignin. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2015**, *49*, 871–906.
- (20) Chen, J.; Lu, F.; Si, X.; Nie, X.; Chen, J.; Lu, R.; Xu, J. High Yield Production of Natural Phenolic Alcohols from Woody Biomass Using a Nickel-Based Catalyst. *ChemSusChem* **2016**, *9*, 3353–3360.
- (21) Ragauskas, A. J.; Williams, C. K.; Davison, B. H.; Britovsek, G.; Cairney, J.; Eckert, C. A.; Frederick, W. J.; Hallett, J. P.; Leak, D. J.; Liotta, C. L. The path forward for biofuels and biomaterials. *Science (New York, N.Y.)* **2006**, *311*, 484-489.

- (22) Holladay, J. E.; White, J. F.; Bozell, J. J.; Johnson, D. *Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II - Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin*, **2007**.
- (23) Bruijninx, P. C. A.; Weckhuysen, B. M. Biomass conversion: Lignin up for break-down. *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 1035–1036.
- (24) Mastihubova, M.; Polakova, M. A selective and mild glycosylation method of natural phenolic alcohols. *Beilstein J. Org. Chem.* **2016**, *12*, 524–530.
- (25) Delidovich, I.; Hausoul, P. J. C.; Deng, L.; Pfitzenreuter, R.; Rose, M.; Palkovits, R. Alternative Monomers Based on Lignocellulose and Their Use for Polymer Production. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 1540–1599.
- (26) Bjørsvik, H.-R.; Norman, K. Fine Chemicals from Lignosulfonates. 2. Synthesis of Veratric Acid from Acetovanillon. *Org. Process Res. Dev.* **1999**, *3*, 341–346.
- (27) Sheldon, R. A.; van Bekkum, H. *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, Germany, **2000**.
- (28) Sergeev, A. G.; Hartwig, J. F. Selective, nickel-catalyzed hydrogenolysis of aryl ethers. *Science (New York, N.Y.)* **2011**, *332*, 439–443.
- (29) Matson, T. D.; Barta, K.; Iretskii, A. V.; Ford, P. C. One-pot catalytic conversion of cellulose and of woody biomass solids to liquid fuels. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14090–14097.
- (30) Du, X.; Liu, W.; Zhang, Z.; Mulyadi, A.; Brittain, A.; Gong, J.; Deng, Y. Low-Energy Catalytic Electrolysis for Simultaneous Hydrogen Evolution and Lignin Depolymerization. *ChemSusChem* **2017**, *10*, 847–854.
- (31) Zhai, Y.; Li, C.; Xu, G.; Ma, Y.; Liu, X.; Zhang, Y. Depolymerization of lignin via a non-precious Ni–Fe alloy catalyst supported on activated carbon. *Green Chem.* **2017**, *19*, 1895–1903.
- (32) Kumaniaev, I.; Subbotina, E.; Sävmarker, J.; Larhed, M.; Galkin, M. V.; Samec, J. S. M. Lignin depolymerization to monophenolic compounds in a flow-through system. *Green Chem.* **2017**, *19*, 5767–5771.
- (33) *Miscanthus for energy and fibre*; Jones, M. B.; Walsh, M., Eds.; James & James: London, **2001**.
- (34) Lewandowski, I.; Clifton-Brown, J. C.; Scurlock, J.M.O.; Huisman, W. Miscanthus: European experience with a novel energy crop. *Biomass Bioenergy* **2000**, *19*, 209–227.
- (35) Sørensen, A.; Teller, P. J.; Hilstrøm, T.; Ahring, B. K. Hydrolysis of Miscanthus for bioethanol production using dilute acid presoaking combined with wet explosion pre-treatment and enzymatic treatment. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 6602–6607.
- (36) Hayes, D. J.; Hayes, M. H. B. The role that lignocellulosic feedstocks and various biorefining technologies can play in meeting Ireland's biofuel targets. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2009**, *3*, 500–520.
- (37) Hodgson, E. M.; Lister, S. J.; Bridgwater, A. V.; Clifton-Brown, J.; Donnison, I. S. Genotypic and environmentally derived variation in the cell wall composition of Miscanthus in relation to its use as a biomass feedstock. *Biomass Bioenergy* **2010**, *34*, 652–660.
- (38) Bessou, C.; Ferchaud, F.; Gabrielle, B.; Mary, B. Biofuels, greenhouse gases and climate change. A review. *Agron. Sust. Dev.* **2011**, *31*, 1–79.
- (39) Dondini, M.; Hastings, A.; Saiz, G.; Jones, M. B.; Smith, P. The potential of Miscanthus to sequester carbon in soils: comparing field measurements in Carlow, Ireland to model predictions. *GCB Bioenergy* **2009**, *1*, 413–425.

- (34) VERORDNUNG (EU) 2017/2393 DES EUROPÄISCHEN PARLAMENTS UND DES RATES vom 13. Dezember 2017 zur Änderung der Verordnungen (EU) Nr. 1305/2013 über die Förderung der ländlichen Entwicklung durch den Europäischen Landwirtschaftsfonds die Entwicklung des ländlichen Raums (ELER), (EU) Nr. 1306/2013 über die Finanzierung, die Verwaltung und das Kontrollsystem der Gemeinsamen Agrarpolitik, (EU) Nr. 1307/2013 mit Vorschriften über Direktzahlungen an Inhaber landwirtschaftlicher Betriebe im Rahmen von Stützungsregelungen der Gemeinsamen Agrarpolitik, (EU) Nr. 1308/2013 über eine gemeinsame Marktorganisation für landwirtschaftliche Erzeugnisse und (EU) Nr. 652/2014 mit Bestimmungen für die Verwaltung der Ausgaben in den Bereichen Lebensmittelkette, Tiergesundheit und Tierschutz sowie Pflanzengesundheit und Pflanzenvermehrungsmaterial“ Amtsblatt der Europäischen Union vom **29.12.2017**, L350, 15-49.
- (41) Jørgensen, U. Genotypic variation in dry matter accumulation and content of N, K and Cl in *Miscanthus* in Denmark. *Biomass Bioenergy* **1997**, *12*, 155–169.
- (42) Clifton-Brown, J. C.; Lewandowski, I. Frosttoleranz der Rhizome verschiedener *Miscanthus* Genotypen. *Mitt. Ges. Pflanzenbauwiss.* **1998**, *11*, 225–226.
- (43) Eppel-Hotz, A.; Jodl, S.; Kuhn, W.; Marzini, K.; Munzer, W. *Miscanthus*: new cultivars and results of research experiments for improving the establishment rate. *Biomass for Energy and Industry* **1998**, 780–786.
- (44) Villaverde, J. J.; Ligeró, P.; Vega, A. d. *Miscanthus x giganteus* as a Source Of Biobased Products Through Organosolv Fractionation: A Mini Review. *TOASJ* **2010**, *4*, 102–110.
- (45) Greef, J. M.; Deuter, M.; Jung, C.; Schondelmaier, J. Genetic diversity of European *Miscanthus* species revealed by AFLP fingerprinting. *Genet. Resour. Crop Evol.* **1997**, *44*, 185–195.
- (46) Muthusamy, S. K.; Lenka, S. K.; Katiyar, A.; Chinnusamy, V.; Singh, A. K.; Bansal, K. C. Genome-Wide Identification and Analysis of Biotic and Abiotic Stress Regulation of C<sub>4</sub> Photosynthetic Pathway Genes in Rice. *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2018**, DOI: 10.1007/s12010-018-2809-0.
- (47) Kellogg, E. A. C<sub>4</sub> photosynthesis. *Curr. Biol.* **2013**, *23*, R594-599.
- (48) Teese, P. Intraspecific variation for CO<sub>2</sub> compensation point and differential growth among variants in a C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> intermediate plant. *Oecologia* **1995**, *102*, 371–376.
- (49) Vrije, T. de; Haas, G. G. de; Tan, G. B.; Keijsers, E.R.P.; Claassen, P.A.M. Pretreatment of *Miscanthus* for hydrogen production by Thermotoga elfii. *Int. J. Hydrog. Energy* **2002**, *27*, 1381–1390.
- (50) Kjeldsen, J. B.; Joergensen, U.; Kristensen, E. F. Thatching: use of *Miscanthus*. *DJF Rapport. Markbrug (Denmark)* **1999**.
- (51) Wagenaar, B. M.; van den Heuvel, E. Co-combustion of *Miscanthus* in a pulverised coal combustor: Experiments in a droptube furnace. *Biomass Bioenergy* **1997**, *12*, 185–197.
- (52) Khelfa, A.; Sharypov, V.; Finqueneisel, G.; Weber, J. V. Catalytic pyrolysis and gasification of *Miscanthus Giganteus*: Haematite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) a versatile catalyst. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2009**, *84*, 84–88.
- (53) Velasquez, J. A.; Ferrando, F.; Farriol, X.; Salvado, J. Binderless fiberboard from steam exploded *Miscanthus sinensis*. *Wood Sci. Technol.* **2003**, *37*, 269–278.
- (54) Vega, A.; Bao, M.; Lamas, J. Application of factorial design to the modelling of organosolv delignification of *Miscanthus sinensis* (elephant grass) with phenol and dilute acid solutions. *Bioresour. Technol.* **1997**, *61*, 1–7.
- (55) Barba, C.; Montané, D.; Rinaudo, M.; Farriol, X. Synthesis and characterization of carboxymethylcelluloses (CMC) from non-wood fibers I. Accessibility of cellulose fibers and CMC synthesis. *Cellulose* **2002**, *9*, 319–326.

- (56) Clifton-Brown, J. C.; Long, S. P.; Jørgensen, U. Miscanthus productivity. *Miscanthus: for energy and fibre*; **2001**; 46–67.
- (57) Emmerling, C.; Pude, R. Introducing Miscanthus to the greening measures of the EU Common Agricultural Policy. *GCB Bioenergy* **2017**, *9*, 274–279.
- (58) Kraska, T.; Kleinschmidt, B.; Weinand, J.; Pude, R. Cascading use of Miscanthus as growing substrate in soilless cultivation of vegetables (tomatoes, cucumbers) and subsequent direct combustion. *Sci. Hort.* **2018**, *235*, 205–213.
- (59) El Hage, R.; Brosse, N.; Chrusciel, L.; Sanchez, C.; Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. Characterization of milled wood lignin and ethanol organosolv lignin from miscanthus. *Polym. Degrad. Stab.* **2009**, *94*, 1632–1638.
- (60) Argyropoulos, D. S.; Menachem, S. B. Lignin. *Biotechnology in the Pulp and Paper Industry*; Springer, **1997**; 127–158.
- (61) Wang, K.; Bauer, S.; Sun, R.-c. Structural transformation of Miscanthus x giganteus lignin fractionated under mild formosolv, basic organosolv, and cellulolytic enzyme conditions. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 144–152.
- (62) Adler, E. Lignin chemistry-Past, present and future. *Wood Sci. Technol.* **1977**, *11*, 169–218.
- (63) Lin, S. Y.; Dence, C. W., *Methods in lignin chemistry*; Springer series in wood science; Springer: Berlin, **1992**.
- (64) Poletto, M., *Lignin - Trends and Applications*; InTech, **2018**.
- (65) Harkin, J. M.; Obst, J. R. Lignification in trees: indication of exclusive peroxidase participation. *Science (New York, N.Y.)* **1973**, *180*, 296–298.
- (66) Y., N.; T., H. A new synthesis of coniferyl aldehyde and alcohol. *Wood Res.* **1976**.
- (67) Nakamura, T. Purification and physico-chemical properties of laccase. *Biochim. Biophys. Acta* **1958**, *30*, 44–52.
- (68) Nakamura, T. On the mechanism of the reaction of the reduced laccase with oxygen. *Biochim. Biophys. Acta* **1960**, *42*, 499–505.
- (69) Dean, J. F.D.; Eriksson, K.-E. L. Laccase and the Deposition of Lignin in Vascular Plants. *Holzforschung* **1994**, *48*, 21–33.
- (70) Munk, L.; Sitarz, A. K.; Kalyani, D. C.; Mikkelsen, J. D.; Meyer, A. S. Can laccases catalyze bond cleavage in lignin? *Biotechnol. Adv.* **2015**, *33*, 13–24.
- (71) Cheng, K.; Sorek, H.; Zimmermann, H.; Wemmer, D. E.; Pauly, M. Solution-state 2D NMR spectroscopy of plant cell walls enabled by a dimethylsulfoxide-d<sub>6</sub>/1-ethyl-3-methylimidazolium acetate solvent. *Anal. Chem.* **2013**, *85*, 3213–3221.
- (72) Villaverde, J. J.; Li, J.; Ek, M.; Ligeró, P.; Vega, A. d. Native lignin structure of Miscanthus x giganteus and its changes during acetic and formic acid fractionation. *J. Agric. Food Chem.* **2009**, *57*, 6262–6270.
- (73) Argyropoulos, D. S.; Jurasek, L.; Kristofova, L.; Xia, Z.; Sun, Y.; Palus, E. Abundance and reactivity of dibenzodioxocins in softwood lignin. *J. Agric. Food Chem.* **2002**, *50*, 658–666.
- (74) Froass, P. M.; Ragauskas, A. J.; Jiang, J.-e. Nuclear Magnetic Resonance Studies. 4. Analysis of Residual Lignin after Kraft Pulping. *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 3388–3394.
- (75) Ede, R. M.; Kilpeläinen, I. Homo- and hetero-nuclear 2D NMR techniques: Unambiguous structural probes for non-cyclic benzyl aryl ethers in soluble lignin samples. *Res. Chem. Intermed.* **1995**, *21*, 313–328.
- (76) Sarkanen, S.; Teller, D. C.; Hall, J.; McCarthy, J. L. Lignin. 18. Associative effects among organosolv lignin components. *Macromolecules* **1981**, *14*, 426–434.
- (77) Sakakibara, A. A structural model of softwood lignin. *Wood Sci. Technol.* **1980**, *14*, 89–100.

- (78) Wang, S.; Dai, G.; Yang, H.; Luo, Z. Lignocellulosic biomass pyrolysis mechanism: A state-of-the-art review. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2017**, *62*, 33–86.
- (79) Li, Z.; Zhao, C.; Zha, Y.; Wan, C.; Si, S.; Liu, F.; Zhang, R.; Li, F.; Yu, B.; Yi, Z. *et al.* The minor wall-networks between monolignols and interlinked-phenolics predominantly affect biomass enzymatic digestibility in *Miscanthus*. *PloS one* **2014**, *9*, e105115.
- (80) Eaton, A. K. Improvement in the manufacture of paper-pulp from straw. US-Patent Nr: US RE4203 E.
- (81) Eaton, A. K. Improvement in the manufacture of paper-pulp. US-Patent Nr: US 119224 A
- (82) Gierer, J. Chemical aspects of kraft pulping. *Wood Sci. Technol.* **1980**, *14*, 241–266.
- (83) Johansson, A.; Aaltonen, O.; Ylinen, P. Organosolv pulping — methods and pulp properties. *Biomass* **1987**, *13*, 45–65.
- (84) Kamoga, O. L. M.; Byaruhanga, J. K.; Kirabira, J. B. A Review on Pulp Manufacture from Non Wood Plant Materials. *IJCEA* **2013**, 144–148.
- (85) Azadi, P.; Inderwildi, O. R.; Farnood, R.; King, D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2013**, *21*, 506–523.
- (86) Fredheim, G. E.; Braaten, S. M.; Christensen, B. E. Molecular weight determination of lignosulfonates by size-exclusion chromatography and multi-angle laser light scattering. *J. Chrom. A* **2002**, *942*, 191–199.
- (87) Braaten, S. M.; Christensen, B. E.; Fredheim, G. E. Comparison of Molecular Weight and Molecular Weight Distributions of Softwood and Hardwood Lignosulfonates. *J. Wood Chem. Technol.* **2003**, *23*, 197–215.
- (88) Patt, R.; Kordsachia, O.; Süttinger, R. Pulp. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*; Wiley: Chichester, **2010**.
- (89) Saake, B.; Lehnen, R. Lignin. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*; Wiley: Chichester, **2010**.
- (90) Zakzeski, J.; Bruijninx, P. C. A.; Jongerius, A. L.; Weckhuysen, B. M. The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 3552–3599.
- (91) Sarkanen, K.V. Chemistry of solvent pulping. *Pulping Conference* **1990**, 651–655.
- (92) Baskar, C.; Baskar, S.; Dhillon, R. S. *Biomass Conversion: The Interface of Biotechnology, Chemistry and Materials Science*; Springer Berlin Heidelberg: Berlin Heidelberg, **2012**, 342–346.
- (93) Bajpai, P. Recent Developments in Cleaner Production. *Environmentally-friendly production of pulp*, **2010**, 264–344.
- (94) Lu, Y.; Lu, Y.-C.; Hu, H.-Q.; Xie, F.-J.; Wei, X.-Y.; Fan, X. Structural Characterization of Lignin and Its Degradation Products with Spectroscopic Methods. *J. Spectrosc.* **2017**, *2017*, 1–15.
- (95) Yasuda, S.; Terashima, N.; Ito, T. Chemical structures of sulfuric acid lignin. IV. Reaction of arylglycerol-beta-aryl ether with seventy-two percent sulfuric acid. *Mokuzai Gakkaishi= Journal of the Japan Wood Research Society* **1981**, 879–884.
- (96) Yasuda, S.; Terashima, N. Chemical structure of sulfuric acid lignin. V. Reaction of three arylglycerol-beta-aryl ethers [ $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ -13C] with seventy-two percent sulfuric acid. *Mokuzai Gakkaishi* **1982**, *28*, 383–387.
- (97) Yasuda, S.; Ota, K. Chemical structures of sulfuric acid lignin. *Holzforschung* **1987**, *41*, 59–65.
- (98) Yasuda, S.; Fukushima, K.; Kakehi, A. Formation and chemical structures of acid-soluble lignin I: Sulfuric acid treatment time and acid-soluble lignin content of hardwood. *J Wood Sci* **2001**, *47*, 69–72.

- (99) Perlack, R. D.; Wright, L. L.; Turhollow, A. F.; Graham, R. L.; Stokes, B. J.; Erbach, D. C. *Biomass as feedstock for a bioenergy and bioproducts industry: the technical feasibility of a billion-ton annual supply*, **2005**.
- (100) Winjobi, O.; Tavakoli, H.; Klemetsrud, B.; Handler, R.; Marker, T.; Roberts, M.; Shonnard, D. Carbon Footprint Analysis of Gasoline and Diesel from Forest Residues and Algae using Integrated Hydropyrolysis and Hydroconversion Plus Fischer–Tropsch (IH<sup>2</sup> Plus cool GTL). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 10766–10777.
- (101) Mukarakate, C.; McBrayer, J. D.; Evans, T. J.; Budhi, S.; Robichaud, D. J.; Iisa, K.; Dam, J. ten; Watson, M. J.; Baldwin, R. M.; Nimlos, M. R. Catalytic fast pyrolysis of biomass: The reactions of water and aromatic intermediates produces phenols. *Green Chem.* **2015**, *17*, 4217–4227.
- (102) Naseem, A.; Tabasum, S.; Zia, K. M.; Zuber, M.; Ali, M.; Noreen, A. Lignin-derivatives based polymers, blends and composites: A review. *Int. J. Biol. Macromol.* **2016**, *93*, 296–313.
- (103) Yang, S.; Zhang, Y.; Yuan, T.-Q.; Sun, R.-c. Lignin-phenol-formaldehyde resin adhesives prepared with biorefinery technical lignins. *J. Appl. Polym. Sci.* **2015**, *132*, n/a-n/a.
- (104) Kai, D.; Zhang, K.; Jiang, L.; Wong, H. Z.; Li, Z.; Zhang, Z.; Loh, X. J. Sustainable and Antioxidant Lignin–Polyester Copolymers and Nanofibers for Potential Healthcare Applications. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 6016–6025.
- (105) Li, H.; Sun, J.-T.; Wang, C.; Liu, S.; Du Yuan; Zhou, X.; Tan, J.; Stubbs, L.; He, C. High Modulus, Strength, and Toughness Polyurethane Elastomer Based on Unmodified Lignin. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2017**, *5*, 7942–7949.
- (106) Ramezani, N.; Jeng, R.; Sain, M. Production of value-added chemicals from wheat straw lignin by bio-refinery process. *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **2018**, *167*, 12034.
- (107) Baker, D. A.; Gallego, N. C.; Baker, F. S. On the characterization and spinning of an organic-purified lignin toward the manufacture of low-cost carbon fiber. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *124*, 227–234.
- (108) Frank, E.; Steudle, L. M.; Ingildeev, D.; Spörl, J. M.; Buchmeiser, M. R. Carbonfasern: Präkursor-Systeme, Verarbeitung, Struktur und Eigenschaften. *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 5364–5403.
- (109) Polat, Y.; Stojanovska, E.; Negawo, T. A.; Doner, E.; Kilic, A. Lignin as an Additive for Advanced Composites. *Green Biocomposites*; Springer, **2017**; 71–89.
- (110) Sun, Z.; Fridrich, B.; Santi, A. de; Elangovan, S.; Barta, K. Bright Side of Lignin Depolymerization: Toward New Platform Chemicals. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 614–678.
- (111) Luo, H.; Abu-Omar, M. M. Chemicals From Lignin. *Encyclopedia of Sustainable Technologies*; Elsevier, **2017**; 573–585.
- (112) Hu, J.; Zhang, Q.; Lee, D.-J. Kraft lignin biorefinery: A perspective. *Bioresour. Technol.* **2018**, *247*, 1181–1183.
- (113) El Hage, R.; Perrin, D.; Brosse, N. Effect of the pre-treatment severity on the antioxidant properties of ethanol organosolv *Miscanthus x giganteus* lignin. *Nat. Resour.* **2012**, *3*, 29.
- (114) El Hage, R.; Brosse, N.; Sannigrahi, P.; Ragauskas, A. Effects of process severity on the chemical structure of *Miscanthus* ethanol organosolv lignin. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 997–1003.
- (115) Chan, J. M. W.; Bauer, S.; Sorek, H.; Sreekumar, S.; Wang, K.; Toste, F. D. Studies on the vanadium-catalyzed nonoxidative depolymerization of *Miscanthus giganteus*-derived lignin. *ACS Catal.* **2013**, *3*, 1369–1377.
- (116) Luo, H.; Klein, I. M.; Jiang, Y.; Zhu, H.; Liu, B.; Kenttämä, H. I.; Abu-Omar, M. M. Total Utilization of *Miscanthus* Biomass, Lignin and Carbohydrates, Using Earth Abundant Nickel Catalyst. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 2316–2322.



- (117) Vanderghem, C.; Richel, A.; Jacquet, N.; Blecker, C.; Paquot, M. Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico-chemical properties of *Miscanthus x giganteus* lignins. *Polym. Degrad. Stab.* **2011**, *96*, 1761–1770.
- (118) Timilsena, Y. P.; Abeywickrama, C. J.; Rakshit, S. K.; Brosse, N. Effect of different pretreatments on delignification pattern and enzymatic hydrolysability of miscanthus, oil palm biomass and typha grass. *Bioresour. Technol.* **2013**, *135*, 82–88.
- (119) Groenewold, G. S.; Johnson, K. M.; Fox, S. C.; Rae, C.; Zarzana, C. A.; Kersten, B. R.; Rowe, S. M.; Westover, T. L.; Gresham, G. L.; Emerson, R. M. Pyrolysis Two-Dimensional GC-MS of *Miscanthus* Biomass: Quantitative Measurement using an Internal Standard Method. *Energy Fuels* **2017**, *31*(2), 1620-1630.
- (120) van der Weijde, T.; Kiesel, A.; Iqbal, Y.; Muylle, H.; Dolstra, O.; Visser, R. G. F.; Lewandowski, I.; Trindade, L. M. Evaluation of *Miscanthus sinensis* biomass quality as feedstock for conversion into different bioenergy products. *GCB Bioenergy* **2016**, *9* (1), 176-190.
- (121) da Costa, R. M. F.; Lee, S. J.; Allison, G. G.; Hazen, S. P.; Winters, A.; Bosch, M. Genotype, development and tissue-derived variation of cell-wall properties in the lignocellulosic energy crop *Miscanthus*. *Ann. Bot.* **2014**, *114*, 1265–1277.
- (122) Iqbal, Y.; Lewandowski, I. Inter-annual variation in biomass combustion quality traits over five years in fifteen *Miscanthus* genotypes in south Germany. *Fuel Process. Technol.* **2014**, *121*, 47–55.
- (123) Baker, P. W.; Winters, A.; Hale, M. D. C. Biodegradation of Different Genotypes of *Miscanthus* by Wood Rot Fungi. *BioResources* **2016**, *11*, 4379–4391.
- (124) Sonnenberg, A. M.; Baars, J. J. P.; Visser, M. H.M.; Lavrijssen, B.; Hendrickx, P. M. *Evaluation of shiitake strains (Lentinula edodes) on selective lignin degradation in Miscanthus x giganteus*, **2016**.
- (125) DIN, E. N. 14774-1, "Feste Biobrennstoffe-Bestimmung des Wassergehaltes - Ofentrocknung - Teil 1: Gesamtgehalt an Wasser". *Deutsches Institut Für Normung* **2010**.
- (126) DIN, E. N. 14918, "Feste Biobrennstoffe-Bestimmung des Heizwertes,". *Deutsches Institut Für Normung* **2010**.
- (127) DIN, E. N. I. 18122, "Feste Biobrennstoffe-Bestimmung des Aschegehaltes". *Deutsches Institut Für Normung* **2015**.
- (128) Obama, P.; Ricochon, G.; Muniglia, L.; Brosse, N. Combination of enzymatic hydrolysis and ethanol organosolv pretreatments: Effect on lignin structures, delignification yields and cellulose-to-glucose conversion. *Bioresour. Technol.* **2012**, *112*, 156–163.
- (129) Grisel, R. J.H.; van der Waal, J. C.; Jong, E. de; Huijgen, W. J.J. Acid catalysed alcoholysis of wheat straw: Towards second generation furan-derivatives. *Catalysis Today* **2014**, *223*, 3–10.
- (130) Toledano, A.; Serrano, L.; Labidi, J. Improving base catalyzed lignin depolymerization by avoiding lignin repolymerization. *Fuel* **2014**, *116*, 617–624.
- (131) Toledano, A.; Alegría, I.; Labidi, J. Biorefining of olive tree (*Olea europea*) pruning. *Biomass Bioenergy* **2013**, *59*, 503–511.
- (132) Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Crocker, D. Determination of structural carbohydrates and lignin in biomass. *Laboratory analytical procedure* **2008**, 1617.
- (133) Sluiter, A.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. Determination of extractives in biomass (NREL/TP-510-42619). *National Renewable Energy Laboratory, Golden* **2008**.
- (134) Sluiter, A.; Hames, B.; Hyman, D.; Payne, C.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D.; Wolfe, J. Determination of total solids in biomass and total dissolved solids

in liquid process samples. *National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO, NREL Technical Report No. NREL/TP-510-42621* **2008**, 1–6.

(135) Sluiter, A.; Hames, B.; Ruiz, R.; Scarlata, C.; Sluiter, J.; Templeton, D. Determination of ash in biomass (NREL/TP-510-42622). *National Renewable Energy Laboratory, Golden* **2005**.

(136) Christian, D. G.; Riche, A. B.; Yates, N. E. Growth, yield and mineral content of *Miscanthus×giganteus* grown as a biofuel for 14 successive harvests. *Ind. Crops Prod.* **2008**, *28*, 320–327.

(137) Iqbal, Y.; Kiesel, A.; Wagner, M.; Nunn, C.; Kalinina, O.; Hastings, A. F. S. J.; Clifton-Brown, J. C.; Lewandowski, I. Harvest Time Optimization for Combustion Quality of Different *Miscanthus* Genotypes across Europe. *Front. Plant Sci.* **2017**, *8*, 727.

(138) Cortés, A. M.; Bridgwater, A. V. Kinetic study of the pyrolysis of miscanthus and its acid hydrolysis residue by thermogravimetric analysis. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *138*, 184–193.

(139) Brachi, P.; Chirone, R.; Miccio, M.; Ruoppolo, G. Fluidized Bed Torrefaction of Commercial Wood Pellets: Process Performance and Solid Product Quality. *Energy Fuels* **2018**, DOI: 10.1021/acs.energyfuels.8b01519.

(140) Wahid, R.; Nielsen, S. F.; Hernandez, V. M.; Ward, A. J.; Gislum, R.; Jørgensen, U.; Møller, H. B. Methane production potential from *Miscanthus* sp: Effect of harvesting time, genotypes and plant fractions. *Biosyst. Eng.* **2015**, *133*, 71–80.

(141) Scagline-Mellor, S.; Griggs, T.; Skousen, J.; Wolfrum, E.; Holásková, I. Switchgrass and Giant *Miscanthus* Biomass and Theoretical Ethanol Production from Reclaimed Mine Lands. *Bioenerg. Res.* **2018**, *11*, 562–573.

(142) Hafez, I.; Hassan, E. B. Rapid liquefaction of giant miscanthus feedstock in ethanol–water system for production of biofuels. *Energy Conv. Manag.* **2015**, *91*, 219–224.

(143) Sørensen, A.; Teller, P. J.; Hilstrøm, T.; Ahring, B. K. Hydrolysis of *Miscanthus* for bioethanol production using dilute acid presoaking combined with wet explosion pre-treatment and enzymatic treatment. *Bioresour. Technol.* **2008**, *99*, 6602–6607.

(144) Cha, Y.-L.; An, G. H.; Yang, J.; Moon, Y.-H.; Yu, G.-D.; Ahn, J.-W. Bioethanol production from *Miscanthus* using thermotolerant *Saccharomyces cerevisiae* mbc 2 isolated from the respiration-deficient mutants. *Renew. Energ.* **2015**, *80*, 259–265.

(145) Xu, J.-D.; Li, M.-F.; Sun, R.-c. Successive Fractionations of Hemicelluloses and Lignin from Sorghum Stem by Sodium Hydroxide Aqueous Solutions with Increased Concentrations. *BioResources* **2018**, *13*, 2356–2373.

(146) Kubota, A. M.; Kalnins, R.; Overton, T. W. A biorefinery approach for fractionation of *Miscanthus* lignocellulose using subcritical water extraction and a modified organosolv process. *Biomass Bioenergy* **2018**, *111*, 52–59.

(147) Yang, H.; Yan, R.; Chen, H.; Lee, D. H.; Zheng, C. Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel* **2007**, *86*, 1781–1788.

(148) Schorr, D.; Diouf, P. N.; Stevanovic, T. Evaluation of industrial lignins for biocomposites production. *Ind. Crops Prod.* **2014**, *52*, 65–73.

(149) Zhang, W.; Tian, G.; Polle, A.; Janz, D.; Euring, D.; Yue, X.; Zhao, H.; Fei, B.; Jiang, Z. Comparative characterization of ethanol organosolv lignin polymer from bamboo green, timber and yellow. *Wood Sci. Technol.* **2018**, *52*, 1331–1341.

(150) Fenner, R. A.; Lephardt, J. O. Examination of the thermal decomposition of kraft pine lignin by Fourier transform infrared evolved gas analysis. *J. Agric. Food Chem.* **1981**, *29*, 846–849.

(151) Norambuena, M.; Vidal, C.; Carrasco, L.; Contreras, D.; Mendonça, R. T. Alkaline-catalyzed Modification of Organosolv Lignin: Optimization of Experimental Conditions. *NWBC 2015* **2015**, 389.

- (152) Vanholme, R.; Demedts, B.; Morreel, K.; Ralph, J.; Boerjan, W. Lignin biosynthesis and structure. *Plant Physiol.* **2010**, *153*, 895–905.
- (153) Bauer, S.; Sorek, H.; Mitchell, V. D.; Ibáñez, A. B.; Wemmer, D. E. Characterization of *Miscanthus giganteus* lignin isolated by ethanol organosolv process under reflux condition. *J. Agric. Food Chem.* **2012**, *60*, 8203–8212.
- (154) Oliveira, L.; Evtuguin, D. V.; Cordeiro, N.; Silvestre, A. J. D.; Silva, A. M. S.; Torres, I. C. Structural characterization of lignin from leaf sheaths of "dwarf cavendish" banana plant. *J. Agric. Food Chem.* **2006**, *54*, 2598–2605.
- (155) Hodgson, E. M.; Nowakowski, D. J.; Shield, I.; Riche, A.; Bridgwater, A. V.; Clifton-Brown, J. C.; Donnison, I. S. Variation in *Miscanthus* chemical composition and implications for conversion by pyrolysis and thermo-chemical bio-refining for fuels and chemicals. *Bioresour. Technol.* **2011**, *102*, 3411–3418.
- (156) Ohra-aho, T.; Linnekoski, J. Catalytic pyrolysis of lignin by using analytical pyrolysis-GC-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *113*, 186–192.
- (157) Wang, S.; Ru, B.; Lin, H.; Sun, W.; Luo, Z. Pyrolysis behaviors of four lignin polymers isolated from the same pine wood. *Bioresour. Technol.* **2015**, *182*, 120–127.
- (158) Brandt, A.; Chen, L.; van Dongen, B. E.; Welton, T.; Hallett, J. P. Structural changes in lignins isolated using an acidic ionic liquid water mixture. *Green Chem.* **2015**, *17*, 5019–5034.
- (159) Sette, M.; Lange, H.; Crestini, C. Quantitative HSQC Analyses of Lignin: A Practical Comparison. *Comput. Struct. Biotechnol. J.* **2013**, *6*, e201303016.
- (160) Meng, X.; Parikh, A.; Seemala, B.; Kumar, R.; Pu, Y.; Christopher, P.; Wyman, C. E.; Cai, C. M.; Ragauskas, A. J. Chemical Transformations of Poplar Lignin during Cosolvent Enhanced Lignocellulosic Fractionation Process. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6*, 8711–8718.
- (161) Gschwend, F. J. V.; Malaret, F.; Shinde, S.; Brandt-Talbot, A.; Hallett, J. P. Rapid pretreatment of *Miscanthus* using the low-cost ionic liquid triethylammonium hydrogen sulfate at elevated temperatures. *Green Chem.* **2018**, *20*, 3486–3498.
- (162) Du, X.; Pérez-Boada, M.; Fernández, C.; Rencoret, J.; del Río, J. C.; Jiménez-Barbero, J.; Li, J.; Gutiérrez, A.; Martínez, A. T. Analysis of lignin-carbohydrate and lignin-lignin linkages after hydrolase treatment of xylan-lignin, glucomannan-lignin and glucan-lignin complexes from spruce wood. *Planta* **2014**, *239*, 1079–1090.

## 7 Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denjenigen bedanken, die mich während meiner Promotion und der Anfertigung dieser Dissertation unterstützt haben.

Zuerst gebührt mein Dank Frau Prof. Dr. Margit Schulze und Herrn Prof. Dr. Ralf Pude, die mich in den vergangenen fünf Jahren sehr kompetent betreut haben. Bei beiden fand ich jederzeit hilfreiche Anregungen und konstruktive Kritik.

Für die Übernahme des Korreferats möchte ich mich bei Frau Prof. PD Dr. Judith Kreyenschmidt bedanken.

Darüber hinaus danke ich den Herren Dr. Thorsten Kraska, Georg Völkerling, Frederik Thiemann und Felix Winzer für ihre Unterstützung am CKA.

Bei meinen Kolleginnen und Kollegen an der Hochschule Bonn-Rhein-Sieg möchte ich mich für ihre kollegiale Hilfe, auch in Bezug auf Fragen mein Promotionsthema betreffend bedanken.

Frau Prof. Dr. Birgit Kamm sowie den Mitarbeitern von Biopos danke ich für die durchgeführten NREL-Analysen.

Herrn Prof. Dr. Thomas Mang danke ich dafür, dass ich in seinem Arbeitskreis TGA-Messungen durchführen durfte, sowie Herrn Alexander Eckert, der mich dabei eingewiesen und unterstützt hat.

Ebenfalls bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Bernd Diehl und Dr. Yulia Monakhova bei Spectral Service, wo die NMR-Messungen durchgeführt wurden.

Dem Graduierteninstitut und insbesondere Frau Dr. Rita Cornely und Herrn Prof. Dr. Rainer Herpers danke ich für das Stipendium des Graduierteninstituts, welches mir drei Jahre lang finanzielle Sicherheit gegeben hat.

Meinen Freunden und meiner Familie danke ich sowohl für ihre Unterstützung als auch für die nötige Ablenkung in schwierigen Phasen.